



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

CAREN SOUZA DE ALMEIDA VALE

ESTUDO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DE MISTURAS
DE CASCAS DE ARROZ E CARVÃO BRASILEIRO

RIO DE JANEIRO

2016

Caren Souza de Almeida Vale

ESTUDO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DE MISTURAS
DE CASCAS DE ARROZ E CARVÃO BRASILEIRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Prof. Dr. Jo Dweck, D. Eng.

Profa. Dra. Margarida Lourenço Castelló, D. Sc.

Rio de Janeiro

2016

Vale, Caren Souza de Almeida.

Estudo do Potencial Energético de Misturas de Cascas de Arroz e Carvão Brasileiro / Caren Souza de Almeida Vale – 2016.

122 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) —

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores: Prof. Dr. Jo Dweck

Profa. Dra. Margarida Lourenço Castelló

1. Casca de arroz. 2. Carvão brasileiro. 3. Combustão mista. 4. Poder calorífico. 5. Análise térmica. I. Dweck, Jo (Orient.); Castelló, Margarida Lourenço (Coorient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Estudo do Potencial Energético de Misturas de Cascas de Arroz e Carvão Brasileiro.

“Mas, em todas estas coisas somos mais que vencedores, por meio daquele que nos amou. Pois estou convencido de que nem morte nem vida, nem anjos nem demônios, nem o presente nem o futuro, nem quaisquer poderes, nem altura nem profundidade, nem qualquer outra coisa na criação será capaz de nos separar do amor de Deus que está em Cristo Jesus, nosso Senhor.”

Romanos 8:37-39

AGRADECIMENTOS

Sem dúvidas, antes de tudo, dedico não apenas este trabalho como também minha vida ao autor da minha fé: Jesus Cristo. Sou grata a Ele pelo seu grande amor por mim, pelo sustento em todas as circunstâncias, pelas palavras de vida e sabedoria que encontrei ao buscá-Lo. Glorifico a Deus por nunca ter me desamparado, por estar tão presente em minha vida e por suprir todas as minhas necessidades mesmo sem eu merecer.

Agradeço muitíssimo aos meus pais, Carlos Ricardo de Almeida Vale e Sheila Maria de Souza Vale, amores da minha vida, que sempre foram tão presentes e amáveis. Vocês foram e são os meus maiores incentivadores, a razão para eu chegasse até aqui. Obrigada por todo apoio e dedicação em minha educação e criação. Tenham certeza de que qualquer dificuldade que eu tenha encontrado se tornou pequena diante da força do amor verdadeiro que vocês têm por mim. Eu os amo muito.

À minha querida irmã, Kathlen Souza de Almeida Vale, por sua essencial amizade em minha vida. Agradeço pela sua companhia em todos os momentos e por entender minha ausência ao longo da execução deste trabalho. Eu a amo muito. Conte sempre comigo.

Ao meu amado esposo, Isaque Regis Ouverney. Eu te amo. Você tem sido muito mais do que eu sonhei. Sei que posso contar com você em qualquer situação, meu companheiro e fiel amigo. Obrigada pela sua dedicação em me fazer feliz todos os dias.

Às minhas lindas amigas que fizeram parte de toda trajetória acadêmica: Mayara Paes Leme Washington e Bruna Oliveira. Obrigada por serem tão especiais e por trazerem tanta alegria e boas recordações ao longo desses oito anos de amizade. Amo vocês.

Aos meus incríveis orientadores e amigos Prof. Jo Dweck e Profa. Margarida Lourenço Castelló por acreditarem em nosso trabalho e, sobretudo, em mim. Obrigada por me mostrarem o caminho da excelência, por fazerem parte da minha vida desta forma tão especial e, principalmente, por serem exemplos de educadores motivados pela paixão ao que fazem. Vocês me inspiram.

Agradeço ao meu companheiro de laboratório, Prof. Marcelo Mendes Viana, por sua paciência no ensino e por contribuir para meu crescimento profissional. Em especial, agradeço à maravilhosa e fiel escudeira Maria Teresa Scalzer de Paula por sua participação fundamental para a realização deste trabalho e por toda alegria que trouxe aos meus dias de estudo. Muito obrigada!

RESUMO

VALE, Caren Souza de Almeida. **Estudo do potencial energético de misturas de cascas de arroz e carvão brasileiro**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Não obstante seu impacto ambiental adverso, o carvão exerce papel fundamental como fonte de energia não renovável. Isto se deve à ampla disponibilidade de reservas geograficamente favoráveis e ao avanço tecnológico de rotas limpas. No entanto, a crescente demanda por energia elétrica, aliada à conscientização ambiental, tem motivado novos estudos que possibilitem o aproveitamento de fontes renováveis e proponham novas aplicações para resíduos abundantes. Neste contexto, misturas adequadas entre as cascas de arroz e o carvão foram consideradas promissoras como combustível complementar para a geração de energia. O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial energético de misturas de carvão brasileiro e cascas de arroz residuárias de uma indústria de beneficiamento de arroz. Outrossim, propôs-se um novo método de estimativa do poder calorífico superior (PCS), por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Três diferentes proporções mássicas entre carvão e dois tipos de casca de arroz (polido e parboilizado) foram testadas a fim de avaliar os efeitos térmicos simultâneos ao longo da combustão. Constatou-se que tanto a combustão do carvão e quanto a das cascas de arroz ocorre em multiestágios. As cascas de arroz polido e parboilizado apresentaram diferenças em seu comportamento térmico. O tipo parboilizado revelou maior reprodutibilidade e teores de umidade pouco variantes, o que possivelmente se deve às diferenças entre as etapas de beneficiamento de cada tipo de casca. As misturas de cascas de arroz e carvão também apresentaram combustão em multiestágios devido às distintas classes de orgânicos que os compõem. Diversos motivos, justificados no presente estudo, contribuíram para que a energia liberada na combustão dos orgânicos não fosse integralmente medida por DSC. Por isso, a fim de estimar mais corretamente os valores de PCS a partir dos dados obtidos por DSC, propôs-se um fator de conversão, o qual revelou-se função da concentração de cascas na mistura. Concluiu-se que a adição de cascas de arroz ao carvão contribui positivamente para o potencial energético da mistura, visto a diminuição significativa da temperatura inicial de combustão. Sendo assim, o uso de misturas de cascas de arroz e carvão promove não apenas o aumento da eficiência de combustão, como também a mitigação dos danos ambientais.

Palavras-chave: Casca de arroz. Carvão brasileiro. Combustão mista. Poder calorífico. Análise térmica.

ABSTRACT

VALE, Caren Souza de Almeida. **Estudo do potencial energético de misturas de cascas de arroz e carvão brasileiro**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Despite the adverse environmental impact, coal plays a fundamental role as non-renewable energy source. This is due to the wide availability of geographically favorable reserves and the technological progress of clean routes. However, the increasing energy demand, matched to environmental awareness, has motivated new researches for using renewable sources and proposing new waste applications. In this sense, suitable mixtures between the rice husks and coal have been promised as a supplementary fuel for power generation. The aim of this study was to evaluate the energy potential of mixtures consisting of Brazilian coal and rice husks leavings from a rice processing industry. Furthermore, a new method for gross calorific value (GCV) estimation was proposed by using differential scanning calorimetry (DSC). Three different compositions of coal and two types of rice husk (polished and parboiled) were tested to evaluate the simultaneous thermal effects during combustion. As results, both the coal and rice husk combustions occurred in multistage. Polished and parboiled rice husks showed differences in their thermal behavior. The parboiled type displayed a higher reproducibility besides moisture contents almost constants due to the differences between processing steps of each husk type. Mixtures of rice husks and coal also showed multistage combustions due to distinct organic components that compose them. Several reasons, justified in this study, contributed to the energy released in organics combustion not being totally measured by DSC. Therefore, in order to estimate more accurately GCV values by DSC method, a conversion factor was proposed. This conversion factor was a function of the rice husk concentration of the mixture. It was concluded that the rice husk addition contributes positively to the mixture energy potential due to the significant reduction of initial combustion temperature. Thus, the use of mixtures of rice husks and coal not only promotes the increase of combustion efficiency as well as the mitigation of environmental damage.

Keywords: Rice husk. Brazilian coal. Co-combustion. Calorific value. Thermal analysis.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 PANORAMA ENERGÉTICO BRASILEIRO	19
3.2 O CARVÃO DE CANDIOTA	23
3.2.1 Carvão e o mundo	23
3.2.2 Definição e classificação	24
3.2.3 Caracterização físico-química	25
3.2.4 Aplicação em geração térmica	27
3.2.5 Análise das cinzas	30
3.2.6 Impactos ambientais	31
3.3 A CASCA DE ARROZ	32
3.3.1 Breve histórico sobre a cultura do arroz	32
3.3.2 Processos de beneficiamento	32
3.3.3 Caracterização físico-química	36
3.3.4 Aplicação em geração térmica	40
3.3.5 Análise das cinzas	43
3.4 ANÁLISES TÉRMICAS	45
3.4.1 Princípios	45
3.4.2 Aplicações em biomassa	47
3.4.3 Estabilidade termo-oxidativa	48
3.5 PODER CALORÍFICO	49
3.5.1 Processo de combustão	49
3.5.2 Definição	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 MATERIAIS	56
4.2 MÉTODOS	58
4.2.1 Análise imediata	58
4.2.2 Análise elementar	60
4.2.3 Análise térmica	61

4.2.4 Determinações de poder calorífico superior	62
4.2.4.1 Por bomba calorimétrica	61
4.2.4.1 Por análise térmica	61
4.2.4.1 Por balanços materiais e de energia	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 ANÁLISES IMEDIATA E ELEMENTAR	66
5.1.1 Análise imediata	66
5.1.2 Análise elementar	70
5.2 ANÁLISE TÉRMICA	72
5.2.2 Carvão e cascas de arroz	76
5.2.2 Misturas de carvão e cascas de arroz	84
5.2.3 Estabilidade termo-oxidativa	97
5.3 DETERMINAÇÕES DE PODER CALORÍFICO SUPERIOR	105
5.3.1 Por bomba calorimétrica	105
5.3.2 Por análise térmica	107
5.3.3 Por balanços materiais e de energia	111
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	114
6.1 CONCLUSÕES	114
6.2 SUGESTÕES	115
REFERÊNCIAS	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 – Visão típica de parte da jazida de Candiota/RS	28
Fig. 2 – Diagrama de blocos simplificado do processo de beneficiamento do arroz polido.....	34
Fig. 3 – Diagrama de blocos simplificado do processo de beneficiamento do arroz parboilizado.....	35
Fig. 4 – Esquema simplificado do processo de geração de energia a partir da queima de casca de arroz.....	36
Fig. 5 – Fórmulas químicas estruturais dos principais constituintes da hemicelulose (Fonte: Figueiredo e Alves, 1989)	37
Fig. 6 – Fórmula química estrutural da glicose (Fonte: Figueiredo e Alves, 1989).....	37
Fig. 7 – Fórmulas químicas estruturais dos principais componentes da lignina (Fonte: Figueiredo e Alves, 1989).....	38
Fig. 8 – Processos de conversão termoquímica aplicados à casca de arroz (adaptado de ANEEL, 2005)	41
Fig. 9 – Estimativa da temperatura de onset em uma curva DSC	48
Fig. 10 – Fotografia das cascas de arroz polido (a), casca de arroz parboilizado (b) e carvão (c)	56
Fig. 11 – Analisador Elementar de CHN	57
Fig. 12 – Equipamento TG-DTA simultâneo modelo SDT 1322 Q600	57
Fig. 13 – Fotografia da bomba calorimétrica modelo IKA C 200	58
Fig. 14 – Componentes do reator utilizado na análise elementar.....	60
Fig. 15 – Esquema das etapas envolvidas na análise elementar.....	61
Fig. 16 – Curvas TG e DTG obtidas para o carvão por análise imediata.....	66
Fig. 17 – Curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz polido por análise imediata.....	67
Fig. 18 – Curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz parboilizado por análise imediata	68
Fig. 19 – Comparação das curvas TG relativas às amostras de RH (casca de arroz bruta), RHA grid (casca de arroz da grelha), RHA cyclone (casca de arroz do ciclone) e RHA bag (casca de arroz da manga) em base à massa inicial de cada uma.....	72
Fig. 20 – Comparação das curvas DTG relativas às amostras de RH (casca de arroz bruta), RHA grid (casca de arroz da grelha), RHA cyclone (casca de arroz do ciclone) e RHA bag (casca de arroz da manga)	73

Fig. 21 – Comparação das curvas TG das amostras RH (casca de arroz bruta), RHA grid (casca de arroz da grelha), RHA cyclone (casca de arroz do ciclone) e RHA bag (casca de arroz do filtro de manga) em base calcinada e referenciadas à massa inicial da casca de arroz.....	75
Fig. 22 – Curvas TG e DTG obtidas para o carvão por análise térmica em ar	76
Fig. 23 – Curvas DSC obtidas para o carvão por análise térmica em ar	78
Fig. 24 – Curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz polido por análise térmica em ar ..	79
Fig. 25 – Curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz parboilizado por análise térmica em ar.....	80
Fig. 26 – Curvas DSC obtidas para a casca de arroz polido por análise térmica em ar	82
Fig. 27 – Curvas DSC obtidas para a casca de arroz parboilizado por análise térmica em ar ..	83
Fig. 28 – Curvas TG e DTG obtidas para as misturas 10 m% (a) e 30 m% (b) de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar.....	85
Fig. 29 – Curvas TG e DTG obtidas para a mistura 50 m% de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar	86
Fig. 30 – Curvas TG e DTG obtidas para as misturas 10 m% (a) e 30 m% (b) de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar.....	87
Fig. 31 – Curvas TG e DTG obtidas para a mistura 50 m% de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar.....	88
Fig. 32 – Curvas DSC obtidas para a mistura 10 m% de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar.....	91
Fig. 33 – Curvas DSC obtidas para as misturas 30 m% (a) e 50 m% (b) de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar.....	92
Fig. 34 – Curvas DSC obtidas para a mistura 10 m% de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar	93
Fig. 35 – Curvas DSC obtidas para as misturas 30 m% (a) e 50 m% (b) de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar	94
Fig. 36 – Curvas de uma amostra de carvão mostrando atraso no registro de temperatura na curva DSC	96
Fig. 37 – Curvas DTG das amostras de carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa.....	98
Fig. 38 – Curvas DTG das amostras de casca de arroz polido (a) e parboilizado (b) para determinação da estabilidade termo-oxidativa.....	99

Fig. 39 – Curvas DTG das misturas 10 m% (a) e 30 m% (b) de casca de arroz polido e carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa	101
Fig. 40 – Curvas DTG da mistura 50 m% de casca de arroz polido e carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa	102
Fig. 41 – Curvas DTG das misturas 10 m% (a) e 30 m% (b) de casca de arroz parboilizado e carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa	103
Fig. 42 – Curvas DTG da mistura 50 m% de casca de arroz parboilizado e carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa.....	104
Fig. 43 – Gráfico de fator de conversão versus fração mássica de casca de arroz em carvão	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tab. 1 – Participação em %tep das principais fontes de energia Brasil e mundo (fonte: MME, 2015).....	20
Tab. 2 – Principais características encontradas na literatura para o carvão de Candiota/RS: análise elementar e poder calorífico (a) e análise imediata (b)	26
Tab. 3 – Valores encontrados na literatura para o teor de hemicelulose, celulose e lignina na casca de arroz	39
Tab. 4 – Valores encontrados na literatura para a análise elementar e poder calorífico (a) e a análise imediata (b) da casca de arroz	40
Tab. 5 – Resultados obtidos para o carvão a partir da análise imediata	66
Tab. 6 – Resultados obtidos para as cascas de arroz por análise imediata	68
Tab. 7 – Dados de análises imediatas em base à massa calcinada da casca de arroz polido ...	70
Tab. 8 – Resultados obtidos para o carvão e as cascas de arroz por análise elementar	71
Tab. 9 – Resumo das transformações observadas para o carvão por análise térmica em ar....	77
Tab. 10 – Resultados obtidos para o carvão por análise térmica em ar	77
Tab. 11 – Entalpias de transformação obtidas para o carvão por DSC em ar.....	78
Tab. 12 – Resumo das transformações observadas para as cascas de arroz por análise térmica em ar.....	81
Tab. 13 – Resultados obtidos para a casca de arroz polido ou parboilizado a partir da análise térmica.....	81
Tab. 14 – Resultados obtidos para as cascas de arroz polido e parboilizado por DSC em ar .	84
Tab. 15 – Resultados obtidos para as misturas de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar.....	89
Tab. 16 – Resultados obtidos para as misturas de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar.....	90
Tab. 17 – Resultados obtidos para as misturas de casca de arroz polido e carvão por DSC em ar.....	96
Tab. 18 – Resultados obtidos para as misturas de casca de arroz parboilizado e carvão por DSC em ar	97
Tab. 19 – “Tonset” estimadas graficamente para as amostras de carvão e casca de arroz por análise térmica em ar.....	100
Tab. 20 – “Tonset” estimadas graficamente para as misturas estudadas	104

Tab. 21 – Valores estimados para o PCS por bomba calorimétrica.....	105
Tab. 22 – Comparação dos valores de PCS medidos e estimados.....	106
Tab. 23 – Valores de PCS estimados por análise térmica.....	108
Tab. 24 – Valores obtidos para o fator de conversão (F).....	109
Tab. 25 – Valores de PCS calculados com base na Equação 14.....	111
Tab. 26 – Valores de PCS calculados com base nas Equações 15 e 16.....	112
Tab. 27 – Valores de PCS calculados com base na Equação 17.....	112

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABCM	Associação Brasileira de Ciências Mecânicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BEN	Balanco Energético Nacional
BIG	Banco de Informações de Geração
CCA	Cinza de Casca de Arroz
CGTEE	Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica
CN	Câmara Notícias
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRM	Companhia Riograndense de Mineração
DMA	Análise Dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise Termogravimétrica Derivada
GQ	Grau de Queima
MME	Ministério de Minas e Energia
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OIEE	Oferta Interna de Energia Elétrica
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PC	Poder Calorífico
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
RH	<i>Rice Husk</i>
RHA	<i>Rice Husk Ash</i>
ROM	<i>Run-of-mine</i>
RS	Rio Grande do Sul
tep	Tonelada Equivalente de Petróleo
TG	Análise Termogravimétrica
TMA	Análise Termomecânica
UTE	Usina Termoelétrica
F	Fator de Conversão

1 INTRODUÇÃO

O segmento brasileiro de energia elétrica enfrenta um ambiente de constantes desafios e carência de investimentos em novas tecnologias, equipamentos e instalações. A conscientização ambiental e a preocupação com a eficiência energética motivam o desenvolvimento de pesquisas científicas que buscam viabilizar a geração de energia de forma limpa e eficaz. Isto é, os estudos não estão concentrados apenas em benefícios econômicos, mas sim no resultado promissor do uso de fontes renováveis para a mitigação dos impactos ambientais inerentes à geração, transmissão e distribuição de energia (ANEEL, 2009).

Em concordância com Anselmo Filho e Badr (2004), as pesquisas por fontes de energia alternativas foram mundialmente intensificadas tendo em vista o aumento do consumo de energia elétrica a uma taxa superior ao índice de crescimento populacional. Isto é, o crescimento socioeconômico acelerado vivenciado pelo Brasil e pelos demais países em desenvolvimento evidencia a real necessidade da ampliação da capacidade de geração não somente para o uso industrial, como também doméstico.

Dados divulgados na Resenha Energética Brasileira (MME, 2015), levantados pelo Ministério de Minas e Energia, apontam que as fontes não renováveis – carvão, gás natural, petróleo, urânio e outras – em 2014 representaram 25,4% do total nacional de geração elétrica frente a 21,7% em 2013. Esse crescimento é justificado pela redução da oferta interna de hidroeletricidade e pelos investimentos nas usinas termoelétricas (UTES). Inclusive, o atual cenário do decréscimo do nível dos reservatórios minimiza a liderança hídrica na matriz elétrica brasileira e conferem às UTES relevância ainda maior.

Não obstante seu impacto ambiental adverso, o carvão exerce papel fundamental no mundo como matéria-prima para a geração de energia elétrica. Isto se deve à ampla disponibilidade de reservas geograficamente favoráveis e ao avanço tecnológico das rotas limpas (*clean coal technologies*). No entanto, o carvão brasileiro original de Candiota/RS, maior reserva brasileira, é constituído por aproximadamente 50% em massa (m%) de cinzas apresentando, portanto, baixa eficiência energética.

Por outro lado, o Brasil é mundialmente conhecido pelas inúmeras fontes renováveis que detém em sua biodiversidade. A casca de arroz, por exemplo, é subproduto do processo de beneficiamento do grão e se destaca devido ao seu potencial energético sustentável. Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2014), o país ocupa a nona posição na lista dos maiores produtores mundiais de arroz. Na safra 2012/2013, o país colheu 11,92 milhões de toneladas do cereal. Do grão, cerca de 20 m% refere-se à casca, o que gera mais de

2 milhões de toneladas de resíduos. Tais resíduos, caso não descartados adequadamente, tornam-se responsáveis pelo agravamento dos problemas ambientais devido à lenta degradação (cerca de cinco anos) e à quantidade de gás metano liberada nesse processo (ROVERE, 2003; SAHA e COTTA, 2008; SOUZA, 2012).

O interesse na redução das emissões globais de gás carbônico (CO₂) impulsiona o uso da casca de arroz como fonte de matéria-prima para a geração de energia. Uma vez que a casca de arroz é queimada, CO₂ é liberado na atmosfera, sendo absorvido pelas culturas de arroz. Desta forma, alimenta-se um ciclo sustentável em emissão de CO₂. De outro ponto de vista, a compreensão das etapas envolvidas nessa queima permite otimizar os processos industriais (abatendo custos) e até controlar a qualidade das cinzas obtidas. Ricas em sílica, produto de crescente valorização no mercado, as cinzas da casca de arroz são utilizadas pela indústria de cerâmica, indústria química e construção civil entre outras.

Sendo assim, o aproveitamento da casca de arroz tanto para geração de energia quanto para a produção de sílica de alto valor agregado tornou-se bastante promissor. Neste contexto, o resíduo tem motivado estudos em diversas linhas de pesquisa no mundo, em sua maioria dedicados à exploração do seu conteúdo energético (combustão) ou às rotas alternativas para obtenção de biocombustíveis (pirólise). Segundo Nussbaumer (2003), a combustão é a tecnologia de conversão termoquímica mais utilizada e considerada a mais eficiente para a geração de energia a partir de biomassa. No Brasil, a geração de eletricidade a partir da casca de arroz tem sido bem-sucedida. O poder calorífico favorável aliado à sua ampla disponibilidade torna esse resíduo a principal matéria-prima para as UTEs de biomassa no Rio Grande do Sul. O país conta com onze usinas termoelétricas movidas a casca de arroz em todo território nacional (BIG, 2015).

A queima da casca de arroz e do carvão, de forma separada, já é empregada industrialmente. No entanto, a exploração do potencial energético de sua mistura pode gerar resultados economicamente interessantes e, inclusive, contribuir para a mitigação dos impactos ambientais das UTEs a carvão. Considerando a crescente demanda energética do país, as grandes jazidas de carvão mineral e a disponibilidade de casca de arroz em localizações muito próximas na região sul brasileira, a presente Dissertação analisa essa questão energética, avaliando-a cientificamente e tecnologicamente.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por principal objetivo a estimativa do poder calorífico de misturas de casca de arroz e carvão, em três diferentes proporções, a fim de avaliar a influência dos teores de cada componente na eficiência de combustão.

Os objetivos específicos deste estudo incluem:

1. Avaliar o comportamento térmico das cascas de arroz polido e parboilizado e do carvão, separadamente;
2. Estimar o poder calorífico das cascas de arroz polido e parboilizado e do carvão a partir de três diferentes métodos: padrão (bomba calorimétrica), teórico (por balanços materiais e de energia) e por análise térmica;
3. Avaliar o comportamento térmico das misturas de 10%, 30% e 50 m% de cada tipo de casca em carvão;
4. Estimar o poder calorífico das misturas de 10%, 30% e 50 m% de cada tipo de casca em carvão a partir de três diferentes métodos: análise térmica (por calorimetria exploratória diferencial), padrão (por bomba calorimétrica) e teórico (por balanços materiais e de energia);
5. Avaliar a estabilidade termo-oxidativa das cascas de arroz polido e parboilizado, do carvão e de suas misturas por análise térmica em ar;
6. Determinar a proporção de casca de arroz em carvão que possibilite o máximo aproveitamento energético desses combustíveis;
7. Estimar o fator de conversão para a determinação do poder calorífico superior a partir dos dados obtidos por análise térmica e por bomba calorimétrica.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PANORAMA ENERGÉTICO BRASILEIRO

Os altos índices de crescimento populacional e econômico acentuam a dependência das mais variadas matérias-primas e fontes para a geração de eletricidade. Dentre essas fontes, estão as renováveis – valiosas por regenerarem-se em curto período de tempo – e as não renováveis – caracterizadas por esgotarem-se em determinado prazo. No primeiro grupo, encontram-se: a biomassa, a hidráulica, a solar, a eólica. E, no segundo: o carvão mineral, o gás natural, o petróleo e seus derivados, o urânio, entre outros.

No Brasil, a Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE), em 2014, disparou a uma taxa de crescimento 3,1% superior ao de 2013, representando 2,2% da energia mundial. Esse valor é considerado exorbitante tendo em vista o pequeno aumento do PIB, que foi de 0,1% (MME, 2015). Em concordância com a nota divulgada pelo Banco Central, as expectativas para o setor industrial brasileiro indicam baixa taxa de crescimento em 2015. Por outro lado, a previsão para a demanda por energia elétrica só aumenta. Essas informações são preocupantes para o país, o qual já apresenta dificuldades de abastecimento, mesmo com a redução do consumo por parte das indústrias.

A Resenha Energética Brasileira (2015) aponta que, nos últimos 40 anos, as matrizes de OIEE do Brasil, da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) e dos demais países apresentaram as mesmas tendências. Não somente houve queda da participação da fonte hídrica, como também do petróleo em todo o mundo. A contribuição de combustíveis fósseis na matriz elétrica da OCDE (59,1%) e de outros países (73,9%) disparou comparativamente ao Brasil, que apresentou apenas 23,2% em 2014. Nesse mesmo ano, na categoria biomassa sólida, também é notável a vantagem brasileira que se destaca com a participação de 7,4% – principalmente graças à geração por bagaço de cana. O bagaço de cana lidera entre as biomassas, gerando 70% da energia total, sendo o restante fornecido pela indústria de papel e celulose com a utilização de lixo, lenha e resíduos de árvores.

A Tabela 1 apresenta a tonelada equivalente de petróleo (tep), unidade de energia que permite comparar o poder calorífico de qualquer combustível com o do petróleo. A Agência Nacional de Energia Elétrica (2008, p. 143) a assim define: “uma tep corresponde à energia que se pode obter a partir de uma tonelada de petróleo padrão”.

Tab. 1 – Participação em %tep das principais fontes de energia Brasil e mundo (fonte: MME, 2015)

FONTE	BRASIL		MUNDO	
	1973	2013	1973	2013
<i>Não renováveis</i>				
Petróleo e derivados (%)	45,6	39,3	46,1	29,3
Gás natural (%)	0,4	12,8	16	21,6
Carvão mineral (%)	3,1	5,6	24,6	30,9
Urânio (%)	0	1,3	0,9	4,8
<i>Renováveis</i>				
Hidráulica (%)	6,1	12,5	1,8	2,3
Biomassa, eólica e outras renováveis (%)	44,8	28,5	10,6	11,1
Total (%)	100	100	100	100
Total (milhões de tep)	82	296	6.115	134.482

A redução de 13,8% em tep de 1973 até 2013, destacada na Tabela 1, evidencia o esforço do Brasil em minimizar a contribuição de petróleo e derivados, alinhando-se à tendência mundial. Esse progresso foi possível devido ao aumento na participação da fonte hídrica e de derivados da cana (como o bagaço) para fins energéticos. Vale destacar também que o aumento do preço do petróleo ao longo dos anos intensificou os investimentos em P&D (pesquisa e desenvolvimento) no setor de biocombustíveis, visando a sua substituição. No ano de 2013, as biomassas, eólicas e outras renováveis representaram cerca de 11,1% (em tep) da energia consumida no mundo, sendo para o Brasil 28,5% do consumo total, o que equivale a 84,36 milhões de toneladas equivalentes de petróleo.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (2015), a matriz energética brasileira de 2014/2013 indica que as fontes renováveis retraíram sua participação (-1%) tendo em vista o baixo desempenho da geração hidráulica e do consumo de lenha na obtenção de ferro-gusa. No entanto, tais fontes obtiveram taxa mundial de crescimento de 4,9%. Neste contexto, o carvão mineral responde pela expansão de 6,5%, taxa também influenciada pelo seu uso na geração elétrica.

Uma vez que o Brasil manteve a liderança hídrica e aumentou o uso de biomassa na matriz energética, os índices de emissão de CO₂ foram observados bem abaixo da média mundial. A emissão de tonelada de CO₂ (tCO₂) por tep de energia consumida do país foi 1,59 enquanto que os indicadores mundial e dos países da OCDE foram 2,37 e 2,31 respectivamente (dados de 2014). A China e os Estados Unidos receberam destaque com emissão de 13.325 milhões de tCO₂, o que representa 42% das emissões mundiais (MME, 2015).

Inevitavelmente, apesar dos riscos ambientais inerentes ao uso dos combustíveis fósseis, a matriz energética mundial é e ainda será dependente desse tipo de insumo nos próximos anos, tendo em vista a intensa demanda por energia e a insegurança de suprimento por fontes renováveis, tal como a hídrica. Por isso, não obstante o resultado positivo do Brasil nos índices de emissão de CO₂, a grande participação da fonte hídrica tem sido comprometida em virtude das estiagens frequentes no país.

Embora as UTEs movidas a carvão mineral captem uma fonte segura, estável e abundante nas jazidas brasileiras, o seu uso ainda é pouco explorado. Isso ocorre principalmente devido aos agressivos impactos ao meio ambiente desde a atividade de mineração até a emissão dos gases de combustão. Uma vez que a legislação ambiental se apresenta cada vez mais rigorosa, novas alternativas têm sido procuradas a fim de assegurar a viabilidade dessa importante matéria-prima na matriz elétrica brasileira.

O Plano Nacional de Energia 2030 (MME, 2007) cita que o investimento necessário à extração do carvão é, aproximadamente, cinco vezes menor do que do gás natural e quatro vezes inferior ao processo de extração do petróleo. O carvão é logisticamente favorável uma vez que não é necessário o investimento em dutos de alta pressão ou rotas dedicadas nem proteção adicional, como o caso do petróleo e gás natural. Uma vez produzido no Brasil, o carvão não sofre flutuações de câmbio, o que permite estabilizar os preços da energia, tornando-a acessível inclusive nas localizações mais pobres.

Além disso, a geração de energia por meio do carvão não é influenciada pelas mudanças climáticas e, assim, fornece segurança mediante à falha das gerações eólica ou hidrelétrica. Neste sentido, a exploração do carvão apresenta potencial para redução dos níveis de pobreza, industrialização e melhoria da qualidade de vida.

Neste contexto, o carvão foi o tema da audiência pública, em 2013, na qual a Comissão de Minas e Energia apontou que as UTEs movidas a gás natural, óleo combustível e diesel, e carvão mineral assumiriam maior participação na matriz energética brasileira nos próximos anos em função da alta demanda por eletricidade e da restrição da construção de novas hidrelétricas apenas a usinas a fio d'água (CN, 2013). Contudo, a participação do carvão brasileiro na geração de energia ainda é modesta, menos de 2%, segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2015).

Essa realidade vivenciada pelo Brasil é bem diferente do cenário internacional. O carvão mineral é responsável por cerca de 40% da geração de eletricidade no mundo e a tendência é dobrar o volume até 2030. As jazidas do minério no estado do Rio Grande do Sul representam aproximadamente 90% das reservas brasileiras. O "ouro negro", como o carvão era chamado,

disparou o crescimento econômico das regiões gaúchas gerando empregos e renda. No entanto, a produção de carvão tem sido reduzida nas últimas décadas, assim como o interesse de investidores.

De 2013 a 2014, o Brasil recuperou a participação do carvão mineral (em contrapartida à retração verificada até 2012) com crescimento de 24,2%. No estado, a Companhia Riograndense de Mineração (CRM) apresenta duas áreas em mineração, em Minas do Leão e Candiota, com capacidade total para 3,5 milhões de toneladas por ano. O presidente da CRM, Edivilson Brum, declarou que “há necessidade de energia, há empresas interessadas e há carvão disponível” (ABCM, 2015). Dessa forma, a retomada dos investimentos resgata a relevância do minério para a expansão da capacidade de abastecimento.

A Associação Brasileira de Carvão Mineral divulgou que, em Candiota, avança o projeto da Usina Pampa Sul da empresa Tractebel Energia. Estima-se a finalização das obras em janeiro de 2019, totalizando um investimento de R\$ 1,8 bilhão (ABCM, 2015). O desafio é tornar o processo mais competitivo por meio de novas políticas de investimento e tecnologias que minimizem os impactos ambientais. Isto é, incentivos fiscais e novas alternativas que permitam a reentrada do carvão no planejamento energético brasileiro.

Por outro lado, devido à crise mundial do petróleo em 1973, programas governamentais foram desenvolvidos a fim de obter novas fontes de energia. Em sua maioria, esses projetos visaram o aproveitamento energético de resíduos agrícolas, até então, pouco explorados (SÁNCHEZ, 1994). O destino indevido tornou-se preocupante devido ao seu acúmulo ao longo dos anos acarretando, inevitavelmente, em danos ambientais (ROVERE, 2003; SOUZA, 2012).

O presente estudo propõe uma alternativa energética que possibilite o uso do carvão com menor impacto ambiental em relação a processos convencionais, sem abrir mão da produtividade e lucratividade. O objetivo é garantir a segurança do abastecimento de energia por meio das UTEs a carvão mostrando que sua ameaça ao meio ambiente pode ser menor do que se tem em conta até hoje. A queima da carga combinada de carvão, combustível fóssil que apresenta diversas vantagens, e casca de arroz, abundante resíduo agrícola (fonte renovável de energia), é apontada como opção viável ecológica e economicamente, além de energeticamente promissora.

3.2 O CARVÃO DE CANDIOTA

3.2.1 Carvão e o mundo

Em todo o mundo, o carvão exerce importante papel como fonte de energia não renovável apesar dos impactos ambientais negativos da sua queima. Conforme dito anteriormente, isto se deve à disponibilidade de grandiosas reservas geograficamente favoráveis e, também, ao avanço tecnológico em rotas limpas (*clean coal technologies*). De acordo com os dados do Atlas de Energia Elétrica do Brasil (2008), o carvão mineral é o mais abundante dos combustíveis fósseis correspondendo a um total de 847,5 bilhões de toneladas em reservas mundiais. Em oposição ao que ocorre com petróleo e gás natural, as jazidas são bem distribuídas pelos continentes. Tal fato viabiliza o abastecimento energético sem interferências por limitações geopolíticas ou barreiras comerciais.

Atualmente, as jazidas estão disseminadas em 75 países, entre os quais se destacam: Estados Unidos (28,6%), Rússia (18,5%) e China (13,5%), o que corresponde mais de 60% do volume total. Cerca de 50% das reservas mundiais desse insumo referem-se ao carvão de alto potencial energético (betuminoso e antracito) e 47% de baixa qualidade (linhito e sub-betuminoso).

No Brasil, as reservas são compostas pelo carvão dos tipos linhito e sub-betuminoso. O primeiro, de menor valor energético, é mais utilizado para geração termoelétrica local ao passo que o segundo, juntamente com o betuminoso, é o mais comercializado internacionalmente. O tipo de carvão influencia a decisão do método de beneficiamento a ser aplicado para remover os materiais indesejáveis.

Os tipos linhito e sub-betuminoso podem ser encontrados em diversos estados brasileiros, tais como: Minas Gerais, São Paulo, Bahia, Pernambuco, Piauí, Maranhão, Pará, Amazonas e Acre. De acordo com o Atlas de Energia Elétrica do Brasil (2008), o estado do Rio Grande do Sul comporta as maiores jazidas do carvão nacional, correspondendo a cerca de 90% do total desses recursos no país enquanto que Santa Catarina detém aproximadamente 10%. A principal jazida brasileira está localizada no município de Candiota/RS e representa quase 40% do total nacional (MME, 2007). É constituída pelas camadas de carvão de maior espessura, com grande continuidade e pequena cobertura, o que torna esta jazida economicamente atrativa.

3.2.2 Definição e classificação

Segundo a definição da Agência Nacional de Energia Elétrica, existem dois tipos básicos de carvão na natureza: vegetal e mineral (ANEEL, 2005). O carvão de origem vegetal é obtido a partir da carbonização da lenha. Já o carvão mineral, rocha sedimentar de alto potencial energético, é constituído por uma mistura heterogênea e complexa de compostos orgânicos e inorgânicos. Esses compostos orgânicos são hidrocarbonetos advindos da decomposição da matéria orgânica ao longo dos anos sob condição de temperatura e pressão elevadas. Em geral, o carvão é formado por carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre e traços de outros elementos. Esses traços estão associados, em maior ou menor quantidade, a rochas sedimentares – como arenito, siltito, folhelho e diamictito – e a minerais – como a pirita (FeS_2) – e são considerados impurezas.

No Brasil, o carvão vegetal possui maior aplicação na siderurgia em comparação com o carvão mineral. Isto se deve principalmente pelo seu maior teor carbonífero e bem menor teor de cinzas, fatores determinantes para a qualidade do carvão usado em siderurgia como agente redutor (DWECK, 2014). O carvão mineral é usado preferencialmente como combustível. Como a presença de impurezas prejudica a eficiência de queima, a separação desse material indesejável, quando possível, melhora a queima do carvão bruto extraído da mina, aumentando o seu rendimento final.

No carvão mineral, o poder calorífico e a presença de impurezas variam de acordo com a região, classificando-o nas categorias: baixa qualidade (turfa, linhito e sub-betuminoso) e alta qualidade (betuminoso e antracito). Desta forma, a eficiência de combustão depende do tipo e do estágio dos compostos orgânicos presentes no minério. Esse apresenta quatro estágios, nos quais o teor de carbono varia em função do tempo dedicado ao processo de fossilização.

A turfa é a primeira fase e ocorre devido à deposição e putrefação de vegetais em ambientes de várzeas ou pântanos (conteúdo carbonáceo na ordem de 45%). O linhito corresponde à segunda fase e contém de 60% a 75% de orgânicos. Os tipos sub-betuminoso e betuminoso (ou hulha) referem-se à terceira etapa e se diferenciam pelo teor de oxigênio: 12,0 a 21,0 % (sub-betuminoso) e 5,0 a 20,0 % (betuminoso), e apresentam alto teor de carbono (de 75% a 85%). O antracito representa o último estágio (mais de 90% de orgânicos) e suas principais características são a cor negra, o brilho vítreo e a elevada dureza (ANEEL, 2008).

A remoção das impurezas presentes no carvão bruto é realizada por processo de beneficiamento. São obtidas duas frações: uma de carvão lavado e outra de rejeito. O tratamento a ser escolhido depende das propriedades do mineral e do destino do mesmo. O beneficiamento

pode ir de uma simples trituração até um processo complexo para redução das impurezas. O surgimento de tecnologias inovadoras, não somente para a remoção de impurezas como também para a otimização do processo de combustão, possibilita o máximo rendimento energético desse recurso (ANEEL, 2008). Desta forma, o desenvolvimento de estudos que proporcionem melhorias na eficiência de conversão e redução da emissão de gases poluentes é fundamental para agregar valor ao carvão, tornando-o mais competitivo. Projetos de mitigação e investimentos em tecnologia são elaborados para atenuar este quadro.

3.2.3 Caracterização físico-química

De acordo com o Plano Nacional de Energia (2030), o carvão bruto de Candiota apresenta alto teor de cinzas (entre 51 m% e 54 m%) e baixo teor de enxofre (1 m%), fazendo com que rendimento do combustível seja baixo (30% a 52%). Essas características influenciam não só a eficiência de combustão, como também a aplicação das técnicas analíticas para sua caracterização (SPEIGHT, 2005). Pires e outros (2001) realizaram a caracterização química e mineralógica do carvão de Candiota e suas cinzas após combustão pulverizada. Como resultado da análise imediata, obtiveram os seguintes teores: 16,4 m% (umidade), 23,1 m% (voláteis), 27,2 m% (carbono fixo) e 49,7 m% (cinzas). O teor de enxofre, obtido por espectrometria de emissão atômica, foi 0,96 m%.

Carvalho (2005) realizou um estudo sobre as oportunidades de negócios com uso do carvão no setor elétrico brasileiro. Nesse panorama, em seu trabalho avaliou o teor de carbono do carvão de Candiota, encontrando o valor de 23,3 m% frente ao teor de cinzas 52,5 m% e de enxofre 1,6 m%. Zen e outros (2007) encontraram, também para o carvão de Candiota, 27,9 m% para o teor de carbono, 1,8 m% para o de hidrogênio, 0,6 m% para o de nitrogênio e, por fim, 1,35 m% para o de enxofre. O teor de cinzas determinado nesse trabalho foi de 44,8 m%.

Lunkes (2010) efetuou a caracterização geológica, petrológica e química das camadas inferiores e superiores da jazida de Candiota. Como resultado da análise imediata, o teor médio das cinzas e de umidade encontrados foram, respectivamente, 54,5 m% e 8,2 m%. Os teores médios de voláteis e carbono fixo foram 24,5 m% e 21 m%, respectivamente. A análise elementar revelou os seguintes teores: 29,4 m% (carbono), 3,4 m% (hidrogênio), 0,6 m% (nitrogênio) e 1,99 m% (enxofre). Santana e outros (2011) também efetuaram a análise química e mineralógica do carvão de Candiota. O teor de cinzas observado foi 46 m%. O teor de enxofre pirítico, obtido pelo método dos ajustes dosados, foi 1,15 m%. Os teores médios, em base seca,

divulgados pela CRM foram 16 m% de umidade total, 21,2 m% de material volátil, 26,1 m% de carbono fixo, 1,3 m% de enxofre e 52,7 m% de cinzas.

O poder calorífico superior do carvão de Candiota/RS avaliado por Pires e outros (2001) e Carvalho (2005) foram, respectivamente, 14,32 e 13,4 MJ.kg⁻¹. Zen e outros (2007) encontraram o valor aproximado de 10,5 MJ.kg⁻¹ para o poder calorífico inferior. No estudo de Lunkes (2010), o poder calorífico superior do carvão de Candiota, em base seca e livre de cinzas, varia entre 14,8 – 28,4 MJ.kg⁻¹. A CRM avaliou o poder calorífico superior do carvão de Candiota em 13,6 MJ.kg⁻¹. Esses dados confirmam a baixa qualidade do carvão brasileiro, uma vez que carvões de boa qualidade são assim classificados devido ao baixo teor de material inerte (cinzas) e de enxofre (< 1%) e poder calorífico superior a 23 MJ.kg⁻¹ (MME, 2007).

Como o minério apresenta baixo poder calorífico, demanda-se maior consumo desse recurso para gerar energia elétrica. Em relação ao carvão norte-americano em caldeiras a vapor (26 MJ.kg⁻¹), seria necessário, praticamente, o dobro da massa de carvão brasileiro para produzir a mesma quantidade de energia elétrica (MME, 2007). A Tabela 2 apresenta as composições químicas encontradas na literatura para o carvão de Candiota/RS.

Tab. 2 – Principais características encontradas na literatura para o carvão de Candiota/RS: análise elementar e poder calorífico (a) e análise imediata (b)

(a) REFERÊNCIA	C (m%)	H (m%)	N (m%)	S (m%)	PC (MJ.kg ⁻¹)
MME (2007)	-	-	-	1,3	13,6 (superior)
Pires e outros (2001)	-	-	-	0,96	14,32 (superior)
Carvalho (2005)	23,3	-	-	1,6	13,4 (superior)
Zen e outros (2007)	27,9	1,8	0,6	1,35	10,5 (inferior)
Lunkes (2010)	29,4	3,4	0,6	1,99	14,8 – 28,4 (superior)
Santana e outros (2011)	-	-	-	1,15	-

(b) REFERÊNCIA	UMIDADE (m%)	VOLÁTEIS (m%)	CARBONO FIXO (m%)	CINZAS (m%)
MME (2007)	-	-	-	52,7
Pires e outros (2001)	16,4	23,1	27,2	49,7
Carvalho (2005)	-	-	-	52,5
Zen e outros (2007)	-	-	-	44,8
Lunkes (2010)	8,2	24,5	21,0	54,5
Santana e outros (2011)	-	-	-	46,0

3.2.4 Aplicação em geração térmica

A extração do carvão pode ser, em geral, subterrânea ou a céu aberto. A escolha depende, basicamente, da profundidade e do tipo de solo. Em concordância com o Atlas de Energia Elétrica do Brasil (2008), a produtividade das minas a céu aberto é superior à das lavras subterrâneas. No entanto, 60% da oferta mundial de carvão mineral é extraída pela modalidade subterrânea. No Brasil, a maior parte é explorada a céu aberto, assim como nos importantes países exportadores, Austrália e Estados Unidos.

A geração de energia por meio de usinas termoelétricas é a principal aplicação mundial do carvão mineral. O carvão responde pela maior parte da produção da eletricidade em vários países, nos quais China e Estados Unidos são os líderes mundiais. Além disso, países como Alemanha, Polônia, Austrália e África do Sul usam o carvão como base da geração de energia elétrica devido à segurança de suprimento e ao menor custo na comparação com outros combustíveis. Em seguida, encontra-se a geração de calor destinada para secagem de produtos, cerâmicas e fabricação de vidros. Outra atividade é a cogeração ou utilização do vapor aplicado no processo industrial também para a produção de energia elétrica.

A queima do carvão mineral por usinas termoelétricas também contribui na produção de cimento haja vista a aplicação de suas cinzas ricas em caulinita e quartzo. Na gaseificação, pode ser utilizado como fonte de gás de síntese e, em outros processos industriais, o carvão é capaz de produzir combustíveis líquidos. Apesar do desenvolvimento desses processos tecnológicos não convencionais, como a gaseificação, o método tradicional para produção de vapor ainda é o mais utilizado. O processo completo para a obtenção de energia a partir do carvão mineral consiste basicamente em: extração do solo, fragmentação e armazenamento em silos, transporte para a usina termoelétrica e, em seguida, pulverização a fim de atingir melhor aproveitamento térmico nas fornalhas de caldeiras (aumento da área superficial).

Segundo informações divulgadas no Atlas de Energia Elétrica do Brasil (2008), o transporte é a atividade mais complexa e dispendiosa da cadeia produtiva do carvão. Do ponto de vista econômico, investir na construção de linhas de transmissão de eletricidade é mais barato do que no transporte do carvão (ANEEL, 2008). Por conta disso, as usinas termoelétricas estão próximas às minas a fim de reduzir esses custos logísticos, pois a transmissão da energia elétrica é mais acessível. O método mais eficiente para o transporte do minério é a esteira no caso de distâncias pequenas. Para trajetos mais longos, utilizam-se caminhões, trens e barcas. O carvão também pode ser misturado à água (formação de lama) e transportado por meio de

dutos. A maioria do carvão mineral é utilizado nas proximidades do local de mineração onde também estão localizadas as UTEs.

No Brasil, é justamente isso que acontece. Isto é, todas as usinas termoeletricas a carvão em operação, inclusive as em construção ou projeto, localizam-se nas proximidades das áreas de exploração. Além disso, a baixa qualidade do carvão brasileiro restringe o transporte por grandes distâncias, além de afetar o grau de rendimento – uma vez que a quantidade de energia produzida é inferior àquela obtida com carvões de alto poder calorífico.

Conforme já mencionado, no município de Candiota, no estado do Rio Grande do Sul, encontra-se a maior reserva brasileira de carvão mineral. Em relação à geologia, o carvão de Candiota pertence à formação Rio Bonito, caracterizada pela granulometria variável dos seus sedimentos. Nessa formação, duas camadas de argilitos sempre envolvem as camadas de carvão. Em geral, a espessura média da camada de solo orgânico é de 40 cm. As camadas subsequentes são constituídas por argila e material inerte (como arenito, siltito e outras formações), atingindo-se a profundidade total de 9,5m. Somente a partir daí, tem-se acesso ao carvão que, por sua vez, encontra-se entre camadas de material inerte até a profundidade de 25m. A Figura 1 apresenta uma visão típica de parte da jazida de Candiota/RS.



Fig. 1 – Visão típica de parte da jazida de Candiota/RS

De acordo com a divulgação da CRM, a jazida de Candiota apresenta as condições geológicas mais favoráveis do país. Tal fato se justifica, segundo Gomes e outros (2003), pela característica particular de suas reservas superficiais com até 50 metros de profundidade e camada total de 4,5m de espessura média, favorecendo lavra a céu aberto. Ou seja, essa jazida localizada no sul do país não detém somente a maior reserva de carvão brasileiro, mas também apresenta a camada de maior espessura, contínua e de baixa cobertura.

À vista disso, as minas em atividade da CRM são economicamente viáveis, sendo exploradas a céu aberto. Para a atividade de mineração, em Candiota, empregam-se escavadeiras para a remoção do carvão. São realizados cortes sucessivos em ida e volta na seguinte sequência (SCHULTZE, 1998):

- a) Retirada do solo orgânico;
- b) Retirada da argila;
- c) Perfuração e bombardeamento do material inerte (arenito, siltito e outros);
- d) Retirada do carvão por meio de dragas;
- e) Perfuração, detonação e extração do carvão do banco superior (BS) e do banco inferior (BI), com separação do argilito intermediário;
- f) Recomposição topográfica, constituída de cobertura, com o aproveitamento de vazios para deposição de cinzas;
- g) Deposição da “terra vegetal” sobre a área recomposta topograficamente;
- h) Estabelecimento de práticas agrônômicas de preparo e correção do solo;
- i) Plantio de espécies vegetais.

O carvão de Candiota/RS, conforme citado anteriormente, apresenta alto teor de cinzas e, por isso, é classificado como carvão sub-betuminoso tipo B-A (ASTM, 1996; LUNKES, 2010). Isso implica em não admitir beneficiamento nem transporte em função do elevado teor de impurezas, uma vez que o custo de beneficiamento e transporte não seria compensado, dada a baixa eficiência energética. O seu uso basicamente se restringe ao estado em que é extraído.

Após sua cominuição através de britadores, o carvão extraído é transportado sem nenhum beneficiamento, isto é, *run-of-mine* (ROM) para a Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (CGTEE). A unidade de britagem é realizada em duas linhas independentes, com capacidade total de 800 toneladas por hora, e o transporte entre a unidade de britagem e a CGTEE é realizado através de uma correia transportadora com 2,3 km de extensão (CRM, 2004).

No que diz respeito à combustão do minério, visto que a reação de queima é exotérmica, a energia liberada é convertida em vapor d'água devido à transferência de calor entre os gases quentes de combustão e a água que circula no interior dos tubos da caldeira. Assim, há geração de vapor d'água a alta pressão, responsável por movimentar o motor da turbina cujo eixo está acoplado a um sistema gerador de energia elétrica por indução. Conforme os dados técnicos da CRM, a CGTEE pode operar com carvão de composição até 53 m% de cinzas e 2,0 m% de enxofre total (LUNKES, 2010).

3.2.5 Análise das cinzas

O carvão apresenta inúmeros componentes inorgânicos em sua constituição. Esses podem ser divididos em dois grupos: os minerais (tais como cristais, grãos e agregados) e a matéria fluida (umidade e inclusões inorgânicas) combinada com constituintes sólidos inorgânicos e, inclusive, orgânicos (VASSILEV e TASCÓN, 2003). O conteúdo dos compostos minerais presentes no carvão é considerado parâmetro essencial na sua qualificação, afetando diretamente suas aplicações (FALLAVENA e outros, 2013). Sánchez e outros (2002) afirmam que os carvões encontrados no Brasil detêm cerca de 50 m% de matéria mineral formada, principalmente, de argilominerais. As argilas, sulfetos (como a pirita, FeS_2), carbonatos (como a calcita, CaCO_3) e quartzo (SiO_2) são os minerais mais comuns nos carvões (SPEIGHT, 2005). Santana e outros (2011) encontraram, como principais constituintes inorgânicos do carvão, quartzo (SiO_2 – 30,95 m%), alumina (Al_2O_3 – 9,43 m%) e hematita (Fe_2O_3 – 2,97 m%).

Ferret e outros (2011) também observaram que as cinzas do carvão de Candiota são constituídas principalmente por quartzo (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), que correspondem a 65,9 m% e 21,3 m%, respectivamente. Pires e outros (2001) e Lunkes (2010) observaram que as fases minerais mais abundantes no carvão de Candiota são: quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), illita $\{(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]\}$, feldspato de potássio (KAlSi_3O_8) e pirita (FeS_2).

3.2.6 Impactos ambientais

A matéria-prima para geração de energia elétrica mais agressiva ao meio ambiente é o carvão. Ainda que a atividade de mineração e a energia gerada fomentem benefícios econômicos (empregos diretos e indiretos, demanda por bens e serviços na região, entre outros), causam-se danos ambientais desde o processo de extração. Segundo o Atlas de Energia Elétrica (2005), a sua exploração prejudica diretamente o solo, os recursos hídricos e o relevo das áreas circunvizinhas.

O bombardeamento a céu aberto pode provocar a acidificação e a mobilização de metais pesados nas águas de drenagem. Isso ocorre porque parte do carvão, que contém FeS_2 e outros compostos sulfurados, é misturada às camadas argilosas durante a extração (devido ao bombardeamento), formando um rejeito sólido. E as cinzas provenientes das UTEs contêm metais pesados e muitas vezes não são descartadas adequadamente. Tal destino causa a elevação das concentrações de sulfatos e de ferro e a redução de pH, comprometendo os recursos hídricos (SINGER e STUMM, 1970). É possível, entretanto, reduzir o risco de contaminação das águas de drenagem, via reaproveitamento dos rejeitos e das cinzas. Nesse sentido, ocorre a recuperação dos solos bombardeados realizando a deposição do rejeito, isto é, das camadas argilosas sobre as cinzas. Assim, depositar argila sobre e sob as cinzas e/ou o uso de calcário misturado aos rejeitos, são considerados alternativas razoáveis a fim de neutralizar a acidez e reduzir a lixiviação de metais pesados nas águas de drenagem (SOARES e outros, 1997).

Ademais os danos da mineração já citados, a combustão do carvão provoca emissão de material particulado, quantidades expressivas de CO_2 e de gases poluentes, dentre os quais se destacam o dióxido de enxofre (SO_2) e os óxidos de nitrogênio (NO_x). Esses gases são os principais responsáveis pela acidificação do solo e da água assim como a corrosão de estruturas metálicas. Sem dúvida, a metodologia atual utilizada no Brasil para o aproveitamento energético do carvão requer avanços tecnológicos e investimentos em P&D.

Assim, os principais impactos negativos, em Candiota, são: a emissão dos gases poluentes, os quais exigem controle rigoroso, e a atividade de mineração a céu aberto. Apesar do aumento da produção de energia via usinas termoeletricas, o setor elétrico brasileiro emitiu, em média, somente $115 \text{ kg CO}_2.\text{MWh}^{-1}$ produzido. Isso corresponde a um índice muito baixo em comparação com dados internacionais. Por exemplo, os setores elétricos americano e chinês emitem, respectivamente, 9 e 14 vezes mais (BEN, 2014). Em relação à atividade de mineração, a recuperação ambiental das áreas exploradas tem sido realizada através do plantio de árvores e outras espécies vegetais de menor porte.

3.3 A CASCA DE ARROZ

3.3.1 Breve histórico sobre a cultura do arroz

A tradição do arroz é tão longínqua que ainda especialistas e historiadores não assentaram com precisão o seu ponto de origem. Acredita-se que a cultura do cereal teve seu início nas proximidades do sudeste da Ásia, tendo em vista as diversas citações na literatura chinesa há mais de cinco mil anos. Independentemente da cultura, ocidental ou oriental, o arroz se destaca por exercer um importante papel no aspecto social e econômico, além de ser considerado o principal alimento básico da população.

A história do arroz, no Brasil, surgiu bem antes da colonização dos portugueses. Alguns pesquisadores defendem que o país foi pioneiro no cultivo do grão. Neste período, o arroz – conhecido pelos tupis por milho d’água – já era colhido nos alagados. No entanto, a espécie mais usada mundialmente *Oriza Sativa*, principiou nos territórios brasileiros por intermédio dos portugueses. A primeira unidade de beneficiamento de arroz foi instalada na cidade do Rio de Janeiro, no ano de 1766, iniciando a atividade de exportação brasileira de cereal para Portugal (PEREIRA, 2002).

Pereira (2002) relata que os imigrantes alemães, logo após sua chegada, cultivaram o arroz do sequeiro, plantado em áreas naturalmente alagadas pelas chuvas em 1824. Esse modo de cultivo, hoje, é obsoleto e o modo de produção mais usado é a lavoura de arroz irrigado graças à modernização, alta tecnologia e produtividade. A prática do arroz, na realidade, migrou da região Nordeste para o Sudeste e, só então, para os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, nos quais experimentou avanço extraordinário. O arroz foi protagonista nas esferas social, política e econômica desde os tempos coloniais tornando o Brasil um dos maiores produtores mundiais.

3.3.2 Processos de beneficiamento

O arroz, entretanto, não é consumido *in natura*. Processos de beneficiamento são aplicados ao cereal visando o seu consumo, o que resulta em diferentes tipos: polido, parboilizado, integral e outros, distinguindo-se pelas suas características nutricionais. O arroz polido, no entanto, é a classe mais consumida mundialmente (são retiradas a casca e o farelo, restando apenas o endosperma). Para a categoria parboilizado, o cereal passa por processo de parboilização (pré-cozimento) no qual o arroz com casca é imerso em água a uma temperatura acima de 58°C. Assim, ocorre a gelatinização parcial ou total do amido e, em seguida, a

secagem. Os nutrientes as vitaminas e minerais (solúveis em água) são assimilados por todo o grão.

Inicialmente, o arroz é recebido a granel e, geralmente, submetido à pré-limpeza, atravessando peneiras (ou outro instrumento específico) a fim de separar as impurezas como a palha, partículas metálicas, pedaços de madeira, etc. Em seguida, realiza-se a etapa de secagem na qual o grão passa por um secador antes de ser armazenado (a umidade deve estar entre 12 e 13 m%). Os secadores utilizam ar quente e, inclusive, o combustível utilizado para aquecer o ar costuma ser a própria casca do arroz. Em seguida, o arroz é descarregado nos silos (grandes depósitos de formato cilíndrico).

Após a secagem, separa-se a casca do grão (etapa de descascamento). Entre os equipamentos usados, encontram-se os que utilizam rolos de pedra, borracha ou mistos, os quais se movimentam em diferentes rotações. A quantidade de grãos inteiros obtidos é o fator mais influente no rendimento do processo. Portanto, essa etapa requer maior atenção a fim de se evitar a quebra dos grãos, razão pela qual o controle da umidade é fundamental. Cabe ressaltar que a parboilização do arroz também é realizada com a finalidade de diminuir o percentual de grãos quebrados. Nesse caso, o descascamento ocorre somente após as operações pertinentes à parboilização (encharcamento, gelatinização e secagem).

Assim, os grãos inteiros seguem para o brunidor, equipamento responsável pela remoção do farelo que cobre os grãos de arroz. À medida que a brunição prossegue, o farelo é aspirado por um exaustor e armazenado em sacos que, posteriormente, são vendidos como insumo para ração animal ou extração de óleos. Essa etapa possibilita a obtenção de grãos brancos e levemente opacos devido às ranhuras causadas pelos brunidores. O arroz, então, é enviado para o polidor o qual confere acabamento de aspecto vítreo ao grão. Desta forma, após o polimento e sem farelo, o arroz passa por peneiras de classificação que distinguem as variações do grão de arroz (quirera fina e vermelho, por exemplo).

O produto segue para um equipamento chamado *trieur*, responsável por classificar o grão de arroz conforme seu tamanho (inteiro, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, etc.). O *trieur* apresenta eficiência de 99% (superior às peneiras). Em seguida, os grãos passam pelo sensor fotoelétrico a fim de identificar os grãos defeituosos. Esses grãos são lançados para fora através de bicos injetores de ar. Concluídas todas as etapas citadas anteriormente, o arroz polido é embalado. A Figura 2 apresenta o diagrama de blocos simplificado do processo de beneficiamento do arroz polido.



Fig. 2 – Diagrama de blocos simplificado do processo de beneficiamento do arroz polido

O beneficiamento do arroz parboilizado e polido diferem pouco entre si. Além das etapas para a obtenção do arroz polido, são efetuadas mais três. O encharcamento é a primeira operação unitária diferencial e tem por objetivo preparar o grão para a gelatinização. No encharcamento, a água penetra nos grânulos de amido presentes no endosperma, formando hidratos devido às pontes de hidrogênio. Essas pontes ocorrem entre as estruturas de amilose e amilopectina que compõem o amido (DENARDIN e SILVA, 2009). Normalmente, a duração desta operação é cerca de 6 a 9 horas em torno de 65°C. No final, o grão de arroz apresenta 30 a 32 m% de umidade total e as vitaminas e sais minerais hidrossolúveis contidos no farelo são absorvidos.

A etapa de gelatinização é responsável por “colar” os pedaços de arroz internamente quebrados. Para tal, utiliza-se autoclave durante, no máximo, 15 minutos com o cuidado de a temperatura não exceder 110°C. Assim, justifica-se a relevância da produção dessa classe de arroz (parboilizado) tendo em vista o aproveitamento dos grãos quebrados que é convertido em benefícios econômicos. No aspecto nutricional, a gelatinização permite a fixação dos nutrientes transferidos na etapa de encharcamento (vitaminas e sais minerais).

Além disso, também ocorre a pasteurização do arroz, eliminando microrganismos e inativando enzimas. O produto segue, então, para a segunda etapa de secagem a fim de atingir umidade de 13 m%. Nessa etapa, a última específica para o arroz parboilizado, pode-se utilizar o mesmo tipo de secador da secagem primária. A Figura 3 apresenta o diagrama de blocos simplificado do processo de beneficiamento do arroz parboilizado.



Fig. 3 – Diagrama de blocos simplificado do processo de beneficiamento do arroz parboilizado

Uma vez que a casca é subproduto do processo de beneficiamento do grão, é classificada como resíduo sólido conforme definição da NBR 10004 e de classe II (resíduos não perigosos e não inertes) conforme a resolução número 23 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Como já dito anteriormente, é também considerada um rejeito agrícola de baixa densidade e alta abrasividade, além de difícil degradação (ROVERE, 2003; WALTER e outros 2008; SAHA e COTTA, 2008; SOUZA, 2012). Quando depositadas em grandes áreas, pode-se promover a queima *in situ* com a decorrente dispersão das cinzas (DELLA e outros, 2005). Portanto, apesar de não ser considerada resíduo perigoso, necessita de aplicações apropriadas para que seu descarte não resulte em danos ao meio ambiente.

Neste sentido, a cultura do arroz é exemplo no reaproveitamento. Desde a década de 1990, intensificaram-se estudos sobre as variadas utilidades da casca do cereal, agregando valor à mesma. As suas características físico-químicas se sobressaem entre os demais resíduos agroindustriais principalmente no que diz respeito à sua valiosa composição. A casca de arroz consiste em uma biomassa lignocelulósica que tem atraído a atenção dos pesquisadores visto seu conteúdo de hemicelulose e celulose, responsáveis por seu relevante potencial energético.

A Figura 4 apresenta o diagrama de blocos simplificado das principais etapas do processo de geração de energia a partir da queima da casca de arroz. O processo consiste basicamente na combustão da casca de arroz bruta, sem tratamento prévio, em caldeiras para o aproveitamento da energia dos gases de combustão. Uma vez gerados, os gases de combustão seguem para a etapa de geração de vapor e, logo em seguida, para a separação das cinzas por

meio de lavadores, ciclones e filtro de manga. Por fim, os gases resfriados e neutralizados são lançados na atmosfera por meio da chaminé.

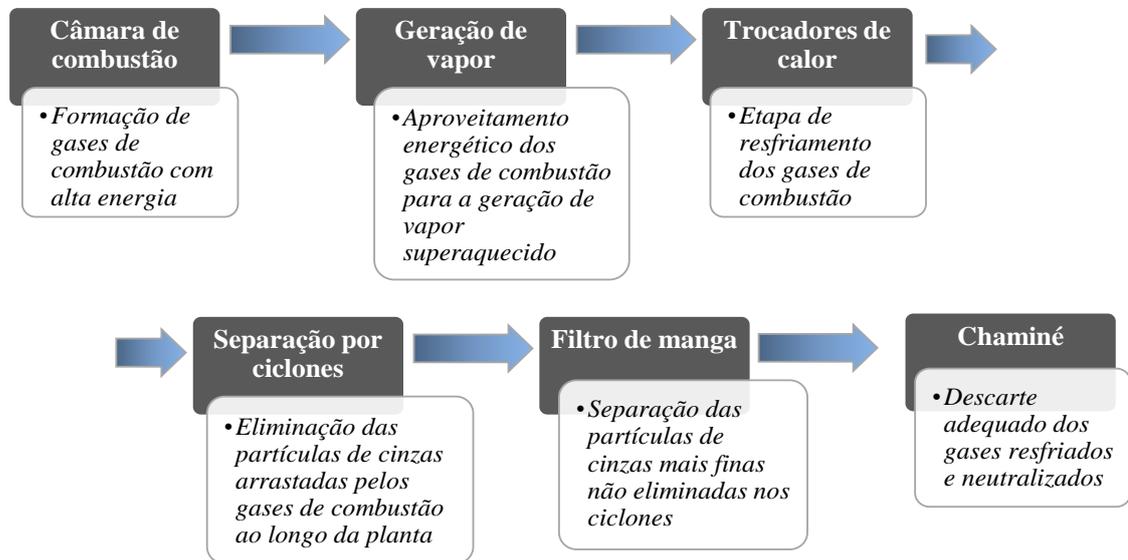


Fig. 4 – Esquema simplificado do processo de geração de energia a partir da queima de casca de arroz

O conhecimento das características da queima, como as etapas de combustão, permite melhorar os processos de combustão empregados industrialmente e, inclusive, a qualidade das cinzas obtidas, valorizando-as para as diversas aplicações às quais são submetidas.

3.3.3 Caracterização físico-química

O grão de arroz é considerado um fruto denominado cariopse. *In natura*, é formado por uma camada protetora (casca), farelo e endosperma. O farelo contém o gérmen do grão no qual concentram-se as proteínas e lipídeos, as vitaminas do complexo B e os sais minerais (fósforo, potássio e cálcio), correspondendo a apenas 2 m%. O amido e algumas proteínas são encontrados no endosperma que é a maior parte do grão. A casca, composta por duas folhas modificadas, a pálea e a lema, corresponde a cerca de 20% do peso do grão. Constituídas por quatro camadas fibrosas, esponjosas ou celulares, as cascas de arroz são altamente silicosas. A abrasividade, fibrosidade e baixo teor de nutrientes são outras características marcantes da casca (WALTER e outros, 2008).

Uma biomassa, em geral, é composta por hidrocarbonetos, mas, diferentemente dos combustíveis fósseis, apresenta átomos de oxigênio na sua estrutura molecular. Isto resulta em uma menor quantidade de oxigênio requerida para a combustão, o que reduz a quantidade de

energia a ser liberada. A biomassa vegetal, como a casca de arroz, é composta três principais substâncias químicas: hemicelulose, celulose e lignina, além de outras espécies menores, como compostos alifáticos e fenólicos (RENDEIRO e outros 2008). As fórmulas empíricas dessas substâncias são: $C_6H_{10}O_5$ (hemicelulose), $C_5H_8O_4$ (celulose) e $C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$ (lignina).

A hemicelulose é formada por polímeros ramificados e amorfos constituídos de pentoses, hexoses e ácido glicurônico. Tais polímeros apresentam baixo grau de polimerização (entre 50 e 300) e são facilmente hidrolisáveis (FIGUEIREDO e ALVES, 1989). Na Figura 5, são mostrados os principais constituintes da hemicelulose.

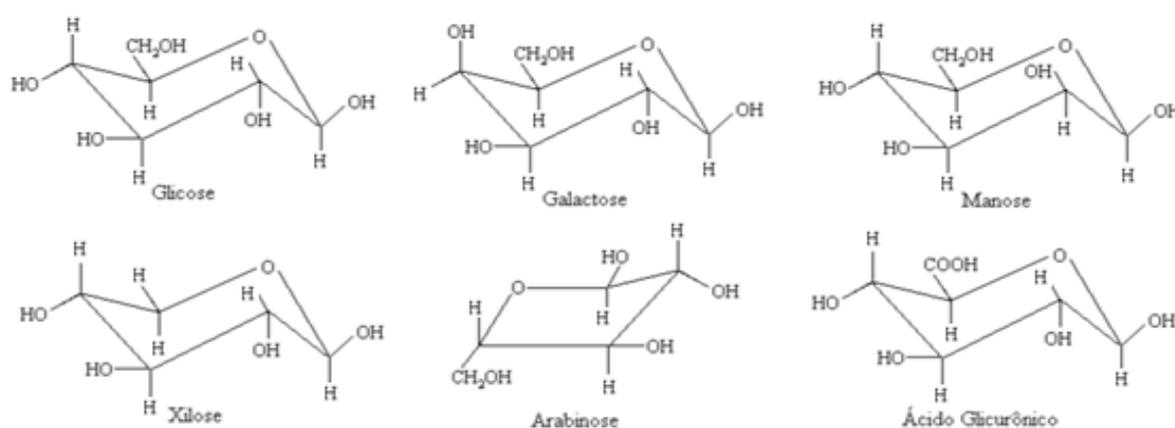


Fig. 5 – Fórmulas químicas estruturais dos principais constituintes da hemicelulose (Fonte: Figueiredo e Alves, 1989)

Por sua vez, a celulose consiste em um polímero linear formado por unidades de glicose com alto grau de polimerização (entre 7.000 e 10.000). A estrutura química da glicose pode ser verificada na Figura 6 (FIGUEIREDO e ALVES, 1989).

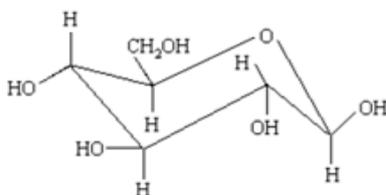


Fig. 6 – Fórmula química estrutural da glicose (Fonte: Figueiredo e Alves, 1989)

A lignina, formada por constituintes fenólicos de ligações cruzadas e amorfos, apresenta maior estabilidade química do que a hemicelulose e celulose devido à presença dos anéis

aromáticos. Diferentemente desses polímeros, a lignina é composta por três monômeros: álcoois p-cumaril, coniferil e sinapil (FIGUEIREDO e ALVES, 1989). As fórmulas estruturais dos principais componentes da lignina são apresentadas na Figura 7.

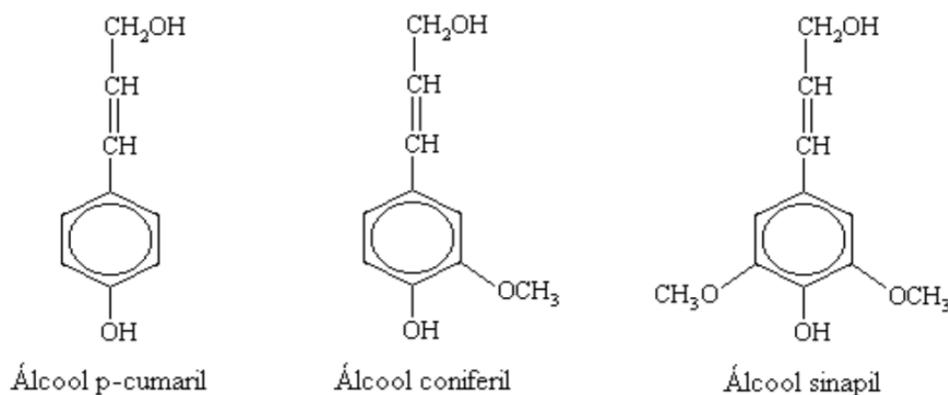


Fig. 7 – Fórmulas químicas estruturais dos principais componentes da lignina (Fonte: Figueiredo e Alves, 1989)

De acordo com o estudo de Xiong e outros (2009), os compostos orgânicos majoritários da casca são: hemicelulose, celulose e lignina, além de uma pequena quantidade – cerca de 2 m% – de outros orgânicos. A parcela inorgânica é formada principalmente por sílica, a qual está concentrada nas células epidérmicas exteriores. O restante inclui os cátions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , entre outros íons metálicos. Em geral, observam-se teores significativos de umidade adsorvidos na casca (CHANDRASEKHAR e outros, 2003; PARK e outros, 2003).

Della e outros (2005) identificaram, para a casca de arroz, uma fração mássica de 50 m% de hemicelulose e celulose contra 26 m% de lignina, além de outros 4 m% referentes a componentes orgânicos, como óleos e proteínas. O restante inclui materiais inorgânicos como SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 , MnO e P_2O_5 . Njie (2007) encontrou 18, 47 e 13 m% para os teores de hemicelulose, celulose e lignina. Saha e Cotta (2008) apresentaram os seguintes resultados dos teores de hemicelulose, celulose e lignina: 12, 35,6 e 15,4 m%, respectivamente. Kong e outros (2008), por sua vez, encontraram 45,3, 23,2 e 20,8 m% para os teores de hemicelulose, celulose e lignina. Lim e outros (2012) também determinaram a composição da casca de arroz: 28,6, 28,6, 24,4 e 18,4 m% para os conteúdos de hemicelulose, celulose, lignina e inorgânicos nesta ordem.

Nitzke e Biedrzycki (2012) observaram para a casca de arroz o teor de cinzas de 13,2 a 21,0 m%. As cinzas continham de 80–90 m% de sílica, além de outros compostos inorgânicos.

Parthasarathy e outros (2013) constataram que hemicelulose e celulose, e lignina estão presentes na casca nos teores 53,8 e 14,8 m% respectivamente. Os autores também encontraram os teores de 37,17, 5,16 e 0,29 m% para carbono, hidrogênio e nitrogênio respectivamente. A análise imediata forneceu como resultado 6,80 m% para o teor de umidade, 66,99 m% para voláteis e 7,77 m% para carbono fixo, além de 18,45 m% de cinzas. A Tabela 3 apresenta os teores em massa de hemicelulose, celulose e lignina na casca de arroz encontrados na literatura.

Tab. 3 – Valores encontrados na literatura para o teor de hemicelulose, celulose e lignina na casca de arroz

REFERÊNCIA	HEMICELULOSE (m%)	CELULOSE (m%)	LIGNINA (m%)
Della e outros (2005)	(50)		26
Njie (2007)	18	47	13
Saha e Cotta (2008)	12	35,6	15,4
Kong e outros (2008)	45,3	23,2	20,8
Lim e outros (2012)	28,6	28,6	24,4
Parthasarathy e outros (2013)	(53,8)		14,8

Em resumo, pode-se dizer que a composição média da casca de arroz apresenta o teor cerca de 50 – 70 m% de hemicelulose e celulose e, para lignina, em torno de 20 m%. Assim, após a combustão da casca de arroz, o produto sólido residual corresponde à faixa de 10 a 25 m% da casca de arroz (CHANDRASEKHAR e outros, 2003; MARKOVSKA e outros, 2010; KRISHNARAO e outros, 2001).

Armesto e outros (2002) estudaram as características químicas da casca através das análises elementar e imediata. O resultado da análise elementar foi: 42,3 m% de carbono, 6,1 m% de hidrogênio, 1,1 m% de nitrogênio, 0,04 m% de enxofre e 0,2 m% de cloro, sendo 37,5 m% de oxigênio por diferença. A partir da análise imediata foram obtidos os teores: 74 m% de voláteis, 12,8 m% de cinzas, 13,2 m% de carbono fixo e 9,4 m% de umidade. Os poderes caloríficos inferior e superior encontrados foram, respectivamente, 15 e 16,3 MJ.kg⁻¹. Segundo os autores, essas características indicam que a casca de arroz pode ser considerada um biocombustível de boa qualidade.

Ramírez e outros (2007) também realizaram as análises imediata e elementar da casca de arroz. A análise elementar forneceu 36,6 m% de carbono, 5,8 m% de hidrogênio, 3,3 m% de nitrogênio e 0,01 m% de enxofre. A análise imediata apresentou 57,7 m% de voláteis, 17,6 m% de cinzas, 15,4 m% de carbono fixo e 9,3 m% de umidade. O poder calorífico superior estimado foi de 14,61 MJ.kg⁻¹.

Rendeiro e outros (2008) realizaram a caracterização de algumas biomassas provenientes da Amazônia – entre elas a casca de arroz – para fins energéticos. Como resultado, todas as biomassas avaliadas exibiram alto teor de voláteis (entre 70 e 80 m%) e, conseqüentemente, baixo teor de carbono fixo (entre 20 e 30 m%). Esse cenário implica em que a biomassa, de forma geral, apresenta etapas rápidas durante o processo de queima, o que a classifica como um combustível de alta qualidade, possibilitando alta eficiência de combustão.

O poder calorífico da casca de arroz pode atingir diferentes valores de acordo com a umidade da região e as condições nas quais o plantio foi submetido, chegando a 16,72 MJ.kg⁻¹ para as cascas provenientes de Santa Catarina (SANTOS, 2006) e 13,04 MJ.kg⁻¹ de São Paulo (DELLA e outros, 2005). O potencial energético da queima dessa biomassa corresponde a 50% da capacidade térmica de um carvão betuminoso de boa qualidade e de 33% da capacidade térmica do petróleo (DELLA e outros, 2005).

A Tabela 4 apresenta os resultados das análises elementar (a) e imediata (b) da casca de arroz encontrados na literatura.

Tab. 4 – Valores encontrados na literatura para a análise elementar e poder calorífico (a) e a análise imediata (b) da casca de arroz

(a) REFERÊNCIA	C (m%)	H (m%)	N (m%)	S (m%)	PCS (MJ.kg ⁻¹)
Armesto e outros (2002)	42,3	6,1	1,1	0,04	16,30
Della e outros (2005)	-	-	-	-	13,04
Santos (2006)	-	-	-	-	16,72
Ramírez e outros (2007)	36,60	5,83	3,31	0,01	14,61
Parthasarathy e outros (2013)	37,17	5,16	0,29	-	-

(b) REFERÊNCIA	UMIDADE (m%)	VOLÁTEIS (m%)	CARBONO FIXO (m%)	CINZAS (m%)
Armesto e outros (2002)	9,4	74	13,2	12,8
Ramírez e outros (2007)	9,3	57,7	15,4	17,6
Rendeiro e outros (2008)	-	70 – 80	20 – 30	-
Parthasarathy e outros (2013)	6,80	66,99	7,77	18,45

3.3.4 Aplicação em geração térmica

A fim de explorar o seu conteúdo orgânico, diversos processos de conversão podem ser aplicados à casca. A biomassa, em geral, é uma fonte de energia capaz de produzir calor, energia e combustíveis líquidos ou gasosos de acordo com o processo de transformação termoquímico

ao qual foi submetida. Como muitas biomassas lignocelulósicas, a casca de arroz é adequada e frequentemente utilizada como matéria-prima para a conversão bioquímica em etanol. Nas indústrias de beneficiamento do arroz, as cascas têm sido queimadas em caldeiras fogotubulares, visando à obtenção de vapor superaquecido tanto para troca térmica com o ar na secagem do cereal, quanto para a produção do arroz parboilizado. Alternativamente, esse resíduo tem sido queimado com o objetivo de produzir calor e, conseqüentemente, eletricidade.

A casca de arroz, fonte de energia renovável dotada de características físico-químicas complexas, atrai muitas pesquisas ao redor do mundo que se dedicam ao estudo da sua conversão termoquímica. Os tipos de conversão aplicados à biomassa podem ser classificados, segundo a natureza dos processamentos primários, em: termoquímicos, bioquímicos e físicos. A conversão termoquímica recebe destaque por ser amplamente empregada em escala industrial. A Figura 8 ilustra as três técnicas de conversão termoquímica às quais a casca de arroz pode ser submetida e os principais produtos obtidos.

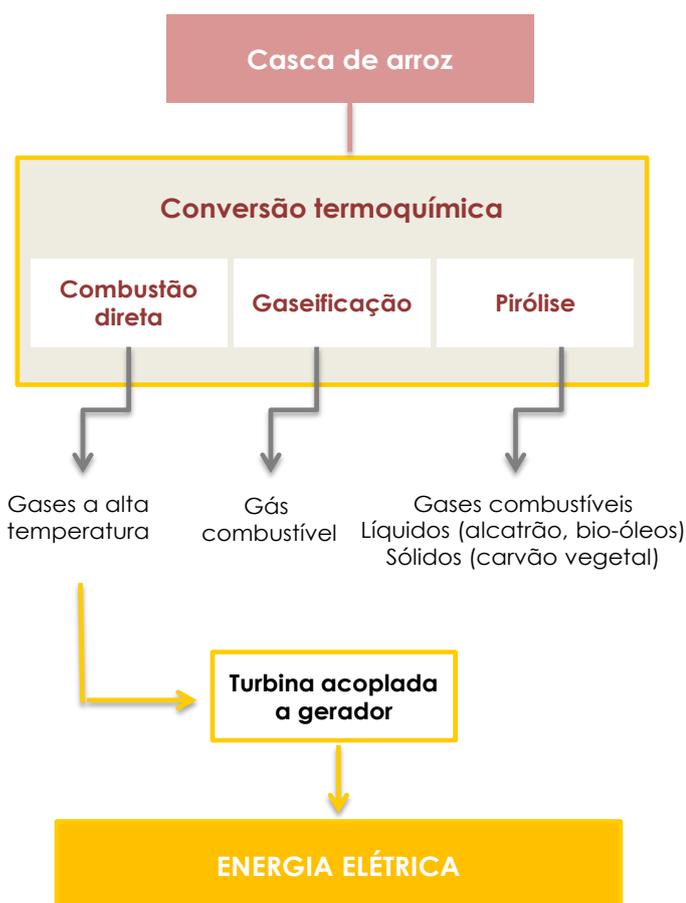


Fig. 8 – Processos de conversão termoquímica aplicados à casca de arroz (adaptado de ANEEL, 2005)

A conversão termoquímica baseia-se na transformação da energia de ligação (existente nas moléculas da biomassa) em calor e pode ser dividida em duas categorias. A primeira categoria envolve a utilização direta da biomassa como combustível para a combustão, e, posteriormente, para a geração de eletricidade. A segunda categoria envolve a obtenção de outras formas úteis de produtos energéticos antes de sua utilização como fonte de energia.

As três principais rotas disponíveis para a obtenção de energia a partir da biomassa são: combustão direta, gaseificação e pirólise. Essas rotas podem ser diferenciadas pela quantidade de gás oxigênio existente no processo. A combustão ocorre em meio aerado, enquanto que a pirólise ocorre na ausência total ou parcial de gás oxigênio. Para fins energéticos, a combustão direta da biomassa é o processo termoquímico mais utilizado industrialmente.

A reação química de interesse para o presente estudo é a combustão de dois tipos de biomassa: cascas de arroz polido ou parboilizado (compostas por lignina, celulose e hemicelulose), reação altamente importante do ponto de vista energético. Uma vez que a biomassa apresenta alto teor de umidade, a eficiência do processo de combustão é prejudicada. Quanto maior o teor de umidade contido na biomassa, maior a quantidade de energia necessária para iniciar o processo de queima. Isto é, maior é a quantidade de energia requerida para vaporizar a água e menor é a energia liberada durante a combustão. Nesse caso, o poder calorífico é reduzido e ocorre maior formação de cinzas constituídas, em sua maioria, por componentes inorgânicos e também por resíduos orgânicos devido à queima ineficiente.

Nas usinas de beneficiamento, as cascas de arroz são empregadas como fonte de calor para secagem e parboilização do cereal. Em outro caso, as cascas são direcionadas para a geração de energia elétrica renovável. Essa iniciativa, no entanto, se sobressai devido à viabilização econômica e sustentabilidade ecológica: o dióxido de carbono gerado na queima é contrabalanceado com aquele capturado pela plantação de arroz (BAVARESCO e outros, 2008).

A composição química da biomassa influencia diretamente a sua eficiência de combustão. Os produtos finais de uma combustão eficaz são gases quentes (CO_2 , N_2 e H_2O) com baixo teor de poluentes, como o monóxido de carbono (CO) e materiais particulados. Reciprocamente, a queima inadequada pode gerar diversos poluentes como: fumaça, gases ácidos, compostos orgânicos voláteis e materiais particulados que causam impactos adversos sobre a saúde humana (MARTÍNEZ e outros, 2011). As reações de queima são afetadas significativamente devido à umidade excessiva e à baixa densidade energética da biomassa, o que também dificulta o seu armazenamento e transporte.

A geração termoelétrica implica necessariamente na liberação de calor residual (limitação termodinâmica), que pode ser aproveitado, ainda que parcialmente, através da cogeração. Além de ser uma alternativa relevante para a geração de energia, a cogeração é uma forma de racionalização do uso de recursos naturais e de redução de impactos ambientais negativos particularmente no quesito emissão de gases do efeito estufa. Um sistema padrão de cogeração consiste em uma turbina a vapor ou a gás – que aciona um gerador de corrente elétrica – e um trocador de calor que recupera o calor residual para produzir água aquecida ou vapor. Desse modo, economiza-se até 30% de combustível, aumentando a eficiência térmica do sistema, podendo atingir um índice de 90% (ANEEL, 2005).

3.3.5 Análise das cinzas

Do ponto de vista da queima da casca de arroz em usinas termoelétricas, garantir a combustão completa em menores temperaturas é altamente desejado. XIONG e outros (2009) observaram que as propriedades físico-químicas e a estrutura amorfa das cinzas dependem fortemente da temperatura de queima. A diminuição da temperatura de combustão da casca de arroz é favorável para a obtenção de sílica amorfa porosa com alta área superficial. Além disso, a redução da temperatura de combustão permite alongar a vida útil dos equipamentos, reduzindo a corrosão e as perdas de calor através da parede, além de melhorar a segurança à explosão das instalações.

As condições do processo de conversão (combustão, pirólise ou gaseificação) estabilizam as características físico-químicas dos produtos finais, inclusive das cinzas (MARTÍNEZ e outros, 2011). Se as condições operacionais do forno forem adequadas, é possível obter cinzas com alta qualidade, ou seja, alta característica pozolânica e superfície específica. Desse modo, o resíduo torna-se nobre com diversas aplicações na construção civil, indústria química, cerâmica, dentre outras. Assim, seria possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, pois o farelo, gérmen e outras partes já têm seu destino no mercado (BAVARESCO e outros, 2008).

As cinzas da casca de arroz são subproduto da transformação termoquímica da casca e podem ser constituídas, em média, 95 a 98%, em massa, de sílica na forma hidratada perfazendo 13 a 29 m% do total da casca (PETRUS e NOORDERMEER, 2006). Este é um resultado esperável, visto que o elemento químico silício é o segundo mais abundante nos solos e assume principalmente a forma de silicatos, além de ser um dos principais constituinte do quartzo. Raij e Camargo (1973) declaram que, na solução do solo, a sílica (SiO_2) encontra-se provavelmente

na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) sendo por seu intermédio transportada às raízes das plantas. Isto é, a absorção de sílica é diretamente proporcional à concentração de ácido monossilícico no solo. Tal ácido é concentrado na casca e no caule devido à evaporação de água e, em sequência, sofre polimerização, formando a membrana sílico-celulósica.

Pesquisas desenvolvidas na área da construção civil indicam as cinzas de casca de arroz (CCA) como um favorável integrante do cimento na produção de concreto (CARLOS e KHANG, 2008). Inúmeros estudos comprovam as vantagens relevantes no emprego das CCA que, aliadas ou não a outros aditivos, são capazes de compor parte do cimento conferindo durabilidade, compressão e desempenho de resistências superiores aos concretos.

Della e outros (2002) desenvolveram uma metodologia para a obtenção de sílica ativa com alta área superficial específica a partir das cinzas da casca de arroz. Entre outras alternativas para a aplicação das cinzas, têm-se: produção de carbetos de silício (SiC), uso como adsorventes, suporte de catalisadores metálicos, carga em polímeros, síntese de zeólitas e obtenção de diferentes silicatos (FOLETTTO e outros, 2005).

As características das cinzas da casca de arroz, no entanto, não são constantes. Estas se diferenciam de acordo com a forma de obtenção do produto, beneficiamento pelo qual o arroz foi submetido (físico, térmico ou químico), equipamento utilizado no processo, temperatura e tempo de queima. De acordo com Krishnarao e outros (2001) e Chandrasekhar e outros (2003), as cinzas da casca dependem da variação do arroz, do clima e do solo da área de plantação. O principal componente das cinzas, que é obtido em temperaturas moderadas de combustão, é a sílica amorfa (SiO_2) na faixa de 80 – 97 m%. Devido à queima incompleta dos orgânicos, as cinzas também podem conter resíduos carbonáceos.

Cabe ressaltar que as cascas de arroz são constituídas por quantidades significativas de impurezas, como por exemplo, K_2O e P_2O_5 que, mesmo após a combustão, permanecem nas cinzas. A presença desses metais alcalinos (Na^+ e K^+) e do fósforo podem reduzir a temperatura de fusão das cinzas e, conseqüentemente, causar incrustações e corrosão das superfícies metálicas dos trocadores de calor (XIONG e outros, 2009; LIM e outros, 2012). Além disso, as cinzas também são abrasivas, e, portanto, devem ser removidas obrigatoriamente dos equipamentos metálicos ao longo da combustão (FOLETTTO e outros, 2005).

Assim, a lavagem ácida da casca de arroz pode ser empregada como pré-tratamento com objetivo de remover esses elementos indesejáveis. De acordo com Xiong e outros (2009) poucos trabalhos são encontrados na literatura a respeito da influência de pré-tratamentos sobre a eficiência de combustão da casca de arroz. Segundo os autores, para fins energéticos, o pré-tratamento é considerado apenas um aumento nos custos.

3.4 ANÁLISES TÉRMICAS

3.4.1 Princípios

Uma boa compreensão acerca do comportamento térmico de qualquer material à medida que se desenvolvem as reações de combustão pode ser essencial para o projeto de novas instalações e, inclusive, melhoria de processos já empregados industrialmente. Estimar a energia total disponível para a geração de calor e discriminar os estágios das perdas envolvidas, assim como as faixas de temperatura nas quais ocorrem são, de tal modo, relevantes. Ao longo do aquecimento controlado nos equipamentos de análise térmica, os compostos orgânicos são submetidos a diversas mudanças químicas e físicas em sua estrutura de acordo com a energia disponível.

Mackenzie (1979) define análise térmica como grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e/ou seus produtos de reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura. A estimativa de parâmetros termodinâmicos e cinéticos, verificação dos eventos de mudanças de fase e estruturais, avaliação da estabilidade térmica do material e da sua reatividade química, análises quantitativas e qualitativas de misturas, controle de qualidade (determinação do grau de pureza), entre outros são exemplos de sua aplicação (DWECK, 2014).

A configuração do equipamento de análise termogravimétrica consiste em termobalança, forno, suportes para amostra e referência, sensores de temperatura (termopares), programador de temperatura, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. Este instrumento permite a pesagem contínua de uma amostra à medida que ela é aquecida. Em geral, a razão de aquecimento compreende a faixa de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, variando de acordo com o fabricante (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

Os recipientes utilizados para a deposição da amostra a qual se deseja analisar são chamados frequentemente de “cadinhos”. Esses podem ser constituídos de diversos materiais, entre eles cerâmicos (como alumina e sílica) e, inclusive, metálicos (tais como platina, ouro e níquel). Os cadinhos de alumina e platina são os mais utilizados, pois não apresentam nenhuma alteração física ou química mesmo quando submetidos a análises até 1600°C (WILLARD e outros, 1974). São inertes à maioria dos gases e materiais comumente analisados. O conjunto de técnicas é constituído por: análise termogravimétrica (TG), análise termogravimétrica derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA), análise dinâmico-mecânica (DMA), entre outras. Neste estudo, foram utilizadas TG, DTG e DSC.

A análise termogravimétrica (TG) baseia-se no registro das alterações na massa de uma amostra – submetida a uma programação controlada de aquecimento – em função da temperatura (DWECK e SANTOS, 1989). A TGA é fundamentada em três medidas básicas: massa, temperatura e tempo. A taxa de variação na massa, que também é uma medida de extrema importância, é obtida a partir de medidas consecutivas de temperatura. A DTG representa a derivada de variação da massa em relação ao tempo ($dm.dt^{-1}$), calculada para cada ponto da curva TG. Desse modo, a taxa de variação da massa assume valor máximo na velocidade máxima de reação do evento, voltando a zero após a transformação (pico na curva DTG) (DWECK, 2014). Pode ser expressa graficamente em função do tempo ou da temperatura.

A vantagem do uso da DTG é a indicação das etapas de perda de massa de forma mais precisa devido, principalmente, ao método diferencial no qual esta técnica é baseada. É possível verificar não somente as temperaturas iniciais e finais dos eventos, como também o instante no qual a velocidade da perda de massa é máxima. Quando a curva termogravimétrica (“curva TG”), de forma isolada, não for suficiente para interpretar as etapas envolvidas, a curva termogravimétrica derivada (“curva DTG”) torna-se necessária em adição à curva TG. Geralmente, os estudos em análise térmica baseiam-se nas técnicas TG e DTG simultâneas a fim de determinar, com maior exatidão, os estágios referentes às transformações com variação de massa das amostras (DWECK, 2014).

A técnica DSC, por sua vez, pode ser definida por monitorar as variações de entalpia da amostra (fluxo de calor) em relação à referência inerte enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. Ou seja, a amostra e a referência são submetidas às mesmas condições ao decorrer da análise (atmosfera, razão de aquecimento, etc.). Normalmente, os eventos endotérmicos (ou seja, absorção de energia para a amostra) são côncavos (curvatura para cima), enquanto os eventos exotérmicos (ou seja, liberação de energia a partir da amostra) são convexos (curvatura para baixo). As áreas desses picos representam a energia absorvida ou liberada em cada transformação (DWECK, 2014).

As análises referentes às técnicas TG, DTG e DSC podem ser realizadas sob duas principais condições: em atmosfera oxidante (geralmente, usando-se ar) ou em atmosfera inerte (usando-se nitrogênio ou hélio, por exemplo). Em meio oxidante, a amostra, submetida à programação controlada de temperatura, reage com o ar, sendo levada à oxidação dos seus componentes (caso do presente estudo).

3.4.2 Aplicações em biomassa

Conforme visto anteriormente, tanto o carvão quanto a casca de arroz são materiais ricos em compostos orgânicos e inorgânicos, o que faz com que o processo térmico seja complexo. Ao longo da combustão, diferentes fenômenos físicos e químicos estão envolvidos. Os principais são: perda de umidade por vaporização, volatilização de orgânicos leves, oxidação e combustão. Os dois primeiros fenômenos são processos endotérmicos, enquanto que oxidação e combustão são processos exotérmicos.

Trabalhos anteriores dedicados ao estudo da pirólise de biomassas lignocelulósicas revelam que a ordem de degradação térmica é dada por: perda de umidade, degradação da hemicelulose, degradação da celulose e, por fim, degradação da lignina. Parthasarathy e outros (2013) efetuaram a análise termogravimétrica da casca de arroz, serragem e palha de trigo a fim de avaliar o comportamento térmico das amostras. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de gás nitrogênio da temperatura ambiente até 800°C sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Tendo em vista que as biomassas estudadas são lignocelulósicas, observou-se comportamento similar em relação à perda de massa para todas as amostras. Três principais regiões foram identificadas: desidratação, degradação de hemicelulose/celulose e degradação de lignina.

Bo e outros (2009) avaliaram a pirólise de biomassas lignocelulósicas e constataram que a degradação da hemicelulose ocorre em temperaturas menores do que 350°C, a degradação da celulose entre 250 e 500°C e a degradação da lignina em temperaturas superiores a 400°C. Nachenius e outros (2013) também estudaram as reações de pirólise de biomassas utilizando TGA. Até 100°C, observou-se perda de água livre devido à umidade contida na biomassa. De 100°C a 160°C, a perda de massa foi atribuída à água combinada. A celulose, a hemicelulose e a lignina iniciaram sua degradação acima de 180°C.

XIONG e outros (2009) avaliaram as fases de perda de massa ao longo da combustão da casca de arroz utilizando a análise termogravimétrica. Os experimentos foram realizados da temperatura ambiente até 1150°C sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em ar. A partir dos dados da curva TG, identificaram-se cinco etapas de perda de massa nas faixas de temperatura de 37 a 118°C, 118 a 220°C, 220 a 309°C, 309 a 498°C e acima de 498°C. A primeira etapa está associada à perda de umidade absorvida pela casca e a segunda pode ser atribuída à perda de água residual ou outras moléculas ligadas à superfície da casca. A combustão ocorre principalmente nas etapas 3 e 4. A última perda de massa pode ser atribuída a alguns gases

residuais ou produtos gasosos provenientes de reações de substituição e de condensação de grupos silanol (SiH_3OH).

XIONG e outros (2009) também estudaram o comportamento térmico de combustão da casca de arroz através da técnica DTA. Observaram-se um pico endotérmico em baixas temperaturas (37 a 118°C), três picos referentes a eventos exotérmicos entre 220 e 498°C e um pico endotérmico entre, aproximadamente, 500 e 1200°C . O primeiro pico endotérmico foi atribuído à perda de umidade da casca, conforme citado anteriormente. Os picos exotérmicos ocorrem devido ao processo de oxidação e combustão dos componentes orgânicos. As temperaturas aproximadas referentes a esses picos foram: 298, 347 e 422°C .

3.4.3 Estabilidade termo-oxidativa

A estabilidade termo-oxidativa pode ser avaliada por meio de parâmetros, tal como a “*onset Temperature (Tonset)*”, que corresponde à temperatura extrapolada inicial de um evento, sendo obtida por extrapolação em curvas de análise térmica (TG ou DTG, por exemplo). Isto é, estima-se a “*Tonset*” a partir da intersecção de duas retas tangentes. Uma refere-se à linha de base antes do início do evento, e outra corresponde à inclinação subsequente da curva ao decorrer do evento. A Figura 9 apresenta a estimativa da “*Tonset*” em uma curva DSC.

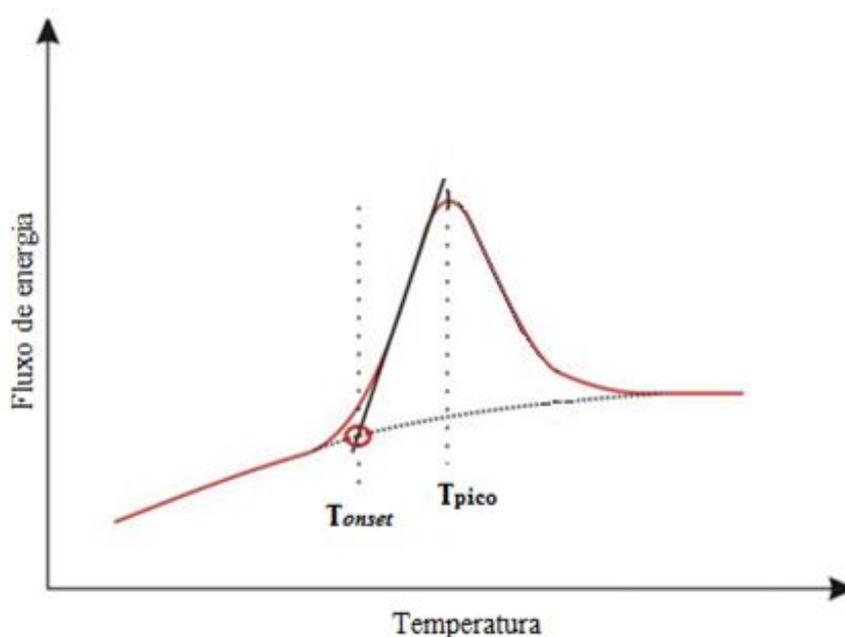


Fig. 9 – Estimativa da temperatura de *onset* em uma curva DSC

A “*Tonset*” é considerada como um parâmetro cinético, uma vez que é função de tempo e temperatura, e não uma propriedade termodinâmica (MARCUS e BLAINE, 1997). Esse parâmetro é muito relevante em estudos sobre estabilidade termo-oxidativa de materiais orgânicos, sendo comumente empregado para tal. Kučerík e outros (2006) avaliaram a estabilidade termo-oxidativa de ácidos húmicos da lignina a partir da estimativa da “*Tonset*” utilizando as técnicas TG e DTA. Castelló (2009) também empregou tais técnicas para o estudo de caracterização e de volatilização da glicerina. A estabilidade térmica da glicerina foi verificada, tanto em atmosfera inerte (pirólise) quanto em atmosfera oxidante (combustão), utilizando-se como parâmetro de comparação a “*Tonset*” a partir das curvas TG e DTA.

Coelho e outros (2015) avaliaram a estabilidade termo-oxidativa de óleos lubrificantes contaminados por gasolina do tipo C a partir do cálculo gráfico da “*Tonset*” em curvas TG e DTG. Inclusive, é possível encontrar uma correlação estatística entre o poder calorífico de um material orgânico e sua estabilidade termo-oxidativa. Dweck e Sampaio (2004) provaram uma relação linear inversa entre o poder calorífico – estimado a partir das análises térmicas TG e DTA simultâneas – e a estabilidade termo-oxidativa de óleos vegetais.

3.5 PODER CALORÍFICO

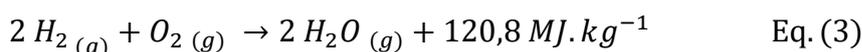
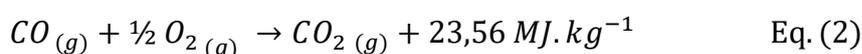
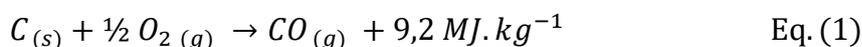
3.5.1 Processo de combustão

O processo de combustão é responsável, atualmente, pela geração de grande parte da energia mundial, principalmente, destinada para transporte e eletricidade. Cortez e outros (2008) relatam que o estudo dos combustíveis e de seu processo de combustão é um dos campos mais relevantes para o desenvolvimento tecnológico. Consoante Hilsdorf e outros (2004), os combustíveis podem ser definidos como substâncias capazes de liberar energia térmica ao reagirem quimicamente com oxigênio. No entanto, um combustível só é considerado como industrial se for disponível, rico em orgânicos e capaz de liberar calor, em quantidades expressivas, quando submetido à combustão em ar atmosférico. Cabe destacar que, além das características citadas, também deve ser capaz de gerar calor de modo facilmente controlável.

Os combustíveis gerados via petróleo apresentam, predominantemente, hidrocarbonetos em sua composição. Uma vez que o material orgânico sofre combustão completa, os eventos de quebra das ligações covalentes (por exemplo, C–H) e da reorganização dessas ligações em moléculas mais simples, liberam energia. Desta forma, o processo de combustão é classificado como um evento exotérmico. Isto é, a combustão de um composto orgânico possibilita a obtenção de um produto de alto valor comercial, o calor, o qual é armazenado nos gases

liberados (chamados de gases de combustão ou gases quentes). Dado que apresentam fracas interações intermoleculares (forças de Van der Waals), esses produtos encontram-se no estado gasoso.

Os processos de combustão de compostos orgânicos iniciam-se prioritariamente em fases gasosas oriundas de processos de volatilização ou craqueamento. Em seguida, ocorre a queima de sólidos combustíveis residuais em maiores temperaturas. As reações de combustão são, fundamentalmente, reações de oxidação. As principais etapas envolvidas na reação de combustão de um composto orgânico e a energia liberada por kg de combustível estão exemplificadas nas Equações 1, 2 e 3 (SMITH e outros, 2000).



No caso acima, na primeira etapa forma-se CO, que a seguir é oxidado a CO₂. A reação global referente às reações das Equações 1 e 2 é expressa pela Equação 4.



A quantidade de gás oxigênio necessária para oxidar totalmente um composto é chamada de oxigênio estequiométrico. Visto que a proporção molar entre C e O₂ é 1:1 e a massa molar do carbono é 12 g.mol⁻¹ enquanto que do gás oxigênio é 32 g.mol⁻¹, o oxigênio estequiométrico é 32 g de O₂ para cada 12 g de C. Isto é, 2,67 g O₂ por grama de C. Geralmente, a quantidade de gás oxigênio empregada no processo de combustão é maior do que a quantidade estequiométrica, a fim de garantir combustão completa.

Quando a disponibilidade de O₂ é inferior à necessária, ocorre oxidação parcial do combustível cujo resultado são resíduos orgânicos de maior massa molecular não queimados. Assim, monóxido de carbono (CO) é formado em maior quantidade do que CO₂, o que acarreta em menor liberação de energia. Além disso, são emitidos mais materiais particulados devido à formação desses resíduos orgânicos remanescentes.

Como essas reações são fortemente exotérmicas e rápidas, podem ser consideradas irreversíveis. O emprego de oxigênio puro só se justifica em plantas de grandes potências

devido ao alto custo envolvido na separação de oxigênio do ar. A maioria dos processos de combustão industrial utiliza ar como agente oxidante (RENDEIRO e outros, 2008). A grande vantagem da utilização do ar é que o gás nitrogênio (N_2), como inerte, absorve parte da energia liberada na combustão, que aumenta sua temperatura (calor sensível). Conseqüentemente, a temperatura da chama é reduzida assim como a temperatura de saída dos gases, preservando a estrutura metálica dos equipamentos, porém desfavorecendo a cinética reacional.

Sem a presença do N_2 , a temperatura da chama pode ultrapassar o limite máximo suportado, causando inclusive o colapso das paredes da câmara de combustão. Como desvantagem, a altas temperaturas, o N_2 sofre dissociação e, em seguida, reage com o radical livre de oxigênio formando os óxidos de nitrogênio (NO_x). Sendo assim, busca-se, no projeto, uma condição ótima de excesso de ar para o controle da temperatura de chama a fim de favorecer a cinética e preservar os equipamentos metálicos.

A queima dos combustíveis fósseis contribui severamente para a intensificação do aquecimento global tendo em vista a emissão de gases poluentes na atmosfera. Justifica-se tal afirmação porque a maioria dos combustíveis fósseis contém altos teores de enxofre e nitrogênio, considerados impurezas. Nesse caso, além do conteúdo de carbono (C) e hidrogênio (H) – elementos majoritários – oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) também estão presentes. Conseqüentemente, como produtos da combustão, podem-se obter gases do efeito estufa (por ex. CO_2) e gases nocivos à saúde humana e/ou estruturas metálicas (CO , NO_x e SO_x). O produto de combustão varia de acordo com a natureza química do combustível e a temperatura da reação.

Segundo Hilsdorf e outros (2004), o teor de C, H e S influenciam diretamente a qualidade do combustível. Quanto maior o conteúdo desses elementos, maior energia (calor) é despreendida na queima. Em contrapartida, o oxigênio é indesejável, pois considera-se já ligado ao hidrogênio, o que reduz o calor liberado. Como é desfavorável que o nitrogênio reaja quimicamente com oxigênio, ainda que libere calor, devido à formação dos óxidos NO_x , baixo teor de nitrogênio também é desejável.

Desta forma, no que se refere ao controle de poluição ambiental em plantas de combustão, é necessário acompanhar não apenas a emissão desses gases como também dos sólidos gerados, tal como as cinzas volantes. Na queima dos combustíveis fósseis, o enxofre é oxidado, cerca de 97 m%, a dióxido de enxofre (SO_2) e, em menor proporção, a óxido sulfúrico SO_3 . Isto é, o SO_3 reage com a água, a temperaturas abaixo de $400^\circ C$, formando ácido sulfúrico (H_2SO_4). Segundo Rendeiro e outros (2008), tais compostos sulfurados são extremamente corrosivos danificando as superfícies metálicas das câmaras de combustão e trocadores de calor,

além dos instrumentos de coleta de particulados (filtros eletrostáticos e de manga). Nos filtros, as fibras sintéticas não resistem à presença do H_2SO_4 adsorvido aos materiais particulados que são arrastados pelos gases de combustão.

Em relação aos óxidos de nitrogênio (NO_x), cerca de 95 m% correspondem ao monóxido de nitrogênio (NO) e o restante, dióxido de nitrogênio (NO_2). Esses compostos reagem com o oxigênio presente no ar atmosférico formando ozônio (O_3) e, devido à umidade, ácido nítrico (HNO_3). O ozônio em baixa altitude é irritante aos olhos e responsável pela infecção das vias respiratórias.

Fora os danos à saúde humana, os óxidos de enxofre e nitrogênio oferecem riscos ao meio ambiente devido à formação da chuva ácida – responsável por acidificar os rios e águas subterrâneas, além alterar o pH dos solos e causar corrosão em edificações. Rendeiro e outros (2008) comentaram que a emissão desses óxidos, por equipamentos de combustão, corresponde a um total de 93.106 toneladas por ano, em que as usinas termoelétricas – movidas a combustíveis fósseis – representam 70 m%. De acordo com Badr e Propert (1994), a queima de combustíveis fósseis representa a principal origem da emissão de compostos sulfurosos na atmosfera.

O enxofre está presente em todos os tipos de carvão, seja em pequenas percentagens (traços) até cerca de 10 m% ou mais. O carvão brasileiro de Candiota contém, em média, 1 m% de enxofre em sua composição. O enxofre contido no carvão está associado tanto ao conteúdo orgânico quanto ao inorgânico, sendo classificado como pirítico, sulfático e orgânico (LOWRY, 1968; FALLAVENA e outros, 2013). O enxofre orgânico está presente em carvões devido à decomposição da matéria ao longo dos anos, e, portanto, é distribuído uniformemente no carvão. São divididos em quatro principais grupos: mercaptans, sulfetos, dissulfetos e tiofenos. O enxofre inorgânico apresenta-se, em maior parte, como pirítico (90 m%) e o restante (10 m%) na forma de sulfático.

O conteúdo de enxofre pirítico é bastante variável no carvão mineral, sendo possível amostras de uma mesma camada de carvão apresentarem teores muito diferentes. O enxofre sulfático, por sua vez, ocorre principalmente na forma de sulfato de cálcio (LOWRY, 1968). Geralmente, o sulfático não sofre qualquer alteração durante a combustão e permanece nas cinzas, ao passo que o enxofre orgânico e pirítico são oxidados a SO_2 e SO_3 e, dessa forma, liberados na atmosfera (BADR e PROPERT, 1994).

Neste contexto, o conteúdo desprezível de enxofre em sua composição impulsiona intensamente o uso da biomassa vegetal para a geração de energia a partir da queima. A necessidade de promover a combustão de carvão mineral de acordo com o padrão de emissões

que atendam as rígidas condições exigidas pelos órgãos fiscalizadores ambientais, onerosos sistemas de limpeza de gases são utilizados. Por exemplo, somente é permitida a emissão máxima de $5,0 \text{ mg de SO}_2 \cdot \text{kcal}^{-1}$ nos efluentes gasosos gerados a partir de fontes fixas em áreas classe II e III, segundo a Resolução CONAMA 08 de 1990. Esses equipamentos encarecem o custo da energia gerada por esse tipo de combustível, tornando-a pouco competitiva.

Zen e outros (2011) estudaram a combustão mista de carvão mineral de Candiota e lenha a fim de garantir a emissão de compostos sulfurosos dentro das limitações impostas pela legislação brasileira. Huges e Tilmann (1998) mostraram que, a princípio, a proposta da combustão mista concentrava-se apenas na mitigação dos danos ambientais causados pela emissão dos gases de efeito estufa a partir de queima de combustíveis fósseis. Em sequência, surgiram outros importantes fatores, tal como o valor agregado de coprodutos e/ou subprodutos que podem ser obtidos a partir da combustão mista. Em decorrência das características neutras do CO_2 e do baixo teor de enxofre da biomassa, estudos sobre a incineração mista têm sido recentemente realizados em diferentes tipos de reatores.

Assim, misturas adequadas entre a casca de arroz, resíduo agroindustrial abundante, e o carvão, combustível geograficamente disponível, são promissoras como combustível complementar para a geração de energia limpa. Além de aprimorar a eficiência energética, é possível adequar as emissões de compostos sulfurosos apenas com a combinação da casca de arroz com o carvão. Além do mais, conforme dito anteriormente, na combustão da casca de arroz, obtêm-se cinzas de alta qualidade, ricas em sílica, e, portanto, de alto valor agregado.

3.5.2 Definição

O poder calorífico (PC) de qualquer combustível está diretamente associado à liberação de energia resultante da quebra das ligações dos orgânicos e da formação dos produtos de combustão (gases não condensáveis e vapor d'água). Na verdade, o poder calorífico relaciona-se com o "potencial energético" do material, independentemente de ser ou não realizada a combustão. Rendeiro e outros (2008) apresentam o conceito de calor de reação (Q_r) como a energia liberada por mol de reagente, em reação estequiométrica, até que o equilíbrio térmico seja estabelecido entre produtos e reagentes.

A Equação 5 apresenta a aplicação da primeira lei da Termodinâmica, a pressão constante, na qual o calor de reação é igual à diferença entre as entalpias absolutas dos produtos e reagentes. A entalpia absoluta de uma substância é calculada a partir de sua entalpia de formação e de variação. A primeira está associada à sua energia química e a segunda depende

unicamente da temperatura. Assim, a entalpia do produto ou reagente corresponde à soma do calor de formação a 298K e do calor sensível de 298K até a temperatura adiabática de chama.

$$Q_r = H_p - H_r \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde:

- Q_r representa o calor de reação;
- H_p e H_r correspondem, respectivamente, às entalpias dos produtos e reagentes.

Em reações exotérmicas, tal como a combustão, o calor de reação apresenta valor negativo, visto que a entalpia dos reagentes é maior do que a dos produtos. Além disso, trata-se de uma grandeza em geral expressa em base molar. O poder calorífico corresponde numericamente ao calor de combustão usualmente expresso em base mássica. A Equação 6 exhibe a conversão de unidades utilizando-se a massa molar do combustível.

$$PC = \frac{-Q_r}{MM_c} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde:

- Q_r representa o calor de reação;
- MM_c corresponde à massa molar do combustível.

Cortez e outros (2008) definem o poder calorífico como a quantidade de energia liberada, na forma de calor, por unidade de massa de combustível submetido à combustão completa. Um combustível é constituído sobretudo de hidrogênio e carbono. Sabendo-se que o poder calorífico do hidrogênio é cerca de 120 MJ.kg^{-1} , enquanto que o do carbono é aproximadamente 34 MJ.kg^{-1} , quanto mais rico em hidrogênio for o combustível, maior será o seu poder calorífico.

No entanto, o poder calorífico de um combustível não depende somente do teor de orgânicos, mas também do teor de umidade presente no material. Quanto maior o teor de umidade, maior a energia necessária para vaporizar toda água livre e, por conseguinte, dar início a combustão dos orgânicos. Logo, quanto menor o teor de umidade presente, melhor a qualidade do combustível, ou seja, o aproveitamento energético da queima.

O poder calorífico é considerado parâmetro essencial para o dimensionamento de equipamentos de troca térmica em centrais de combustão e gaseificação. De acordo com o projeto, a presença da água na fase líquida pode ser altamente prejudicial, como no caso de

equipamentos de troca térmica (RENDEIRO e outros, 2008). O poder calorífico pode ser expresso de duas formas: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). Consoante Dweck (2014), o PCI é a quantidade energia liberada por unidade de massa do combustível, quando queimado completamente, desde que a água – produto da combustão – encontre-se no estado vapor após a combustão. Já o PCS refere-se ao calor de combustão quando a água produzida na combustão dos orgânicos é condensada.

O procedimento experimental, executado em laboratórios, para a medida do poder calorífico superior é realizado com o auxílio de calorímetros, equipamentos adiabáticos (sem troca térmica externa) (SANTIAGO, 2007). Promove-se a combustão de quantidade conhecida do combustível a fim de medir a energia liberada ao longo da queima. A determinação do PCS de combustíveis sólidos é padronizada pela norma ASTM D2015-77 empregando-se bomba calorimétrica adiabática (ASTM, 1983), em cuja operação, a água formada na combustão é condensada.

A bomba calorimétrica é capaz de aferir o conteúdo energético de qualquer material sólido tendo em vista sua combustão completa com oxigênio puro em excesso. Tal instrumento é considerado um sistema termodinamicamente isolado a volume constante (sem troca mássica e térmica com o ambiente externo). A medida do PCS é realizada indiretamente a partir da variação de temperatura do fluido de resfriamento (geralmente água líquida inicialmente a 25°C) responsável pela absorção, sem perdas, de toda energia liberada durante a combustão.

Para dimensionar a potência de plantas térmicas, como os gases de combustão saem dos fornos a altas temperaturas sem condensar, torna-se mais útil a análise dos combustíveis utilizando-se PCI. Assim o é visto que, em geral, os fornos funcionam como um sistema aberto no qual a umidade contida no combustível passa do estado líquido para vapor, seguindo juntamente com os gases de combustão para a chaminé. O PCI (kJ.kg^{-1}) pode ser calculado, a partir do PCS (kJ.kg^{-1}), subtraindo-se a energia correspondente à condensação da água como produto da combustão, conforme a Equação 7.

$$PCI = PCS - W_c^t \lambda \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

- W_c^t corresponde ao teor mássico de água (formada na combustão dos orgânicos) em base seca;
- λ representa o calor de condensação da água a 25°C cujo valor é 2,44 MJ.kg^{-1} (SMITH e outros, 2000).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para estudos preliminares, as cinzas geradas na planta de uma indústria brasileira de beneficiamento de arroz foram submetidas às técnicas de análise térmica a fim de avaliar as fases de perda de massa bem como estimar o grau de queima de casca de arroz ao longo do processo de combustão pelo qual é submetida. As amostras coletadas na planta industrial foram denominadas CCA grelha (referente às primeiras cinzas recolhidas na grelha da câmara de combustão), CCA ciclone (referente às partículas recuperadas na separação por ciclones) e CCA manga (referente às partículas mais finas retidas no filtro de manga). As amostras CCA grelha, CCA ciclone e CCA manga foram analisadas diretamente, isto é, sem nenhuma modificação física do material.

As cascas de arroz, tanto o polido como o parboilizado, foram fornecidas por essa indústria brasileira situada na Região Sul. Conforme citado anteriormente, também se utilizou o carvão ROM fornecido pela CRM localizada no município de Candiota. A Figura 10 apresenta as cascas de arroz polido e parboilizado, como recebidas, e o carvão já pulverizado.



Fig. 10 – Fotografia das cascas de arroz polido (a), casca de arroz parboilizado (b) e carvão (c)

As cascas de arroz e o carvão não passaram por nenhum tratamento químico antes de qualquer análise. Por sua vez, as cascas foram picadas manualmente com o auxílio de tesoura e pinça a fim de padronizar uma granulometria máxima e, assim, contribuir para resultados mais homogêneos. Os testes foram realizados com o material picado passante na peneira #18 ABNT ou #16 Tyler (abertura de 1mm).

Os experimentos da análise elementar foram realizados no equipamento Analisador Elementar de CHN modelo Flash EA 1112 series do fabricante Thermo Scientific. A Figura 11 mostra uma fotografia de tal instrumento. A coluna cromatográfica empregada para a separação dos gases de combustão foi Multisepar Column PTFE (2m; 6x5mm).



Fig. 11 – Analisador Elementar de CHN

Os experimentos da análise térmica (inclusive, referentes à análise imediata) foram realizados no equipamento TG-DTA simultâneo modelo SDT Q600 do fabricante TA Instruments. A Figura 12 mostra uma fotografia de tal instrumento. Empregaram-se cadinhos de alumina com capacidade volumétrica de 90 μL do fabricante TA Instruments. Ar sintético com 20,4 – 21,4 v% de oxigênio, utilizado como gás de purga, foi adquirido da empresa Linde Gases Ltda.



Fig. 12 – Equipamento TG-DTA simultâneo modelo SDT 1322 Q600

As análises de poder calorífico superior foram efetuadas na bomba calorimétrica modelo C 200 do fabricante IKA. A Figura 13 mostra uma fotografia de tal instrumento. Empregou-se gás oxigênio (pureza de 99,95 m%) da empresa Alta Pressão Rio.



Fig. 13 – Fotografia da bomba calorimétrica modelo IKA C 200

4.2 MÉTODOS

A viabilidade técnica do uso de qualquer combustível em instalações industriais envolve fatores, tais como: disponibilidade, logística, estabilidade termo-oxidativa e potencial energético (FARIAS, 2012). Neste contexto, tanto as características químicas quanto térmicas exercem papel fundamental na especificação da qualidade de um combustível (CORTEZ e outros, 2008). Inclusive, as propriedades específicas de cada material não definem somente seu desempenho energético, mas também o classificam como combustível para combustão ou gaseificação (QUAAK e outros, 1999).

4.2.1 Análise imediata

A partir da análise imediata, obtida pelas curvas TG e DTG, especificam-se os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas. O teor de umidade está relacionado com a quantidade de água livre presente no material. Tal característica é considerada relevante para a especificação de qualidade, uma vez que o conteúdo de umidade afeta diretamente a energia líquida liberada na queima do combustível. Para elevados teores de umidade, a combustão deixa de ser autossustentável devido à exigência de mais energia para a evaporação da água livre. Isso reduz a energia final disponível, causando baixa eficiência térmica (DWECK, 2014).

Em geral, para os processos de conversão térmica – tal como a combustão – é necessário que o combustível apresente conteúdo de umidade menor do que 50 m%. No caso da biomassa, quando o teor de umidade ultrapassa 50 m%, essa é direcionada para bioconversão (QUAAK e outros, 1999). O teor de voláteis representa os gases condensáveis e não condensáveis que são liberados à medida que o combustível sofre aquecimento. O teor de carbono fixo está relacionado com os compostos orgânicos pesados remanescentes após 600 °C em ambiente inerte (VESILIND e outros, 2012).

Os conteúdos de voláteis e carbono fixo especificam a facilidade com a qual combustível é queimado. Quanto maior o teor de voláteis, maior será a facilidade com que o material será queimado e, conseqüentemente, a combustão será mais rápida. No entanto, cabe ressaltar que, geralmente, alto teor de voláteis está associado a um baixo poder calorífico visto que a entalpia de combustão dos compostos orgânicos leves é menor do que a dos pesados.

O teor de cinzas é facilmente identificado em uma queima completa. As cinzas são formadas por compostos inorgânicos em geral óxidos e/ou sais que não se volatilizam ou decompõem até 1000°C. Em alguns casos, as cinzas agem como catalisadores, acelerando as reações químicas ao longo da combustão. Por outro lado, também podem causar problemas operacionais como a incrustação e corrosão em fornos, caldeiras ou gaseificadores (BASU, 2010).

Seja qual for o processo de conversão termoquímica – combustão, gaseificação ou pirólise –, as etapas de degradação podem ser acompanhadas através da relação entre massa e temperatura. A partir das técnicas TG e DTG é possível obter também a análise imediata de qualquer material. Desta forma, destaca-se a importância do conhecimento das técnicas de análise térmica para avaliação de qualquer combustível como insumo energético.

Os materiais submetidos à análise imediata foram: casca de arroz polido, casca de arroz parboilizado e carvão. As condições experimentais da análise imediata foram: razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 600°C em gás inerte (N₂) – com isoterma durante 60 minutos – e, em seguida, sob a mesma razão de aquecimento, até 1000°C em ar. Utilizou-se o limite de 600°C conforme uma das indicações de Vesilind e outros (2012). Manteve-se por 60 minutos nessa temperatura a fim de se atingir condições de massa constante. Todas as amostras foram analisadas em triplicata em prol de resultados mais representativos.

Assim, obtêm-se graficamente os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas a partir das zonas de perda de massa registradas pela análise térmica. Em geral, a perda de massa até 200°C é atribuída à umidade, de 200 a 600°C aos voláteis e de 600 a 1000°C ao carbono fixo (VESILIND e outros, 2012). A massa residual, após 1000°C, refere-se às cinzas. Tais

conteúdos podem ser expressos em base úmida, como também em base seca (mais indicada, pois não depende do teor de umidade que pode variar sob diferentes condições ambientes).

4.2.2 Análise elementar

A análise elementar permite quantificar as frações mássicas de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Uma vez conhecidos os teores de cinzas (por análise imediata), é possível quantificar o teor de oxigênio presente no combustível por diferença. Assim, representa-se a composição química elementar cujo somatório é dado pela Equação 8.

$$C^t + H^t + O^t + N^t + S^t + A^t = 100\% \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde:

- C^t , H^t , O^t , N^t , S^t e A^t representam, respectivamente, os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio (por diferença), nitrogênio, enxofre e cinzas em base mássica.

Os materiais submetidos à análise elementar CHN foram: casca de arroz polido, casca de arroz parboilizado e carvão. Uma vez que o equipamento utilizado não mede o teor de enxofre, utilizou-se o valor médio observado na literatura.

O procedimento realizado consiste, primeiramente, na pesagem de aproximadamente 2,5 mg da amostra inserida em uma cápsula de estanho. Em seguida, a cápsula é posicionada no auto-amostrador. A amostra passa por uma espécie de reator no interior do equipamento no qual entra em combustão. Nesta etapa, utiliza-se oxigênio puro para a combustão da amostra cuja vazão volumétrica foi de $240 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Dentro do reator, está presente um tubo de quartzo preenchido com alguns reagentes conforme ilustra a Figura 14.

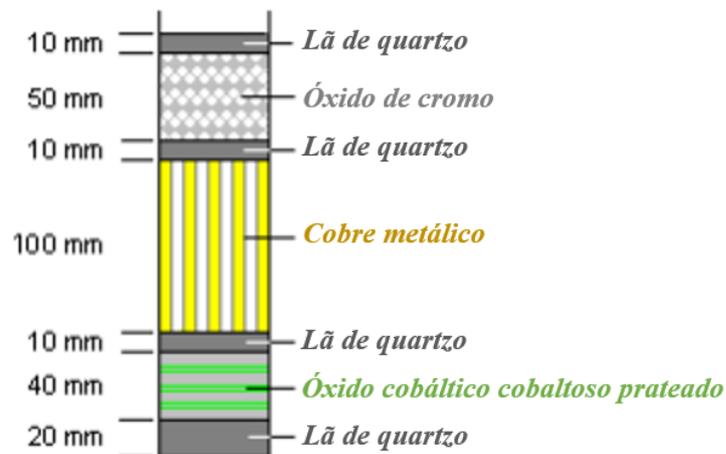
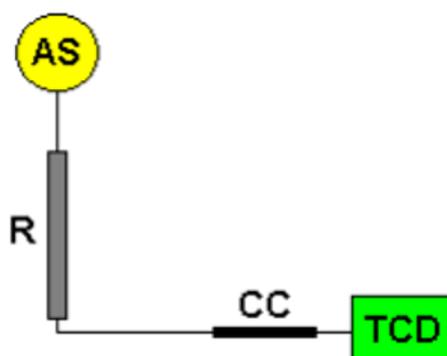


Fig. 14 – Componentes do reator utilizado na análise elementar

Após a combustão, os gases de combustão são separados por uma coluna cromatográfica e os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio são detectados por um detector de condutividade térmica. Como gás de arraste, empregou-se gás hélio na vazão $130 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura do reator permanece aproximadamente em 900°C e o forno da coluna, em 75°C . A Figura 15 apresenta um esquema resumido das etapas envolvidas. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.



LEGENDA

AS – auto-amostrador CC – coluna cromatográfica
R – reator de combustão TCD – detector de condutividade térmica

Fig. 15 – Esquema das etapas envolvidas na análise elementar

4.2.3 Análise térmica

Referente aos estudos preliminares, o grau de queima (GQ) pode ser determinado através da comparação da perda de massa de orgânicos observada para a CA bruta, CCA grelha, CCA ciclone e CCA manga. Para tal, os resultados obtidos para cada amostra devem se referir à base de mesma composição. Isto é, torna-se necessário que todas as curvas disponíveis pela análise térmica estejam referenciadas à mesma composição inicial. O teor de orgânicos pode ser calculado da maneira apresentada, isto é, em base à massa inicial de casca de arroz, pois o resíduo final contém apenas material inorgânico (predominantemente sílica).

A mudança de base foi realizada utilizando-se a massa residual identificada no final da análise (base calcinada) correspondente apenas às cinzas constituídas de inorgânicos, as quais apresentam mesma composição nas quatro amostras, uma vez que se trata da mesma casca de arroz (DWECK e outros, 2006).

Dado o exposto, o parâmetro GQ pode ser calculado através da Equação 9.

$$GQ = \frac{\% \text{ org\u00e2nicos da casca} - \% \text{ org\u00e2nicos das cinzas}}{\% \text{ org\u00e2nicos da casca}} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde:

- GQ representa o grau de queima.

Os materiais submetidos à análise térmica foram: casca de arroz polido, casca de arroz parboilizado e carvão, além de três misturas entre cada tipo de casca e carvão. As misturas foram preparadas nas proporções: 10, 30 e 50 m% de casca de arroz em carvão. Os testes de análise térmica aplicada à combustão foram realizados de acordo com o seguinte procedimento experimental padrão. As amostras foram submetidas ao aquecimento da temperatura ambiente (~ 25 °C) até 1000 °C sob a razão de aquecimento 20 °C.min⁻¹.

Como gás de purga, utilizou-se ar sintético (79mol% de N₂ e 21mol% de O₂) na vazão volumétrica 100 mL.min⁻¹. O material do cadinho utilizado nos experimentos foi alumina, utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra. O software do equipamento possibilita a análise dos dados registrados durante as corridas.

Todas as amostras foram experimentadas em triplicata em prol de resultados mais representativos. Cabe ressaltar que se efetuou a calibração do equipamento de acordo com as condições operacionais utilizadas, conforme indicado pelo fabricante.

4.2.4 Determinações de poder calorífico superior

Três métodos diferentes foram utilizados a fim de estimar o poder calorífico dos combustíveis. O primeiro, referente ao método padrão ASTM D2015-77 por bomba calorimétrica adiabática (ASTM, 1983). O segundo, proposto no presente estudo, por calorimetria exploratória diferencial (DSC). E, por fim, o terceiro método de embasamento teórico de acordo com as equações termodinâmicas.

Vale ressaltar que a análise térmica em ar tem sido utilizada em estudos sobre combustão a fim de se obterem algumas propriedades térmicas dos combustíveis (CHEN e outros, 2004; DWECK e SAMPAIO, 2004; MUNIR e outros, 2009; SEBESTYÉN e outros, 2012). Contudo, a análise térmica ainda não foi utilizada tal como o proposto neste trabalho, ou seja, como um método para estimar o poder calorífico de carvão e cascas de arroz.

4.2.4.1 Por bomba calorimétrica

O método padrão utilizado para a determinação do poder calorífico superior por bomba calorimétrica adiabática está de acordo com a técnica ASTM D2015-77 (ASTM, 1983).

4.2.4.2 Por DSC

A partir da análise térmica, é possível calcular a energia térmica liberada em função da combustão dos compostos orgânicos. A entalpia referente à queima de tais compostos pode ser calculada graficamente pela integração das áreas dos picos registrados nas curvas DSC (dos eventos exotérmicos) por massa de amostra. Este valor corresponde a um poder calorífico inferior, uma vez que a água gerada na combustão dos orgânicos não se condensa no meio reacional durante a análise.

O poder calorífico superior pode ser, então, estimado a partir do PCI encontrado utilizando-se o teor (em massa) de hidrogênio do material combustível. Isto pode ser realizado da seguinte forma. Primeiramente, vale lembrar que o teor de hidrogênio, obtido pela análise elementar, se refere ao total do contido na umidade da amostra (água livre) e do hidrogênio presente na água produzida na combustão dos orgânicos. O teor de hidrogênio referente à umidade da amostra pode ser calculado a partir da relação mássica dada pela Equação 10.

$$H^t_u = W^t * \frac{2}{18} \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde:

- H^t_u representa o teor (em massa) de hidrogênio referente à umidade da amostra;
- W^t representa o teor (em massa) de umidade da amostra obtido pela análise imediata.

Uma vez conhecido o teor de hidrogênio total e o referente à umidade da amostra, é possível especificar o teor de água produzida pela combustão dos orgânicos utilizando a relação dada pela Equação 11.

$$W^t_c = (H^t - H^t_u) * \frac{18}{2} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde:

- W^t_c representa o teor (em massa) de água produzida pela combustão dos orgânicos;
- H^t representa o teor (em massa) de hidrogênio total obtido pela análise elementar;
- H^t_u representa o teor (em massa) de hidrogênio referente à umidade da amostra.

A entalpia de condensação da água produzida na combustão dos compostos orgânicos pode ser calculada, em MJ.kg^{-1} , pela Equação 12.

$$\Delta H_c (\text{MJ.kg}^{-1}) = \lambda . W_c^t \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde:

- ΔH_c representa entalpia de condensação da água como produto da combustão;
- λ representa a entalpia de condensação da água a 25°C cujo valor tabelado é $2,44 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (SMITH e outros, 2000);
- W_c^t representa o teor (em massa) de água produzida pela combustão dos orgânicos.

Assim, considerando a energia cedida ao sistema devido à condensação da água de combustão no interior da bomba calorimétrica, é possível estimar o poder calorífico superior a partir do inferior de acordo com a Equação 13.

$$PCS (\text{MJ.kg}^{-1}) = PCI + \Delta H_c \quad \text{Eq. (13)}$$

Onde:

- PCS representa o poder calorífico superior;
- PCI representa o poder calorífico inferior obtido graficamente pelas curvas DSC;
- ΔH_c representa entalpia de condensação da água como produto da combustão.

A partir dos resultados obtidos por análise térmica, observou-se que não teria havido a combustão completa nas condições dos experimentos realizados. Por isso, estabeleceu-se um fator de conversão (F) a fim de relacionar matematicamente os valores de poder calorífico superior estimados por bomba calorimétrica (método padrão) e por análise térmica DSC (método desenvolvido no presente estudo).

4.2.4.3 Por balanços materiais e de energia

O poder calorífico de qualquer material também pode ser estimado com base na sua composição química e nos balanços materiais e de energia das reações de combustão. Neste trabalho, foram utilizadas três equações: a primeira utilizando-se os resultados da análise elementar, a segunda utilizando-se os resultados da análise imediata e o terceiro baseado nas equações termodinâmicas.

O primeiro método teórico para a obtenção do poder calorífico superior consiste na Equação 14, na qual são inseridos os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio obtidos na análise elementar (HILSDORF e outros, 2004).

$$PCS (MJ.kg^{-1}) = 33,5 C^t + 142,3 H^t - 15,4 O^t \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde:

- PCS representa o poder calorífico superior;
- C^t , H^t e O^t representam, respectivamente, os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio obtidos na análise elementar.

O segundo método teórico para a obtenção do poder calorífico superior consiste na Equação 15, na qual são inseridos os teores de voláteis e carbono fixo obtidos na análise imediata em base seca (VESILIND e outros, 2012).

$$PCS (Btu.lb^{-1}) = 8000 A^t + 14500 B^t \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde:

- PCS representa o poder calorífico superior;
- A^t e B^t representam, respectivamente, os teores de voláteis e carbono fixo obtidos na análise imediata em base seca.

A conversão entre as unidades $Btu.lb^{-1}$ e $MJ.kg^{-1}$ é dada pela Equação 16.

$$1Btu.lb^{-1} = 2,326 \cdot 10^{-3} MJ.kg^{-1} \quad \text{Eq. (16)}$$

O terceiro método teórico para a obtenção do poder calorífico superior consiste na Equação 17, na qual são inseridos os calores de formação, em $MJ.kg^{-1}$, dos produtos de combustão: CO_2 gasoso (considerando queima completa a fim de comparar com o poder calorífico superior obtido pela bomba calorimétrica), SO_2 gasoso e H_2O líquida (SMITH e outros, 2000).

$$PCS (MJ.kg^{-1}) = 32,76 C^t + 9,27 S^t + 142,78 H_c^t \quad \text{Eq. (17)}$$

Onde:

- PCS representa o poder calorífico superior;
- C^t e S^t representam, respectivamente, os teores de carbono e enxofre obtidos na análise elementar;
- H_c^t representa o teor de hidrogênio referente à água como produto de combustão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES IMEDIATA E ELEMENTAR

5.1.1 Análise imediata

A Figura 16 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para o carvão em triplicata.

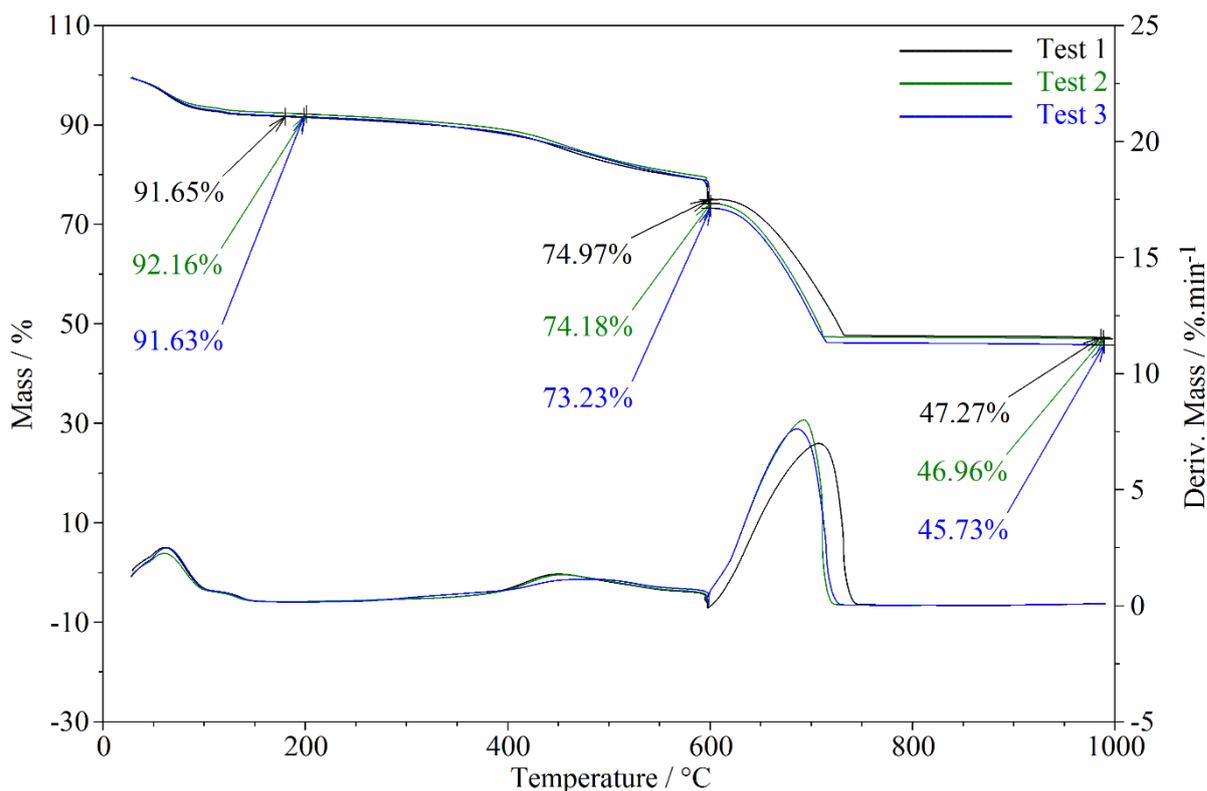


Fig. 16 – Curvas TG e DTG obtidas para o carvão por análise imediata

A partir da Figura 16, foram observadas três principais etapas de perda de massa. A primeira, referente à perda de água; a segunda, referente à pirólise em nitrogênio e a última, referente à combustão dos compostos orgânicos em ar. Os valores percentuais das massas residuais indicadas no gráfico acima foram organizados na Tabela 5.

Tab. 5 – Resultados obtidos para o carvão a partir da análise imediata

VARIÁVEL	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Umidade (m%)	8,35	7,84	8,37	8,19	0,30
Voláteis (m%)	16,68	17,98	18,40	17,69	0,90
Carbono fixo (m%)	27,70	27,22	27,5	27,47	0,24
Cinzas (m%)	47,27	46,96	45,73	46,65	0,81

Pires e outros (2001) encontraram, para o carvão de Candiota, 16,4 m% de umidade e 49,7 m% de cinzas. Lunkes (2010) também realizou a análise imediata do carvão de Candiota verificando o teor de 8,2 m% para umidade e 54,5 m% para cinzas. Os valores apresentados na Tabela 5 foram próximos aos citados por Lunkes (2010) e por Pires e outros (2001), exceto em relação ao teor de umidade. Pires e outros (2001) encontraram aproximadamente o dobro do teor de umidade apresentado por Lunkes (2010) e pelo presente estudo.

Em relação ao conteúdo orgânico, o carvão estudado apresentou em média $17,7 \pm 0,9$ m% de voláteis frente a $27,5 \pm 0,2$ m% de carbono fixo. Esses valores divergiram significativamente dos teores encontrados por Pires e outros (2001) – 23,1 m% de voláteis e 27,2 m% de carbono fixo e por Lunkes (2010) – 24,5 m% de voláteis e 21 m% de carbono fixo. Isto é, pode-se constatar certa variabilidade da composição química do carvão de Candiota tendo em vista a extensão das jazidas. Nota-se que o teor de voláteis encontrado neste estudo foi menor dentre as referências, enquanto que o teor de carbono fixo foi maior.

A Figura 17 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz polido em triplicata.

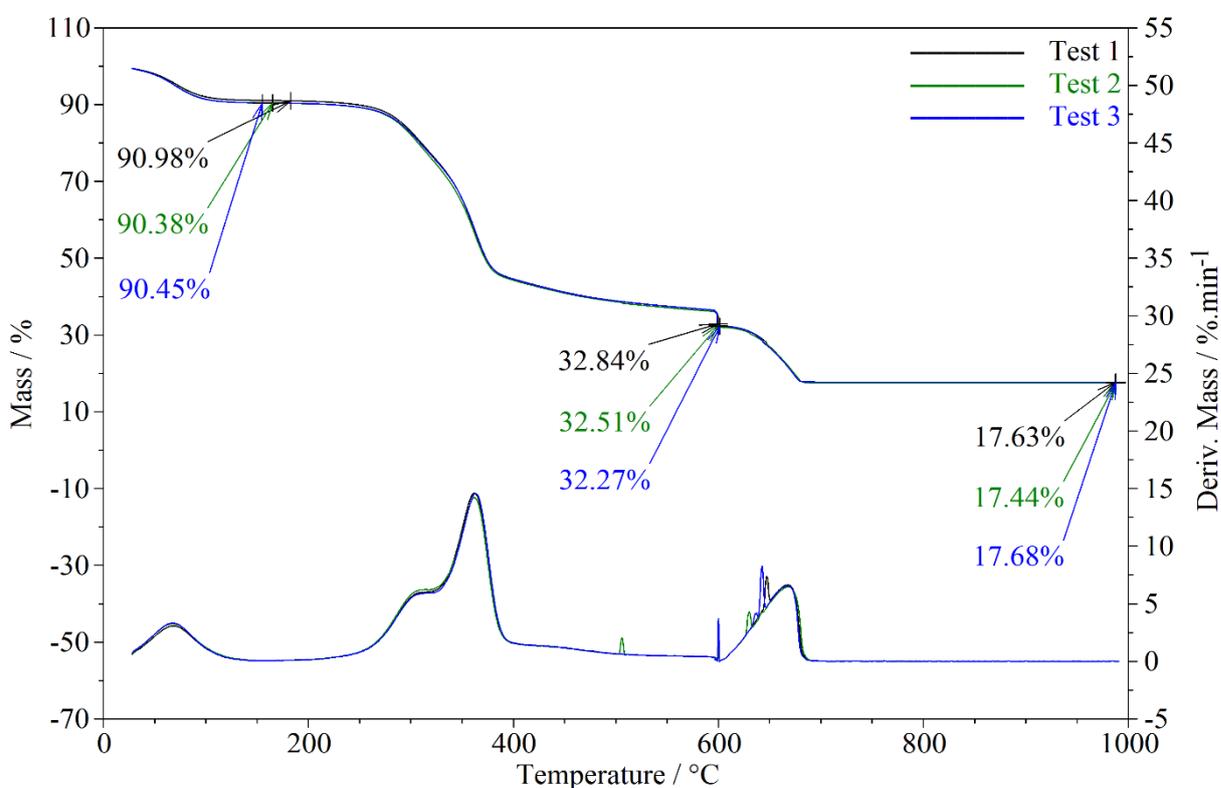


Fig. 17 – Curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz polido por análise imediata

A Figura 18 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz parboilizado em triplicata.

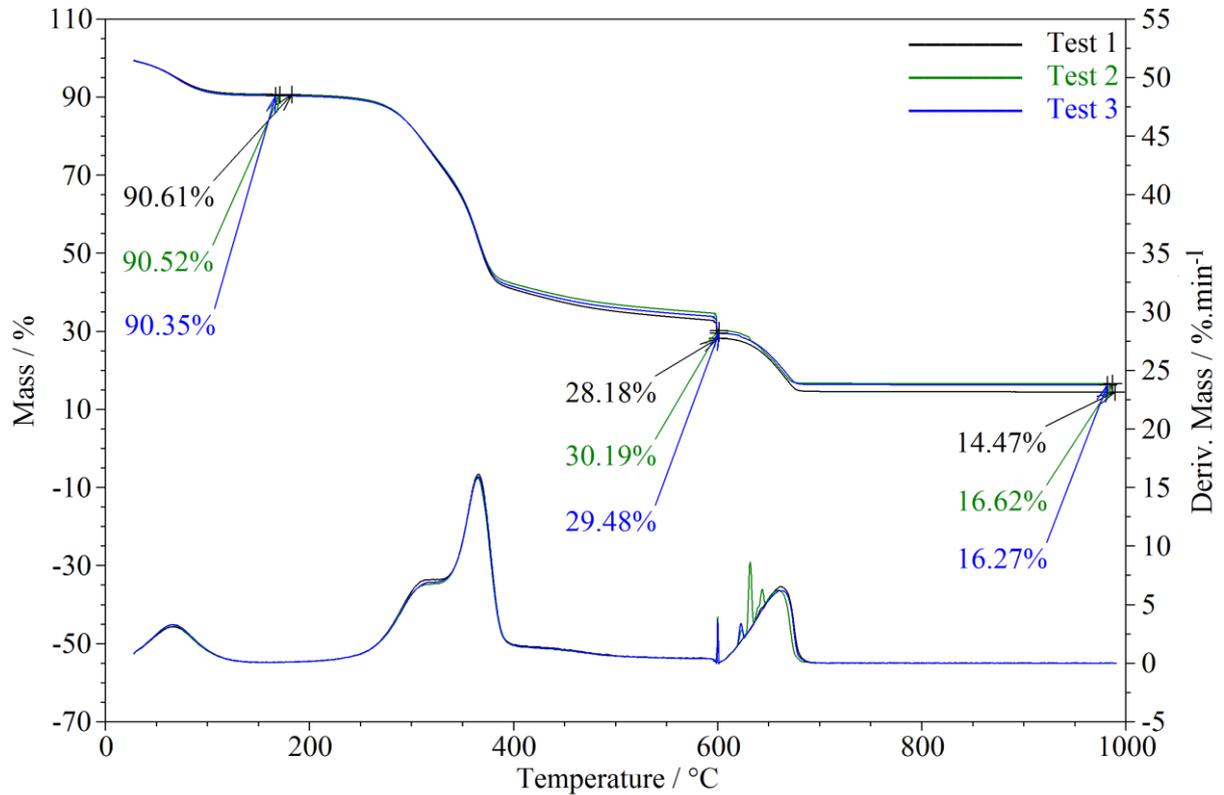


Fig. 18 – Curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz parboilizado por análise imediata

Os resultados da análise imediata encontrados para os dois tipos de casca de arroz foram organizados na Tabela 6.

Tab. 6 – Resultados obtidos para as cascas de arroz por análise imediata

VARIÁVEL	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Casca de arroz polido					
Umidade (m%)	9,02	9,62	9,55	9,40	0,33
Voláteis (m%)	58,14	57,87	58,18	58,06	0,17
Carbono fixo (m%)	15,21	15,07	14,59	14,96	0,33
Cinzas (m%)	17,63	17,44	17,68	17,58	0,13
Casca de arroz parboilizado					
Umidade (m%)	9,39	9,48	9,65	9,51	0,13
Voláteis (m%)	62,43	60,33	60,87	61,21	1,09
Carbono fixo (m%)	13,71	13,57	13,21	13,50	0,26
Cinzas (m%)	14,47	16,62	16,27	15,79	1,15

Os valores citados na literatura para o teor de umidade de casca de arroz foram: 9,4 m% (ARMESTO e outros, 2002), 9,3 m% (RAMÍREZ e outros, 2007) e 6,8 m% (PARTHASARATHY e outros, 2003). Os valores encontrados por Armesto e outros (2002) e Ramírez e outros (2007) foram muito próximos ao do presente estudo para o teor de umidade. Referente ao conteúdo orgânico, os valores citados por Armesto e outros (2002) foram 74 m% (voláteis) e 13,2 m% (carbono fixo), por Ramírez e outros (2007) foram 57,7 m% (voláteis) e 15,4 m% (carbono fixo) e por Parthasarathy e outros (2003) foram 66,99 m% (voláteis) e 7,77 m% (carbono fixo).

Os teores de cinzas encontrado por Armesto e outros (2002), Ramírez e outros (2007) e Parthasarathy e outros (2003) foram, respectivamente, 12,8 m%, 17,6 m% e 18,45 m%. Dentre os trabalhos citados, os teores de voláteis, carbono fixo e cinzas encontrados por Ramírez e outros (2007) foram os mais similares aos encontrados pelo presente estudo. Cabe destacar que era esperado encontrar valores próximos aos referenciados na literatura, uma vez que se trata do mesmo material. No entanto, as divergências observadas são justificadas devido às variações do clima, plantio, beneficiamento, fertilizantes utilizados, e outras peculiaridades inerentes à produção agrícola.

Cabe observar que, na Tabela 6, os valores médios para o teor de cinzas das cascas de arroz polido e parboilizado são respectivamente 17,58 m% e 15,79 m%. A fim de poder comparar mais corretamente os valores médios das análises imediatas dos dois tipos de casca de arroz, deve-se realizar uma transformação para uma base de mesma composição (DWECK e outros, 2006). Esta poderia ser a base calcinada, pois em ambos os casos as cinzas apresentam a mesma composição uma vez que são oriundas do mesmo grão de arroz original.

Para isso, multiplicando-se por 17,58/15,79 todos os valores médios da análise imediata obtidos para a casca de arroz parboilizado, ficará mantida a proporção mássica entre os componentes, fazendo com que se tenha, para a casca de arroz parboilizado, também 17,58 unidades de massa de cinzas, conforme mostrado na Tabela 7.

Tab. 7 – Dados de análises imediatas em base à massa calcinada da casca de arroz polido

VARIÁVEL	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
<i>Casca de arroz polido</i>		
Umidade (m%)	9,40	0,33
Voláteis (m%)	58,06	0,17
Carbono fixo (m%)	14,96	0,33
Cinzas (m%)	17,58	0,13
<i>Casca de arroz parboilizado</i>		
Umidade (m%)	10,59	0,14
Voláteis (m%)	68,15	1,21
Carbono fixo (m%)	15,03	0,29
Cinzas (m%)	17,58	1,28

Comparando-se os dados da Tabela 7, observa-se que, para o mesmo teor de cinzas na mesma base calcinada, o teor de carbono fixo é praticamente o mesmo, os teores de voláteis e de umidade aumentam. Isto significa que o processo de parboilização modifica a composição química da casca quanto à umidade e aos compostos orgânicos mais leves presentes.

5.1.2 Análise elementar

Os resultados da análise elementar para o carvão e os dois tipos de casca de arroz foram organizados na Tabela 8.

Tab. 8 – Resultados obtidos para o carvão e as cascas de arroz por análise elementar

VARIÁVEL	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
<i>Carvão</i>					
Cinzas* (m%)	47,27	46,96	45,73	46,65	0,81
C (m%)	31,16	31,21	31,03	31,13	0,09
H (m%)	2,56	2,63	2,44	2,54	0,10
N (m%)	-	-	-	-	-
S* (m%)	-	-	-	1,40	-
O (por diferença, m%)	19,01	19,2	20,8	18,27	0,98
<i>Casca de arroz polido</i>					
Cinzas* (m%)	17,63	17,44	17,68	17,58	0,13
C (m%)	36,43	36,34	36,53	36,43	0,10
H (m%)	5,04	4,74	5,19	4,99	0,23
N (m%)	-	-	-	-	-
S* (m%)	-	-	-	-	-
O (por diferença, m%)	40,9	41,48	40,6	41,00	99,54
<i>Casca de arroz parboilizado</i>					
Cinzas* (m%)	14,47	16,62	16,27	15,79	1,15
C (m%)	36,74	36,99	36,48	36,74	0,26
H (m%)	4,82	4,83	4,87	4,84	0,02
N (m%)	-	-	-	-	-
S* (m%)	-	-	-	-	-
O (por diferença, m%)	43,97	41,56	42,38	42,63	98,57

*Cinzas** - obtido pela análise imediata; *S** - valor médio baseado na literatura

Carvalho (2005) citou em seu trabalho o teor de 23,3 m% de C para o carvão de Candiota. Zen e outros (2007) encontraram os valores 27,9 m% de C, 1,8 m% de H e 0,6 m% de N também para o carvão de Candiota. Lunkes (2010) apresentaram os seguintes teores: 29,4 m% de C, 3,4 m% de H e 0,6 m% de N. Em geral, o valor médio do teor de C encontrado no presente estudo, $31,13 \pm 0,9$ m%, foi maior do que os citados na literatura. O teor médio de H apresentou valor intermediário aos citados nas referências. Mais uma vez, não é esperado que o carvão estudado apresente valores exatamente iguais aos dados da literatura, uma vez que o carvão está sujeito às condições geológicas e climáticas diferentes em cada caso.

Os valores citados para o teor de C por Armesto e outros (2002), Ramírez e outros (2007) e Parthasarathy e outros (2003) foram, respectivamente, 42,3 m%, 36,6 m% e 37,17 m%. Dentre os trabalhos citados, os teores de C encontrados por Ramírez e outros (2007) e Parthasarathy e outros (2003) foram os mais similares aos encontrados pelo presente estudo. Referente ao teor de H, foram encontrados: 6,1 m% (ARMESTO e outros, 2002), 5,83 m% (RAMÍREZ e outros, 2007) e 5,16 m% (PARTHASARATHY e outros, 2013). Tais valores

foram, em geral, ligeiramente maiores do que os teores de H encontrados para as cascas de arroz polido ($4,99 \pm 0,23$ m%) e parboilizado ($4,84 \pm 0,02$ m%).

Vale ressaltar que, a partir da análise elementar, quantifica-se o teor total de hidrogênio contido nas amostras. Assim, uma vez conhecido o teor de umidade pela análise imediata, é possível estimar o conteúdo de água como produto da combustão dos orgânicos, conforme apresentado no tópico 4.2.4.2.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

5.2.1 Estudos preliminares

A Figura 19 apresenta uma comparação das curvas TG relativas às amostras de casca de arroz bruta, CCA grelha, CCA ciclone e CCA manga em base à massa inicial de cada uma. As fases de perda de massa são semelhantes visto que se trata do mesmo material em diferentes graus de queima. É possível verificar que, na medida em que as partículas parcialmente queimadas são carregadas pelos gases de combustão ao longo da planta, maior é o tempo de residência na planta, elevando-se seu grau de queima.

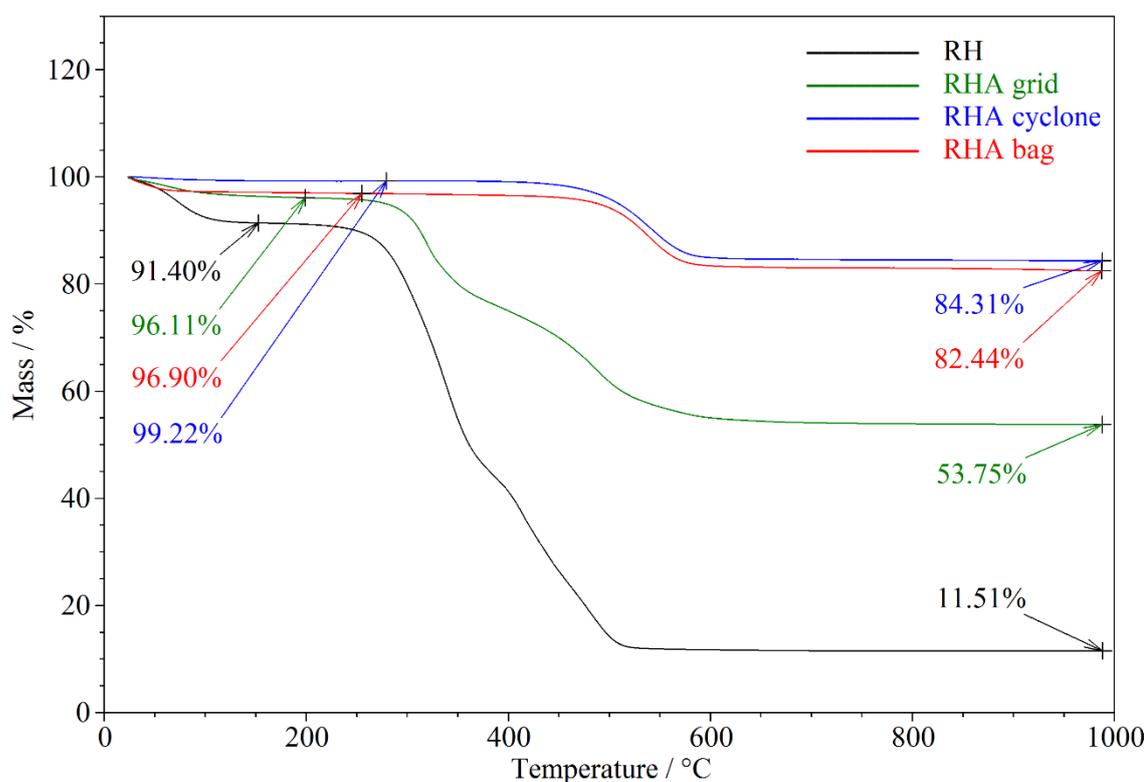


Fig. 19 – Comparação das curvas TG relativas às amostras de RH (casca de arroz bruta), RHA grid (casca de arroz da grelha), RHA cyclone (casca de arroz do ciclone) e RHA bag (casca de arroz da manga) em base à massa inicial de cada uma

A partir das curvas TG, tanto para a casca de arroz quanto para a amostra de CCA grelha, verificam-se três fases de perda de massa: a primeira referente à volatilização de água livre e as seguintes relativas às duas etapas de combustão. Na fase 1, 8,6% representam a perda de água livre da CA frente a 3,89% para a CCA grelha e, nas fases 2 e 3, o total de 79,89% e 42,36% representam a perda de orgânicos contidos na CA e CCA grelha, respectivamente. Em relação às amostras CCA ciclone e CCA manga também se destacam similaridades tais como apenas duas fases de perda de massa: a primeira devido à perda de água livre e a segunda relativa à, desta vez, única etapa de combustão.

A Figura 20 apresenta uma comparação das curvas DTG relativas às amostras de CA (casca de arroz bruta), CCA grelha, CCA ciclone e CCA manga em base à massa inicial de cada uma. Nota-se, em relação à amostra CCA manga, o primeiro pico na curva DTG mais intenso do que para a amostra CCA ciclone. Isto se deve, provavelmente, à perda de massa de água absorvida da umidade do ar durante seu resfriamento e estocagem.

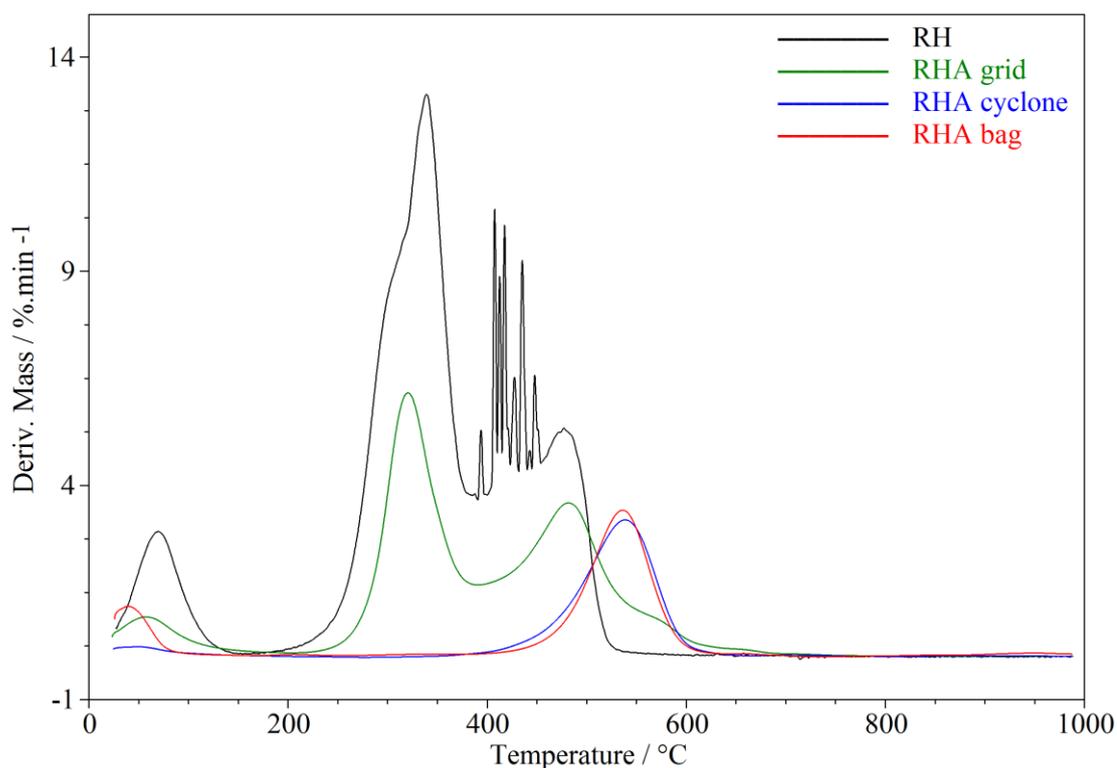


Fig. 20 – Comparação das curvas DTG relativas às amostras de RH (casca de arroz bruta), RHA grid (casca de arroz da grelha), RHA cyclone (casca de arroz do ciclone) e RHA bag (casca de arroz da manga)

Neste caso, na fase 1, 0,78% representa a perda de água livre da CCA ciclone frente à 3,1% para a CCA manga. As cinzas retidas no filtro de manga são constituídas de menores

partículas e de maior área específica do que as retidas no ciclone e, portanto, podendo absorver mais água. Em relação aos orgânicos, a perda de massa foi de 14,91% para a amostra CCA ciclone e 14,46% para a amostra CCA manga, ilustrando que não ocorrem mudanças significativas de teor de orgânicos residuais entre o material coletado nos ciclones e no filtro de manga.

A queima da casca de arroz e da amostra CCA grelha é realizada em dois estágios devido aos diferentes compostos orgânicos presentes, o primeiro grupo formado por orgânicos leves (menor massa molecular) e o segundo grupo, por orgânicos mais pesados (maior massa molecular). Como as amostras CCA ciclone e CCA manga se referem ao material que contou com maior tempo para a combustão, observa-se apenas um estágio para a queima devido à presença predominante dos orgânicos mais pesados. De acordo com as curvas DTG, os diversos picos observados em torno de 400 e 450°C se devem à decomposição repentina de pequenas partículas internas à estrutura da casca que carregam o material sólido vizinho, causando este efeito instável, uma vez que parte do material sólido arrastado para a fase gasosa não é queimado. Desta forma, a perda de massa é detectada pela balança e instantaneamente verificada na curva DTG, diferentemente dos eventos térmicos, os quais são medidos de forma mais integrada.

Como a composição a 1000°C das amostras calcinadas em ar é a mesma, a Figura 21 apresenta uma comparação das curvas TG das amostras já modificadas em base calcinada e referenciadas à massa inicial da casca de arroz o que possibilita uma comparação direta em mesma base de composição. As curvas TG modificadas foram obtidas multiplicando-se as curvas TG originais pela razão entre a massa calcinada de casca de arroz e a massa calcinada respectiva de cada uma das outras amostras CCA a 1000°C, mostradas na Figura 20.

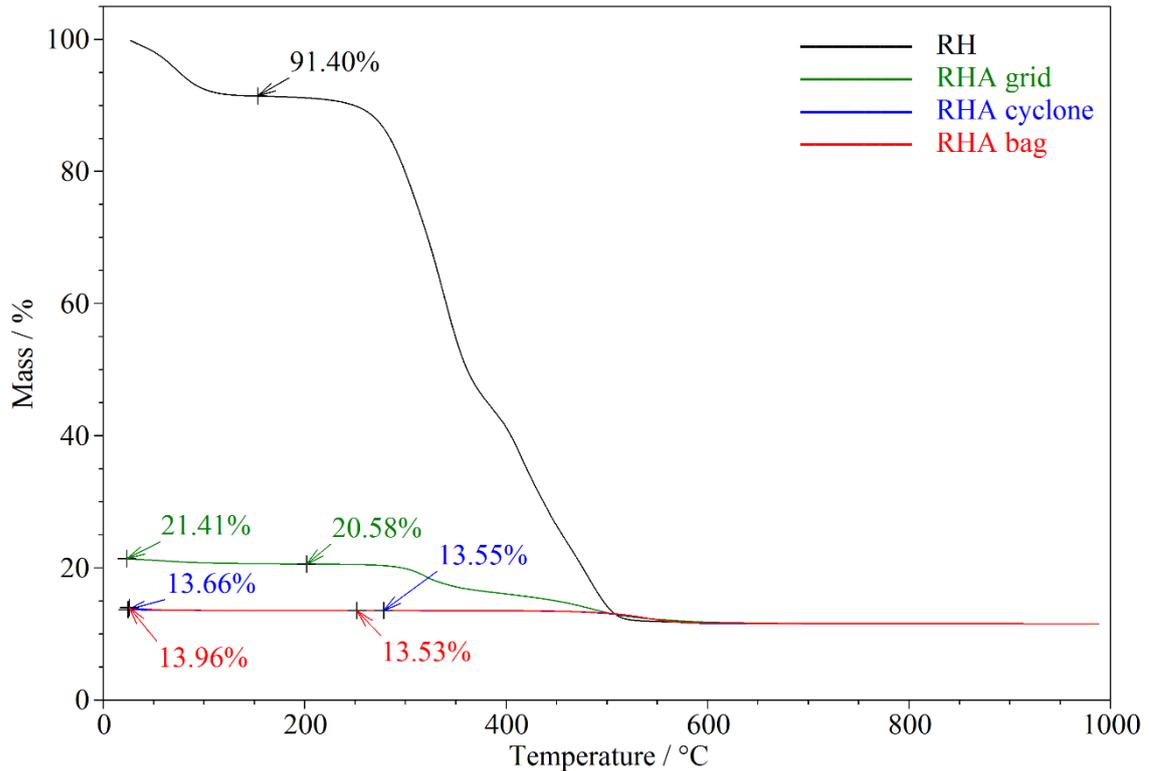


Fig. 21 – Comparação das curvas TG das amostras RH (casca de arroz bruta), RHA grid (casca de arroz da grelha), RHA cyclone (casca de arroz do ciclone) e RHA bag (casca de arroz do filtro de manga) em base calcinada e referenciadas à massa inicial da casca de arroz

Pode-se perceber, na Figura 21, que a massa inicial da CCA grelha representa 20,58% da massa inicial da casca de arroz, retirando-se sua umidade de 0,83% absorvida durante resfriamento e estocagem. Confirma-se o fato verificado nas Figuras 19 e 20 em relação às duas etapas de combustão para a casca de arroz e CCA grelha. O mesmo aplica-se à única etapa de combustão para as amostras CCA ciclone e CCA manga, devido à presença dos orgânicos mais pesados, além do praticamente igual comportamento térmico verificado para as curvas TG nessa base, das cinzas retidas nos ciclones e no filtro de manga.

Conforme visto anteriormente, o teor total de orgânicos da casca é de 79,89% e o resíduo final, que representa o teor de cinzas, é de 11,51% da massa inicial da casca de arroz. Sendo assim, em base à massa inicial de casca de arroz, as perdas de massa por orgânicos foram de 9,07%, 2,04% e 2,02% para as amostras CCA grelha, CCA ciclone e CCA manga, respectivamente. O grau de queima (QG) para as primeiras cinzas CCA grelha foi de 88,65% frente ao 97,45% observado tanto para as cinzas CCA ciclone e CCA manga.

Vale ressaltar que as cinzas volantes, as quais inicialmente são carregadas pelos gases de combustão, em geral, representam parte menor das cinzas totais geradas. Tais cinzas completam quase totalmente a queima dos seus orgânicos ao longo de seu caminho até o ciclone (98%).

Tendo em vista os resultados das análises térmicas, sabe-se também que os resíduos orgânicos mais pesados presentes nas cinzas volantes queimam a altas temperaturas. Desse modo, é possível constatar que a complementação da queima das cinzas ocorre não somente no seu caminho até o filtro de manga, mas também na câmara de combustão, na qual são atingidas as maiores temperaturas do processo. Sendo assim, estima-se que o aproveitamento energético da planta em questão esteja entre 90 e 98% da energia gerada na combustão do material orgânico das cascas.

5.2.2 Carvão e cascas de arroz

A combustão, em geral, é um processo complexo que consiste em reações heterogêneas e homogêneas consecutivas (MARTÍNEZ e outros, 2011). Dentre as principais etapas, têm-se: a volatilização de água livre (perda da umidade), a oxidação, a combustão propriamente dita e outras reações em fase gasosa. A composição e as propriedades físico-químicas do combustível são determinantes para a duração de cada uma das etapas mencionadas (KHAN e outros, 2009).

A Figura 22 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para o carvão em triplicata.

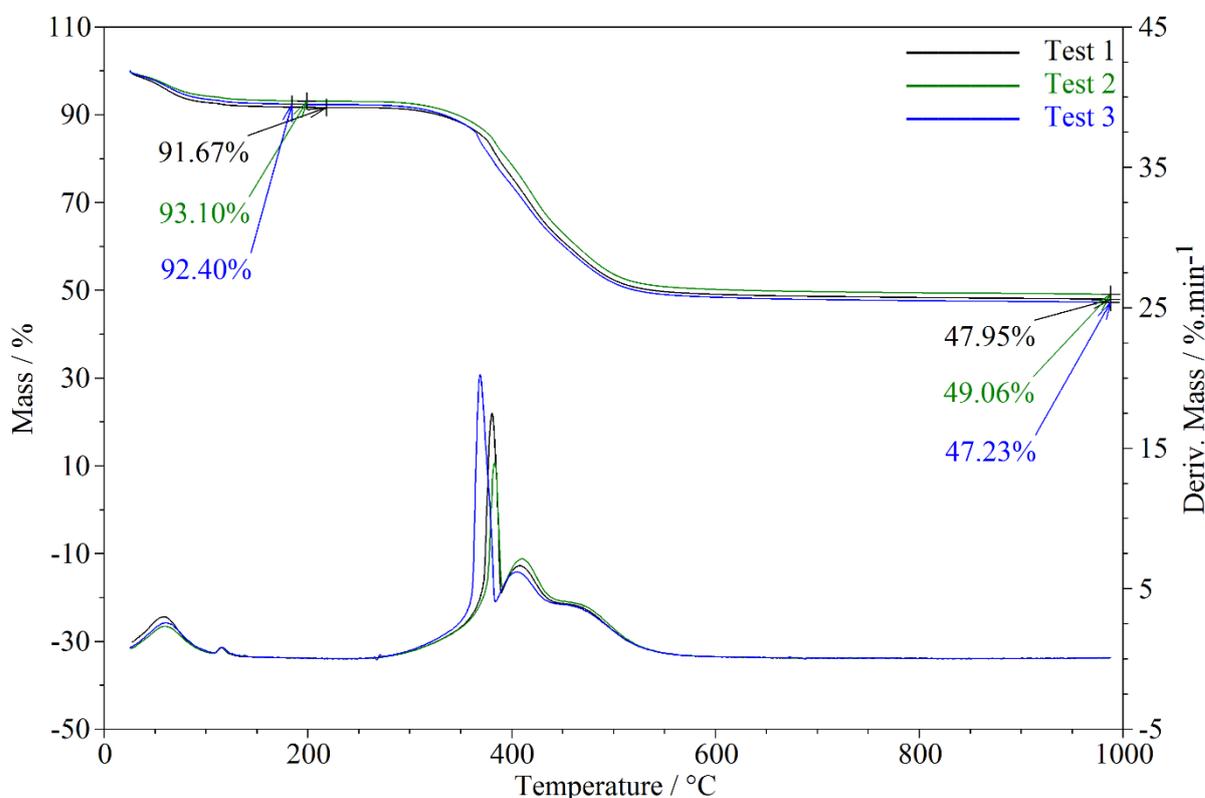


Fig. 22 – Curvas TG e DTG obtidas para o carvão por análise térmica em ar

É possível observar, por meio da curva DTG, cinco principais fases de perda de massa. Primeiramente, referente à volatilização de água livre absorvida nos poros seguida pela perda da água de coordenação dos cátions livres (até 200°C) das argilas constituintes do carvão estudado (DWECK, 2008). Três etapas de perda de massa são verificadas entre 200 e 700°C. Ou seja, a combustão do carvão ocorre em três estágios devido às três possíveis classes de orgânicos presentes: leves (perda de massa até 390°C), intermediários (perda de massa entre 390 e 450°C) e pesados (perda de massa entre 450 e 700°C). Cabe ressaltar que, durante os estágios da combustão, também ocorre a desidroxilação das argilas presentes e decomposição da pirita seguida pela oxidação do enxofre (DWECK, 2008). A Tabela 9 apresenta as transformações verificadas para o carvão, a partir da análise das curvas TG e DTG. Os efeitos térmicos foram obtidos de curvas DSC da Figura 23.

Tab. 9 – Resumo das transformações observadas para o carvão por análise térmica em ar

TEMPERATURA (°C)	TRANSFORMAÇÃO
Até 200	Volatilização de água livre e coordenada
200 – 390	Volatilização/Combustão dos orgânicos leves
390 – 450	Combustão dos orgânicos intermediários
450 – 700	Combustão dos orgânicos pesados

Principalmente neste caso, ressalta-se a importância da análise das curvas TG e DTG de forma simultânea devido à dificuldade de identificar com exatidão os intervalos de perda de massa apenas por meio da curva TG. A Tabela 10 apresenta todos os resultados obtidos para o carvão a partir da análise das curvas TG e DTG.

Tab. 10 – Resultados obtidos para o carvão por análise térmica em ar

VARIÁVEL	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Massa seca (m%)	91,67	93,10	92,40	92,39	0,72
Umidade (m%)	8,33	6,90	7,60	7,61	0,72
Orgânicos (m%)	43,72	44,04	45,17	44,31	0,76
Cinzas (m%)	47,95	49,06	47,23	48,08	0,92

Em média, o carvão estudado apresentou $7,61 \pm 0,72$ m% de umidade, $48,08 \pm 0,92$ m% de cinzas e $44,31 \pm 0,76$ m% de orgânicos no total. Tal resultado, obtido a partir da análise térmica, é coerente com os dados da literatura agrupados na Tabela 2 (tópico 3.2.3).

A Figura 23 mostra as curvas DSC obtidas para o carvão em triplicata.

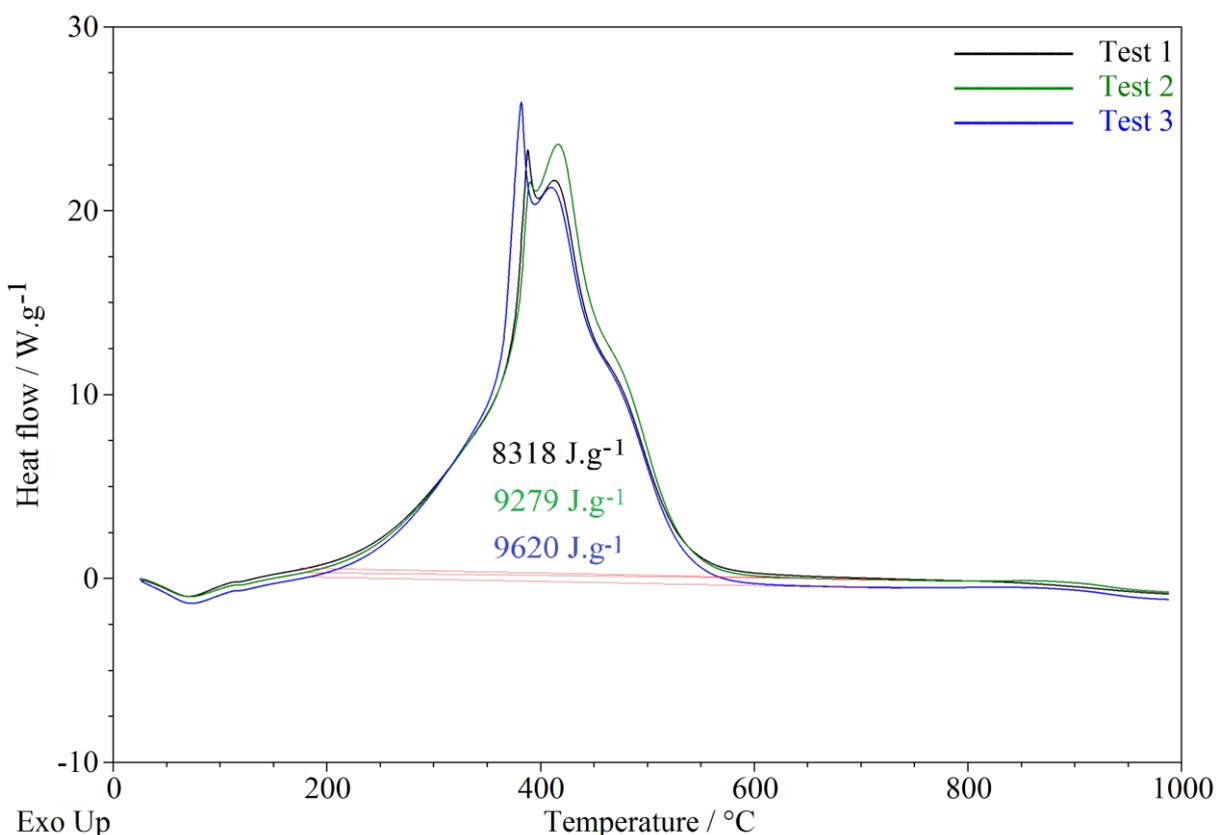


Fig. 23 – Curvas DSC obtidas para o carvão por análise térmica em ar

Os dois primeiros picos endotérmicos (até 200°C) referem-se às etapas de perda de água livre e coordenada aos cátions livres das argilas presentes no carvão mineral estudado. Em seguida, os três picos exotérmicos são decorrentes da combustão em diferentes estágios, conforme melhor identificados na curva DTG. A diferença entre os valores de poder calorífico inferior estimados pelas áreas dos picos DSC pode ser atribuída à característica natural do carvão tendo em vista a extensão das jazidas. O poder calorífico inferior inicialmente assim estimado, a partir das curvas DSC, foi em média $9,07 \pm 0,68 \text{ MJ.kg}^{-1}$. A Tabela 11 apresenta todos os resultados obtidos para o carvão a partir da análise das curvas DSC.

Tab. 11 – Entalpias de transformação obtidas para o carvão por DSC em ar

Entalpia (J.g ⁻¹)	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Volatilização da água (até 200°C)	320,3	293,9	293,9	302,7	15,2
Combustão	-8318,0	-9279,0	-9620,0	-9072,3	675,2

A Figura 24 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz polido em triplicata.

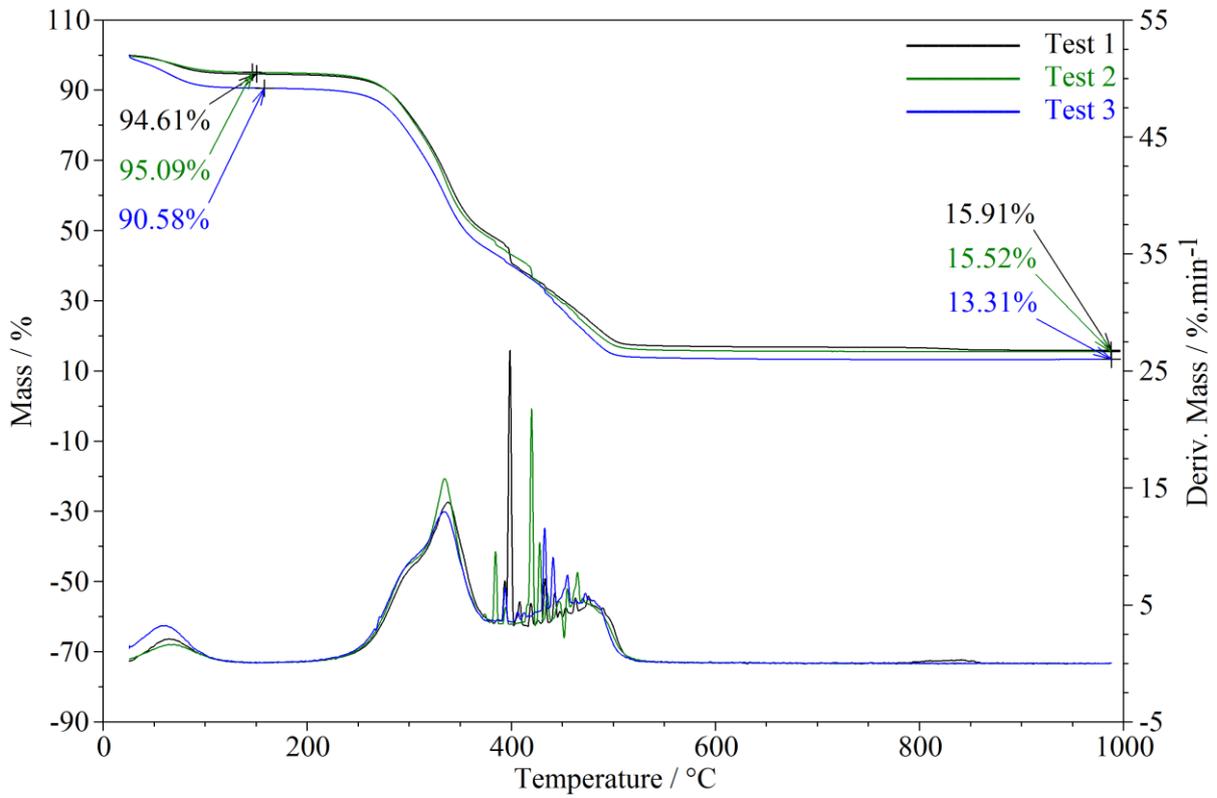


Fig. 24 – Curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz polido por análise térmica em ar

A Figura 25 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz parboilizado em triplicata.

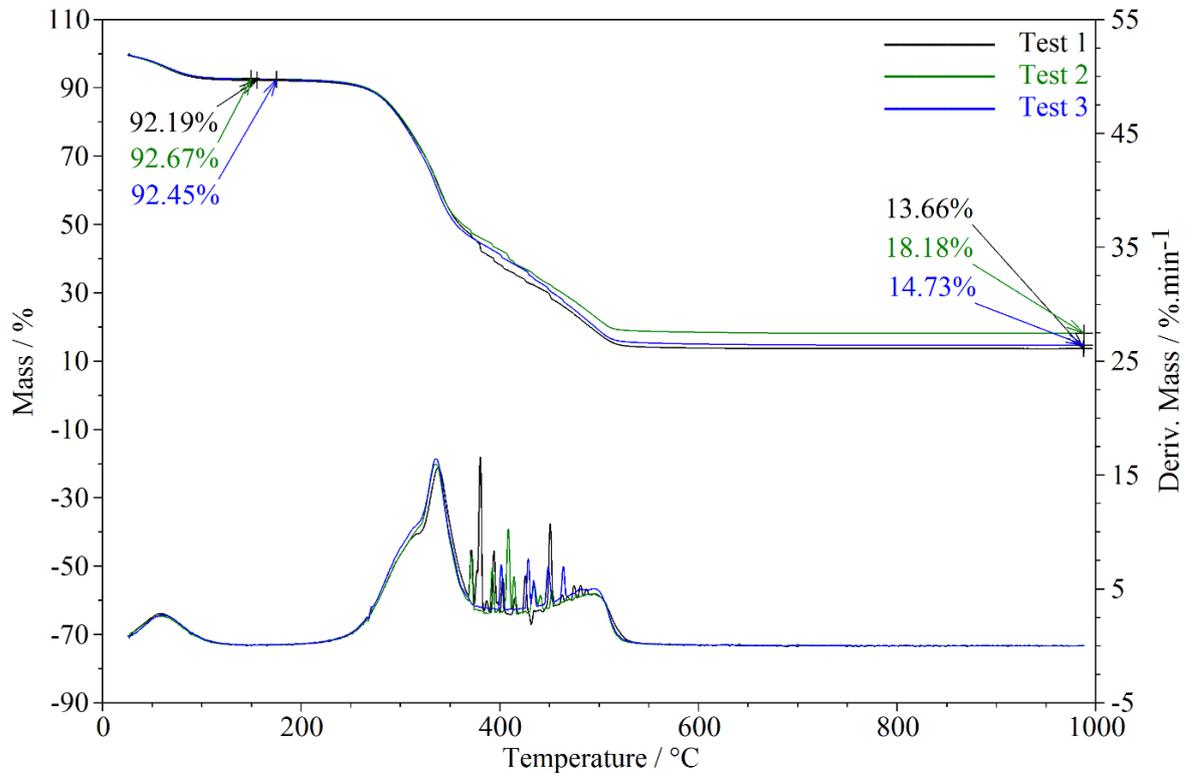


Fig. 25 – Curvas TG e DTG obtidas para a casca de arroz parboilizado por análise térmica em ar

A partir das Figuras 24 e 25, verificam-se três principais etapas de perda de massa: a primeira referente à volatilização de água livre (até 200°C) e as seguintes relativas às duas etapas de combustão. Isto é, tanto as cascas de arroz polido quanto parboilizado sofrem combustão em dois estágios devido aos diferentes compostos orgânicos presentes. Conforme discutido anteriormente, o primeiro grupo é formado por componentes orgânicos leves (perda de massa entre 200 e 450°C) e o segundo, por orgânicos mais pesados (perda de massa entre 450 e 700°C).

Trabalhos anteriores dedicados ao estudo da pirólise de biomassa revelam que a ordem de degradação térmica é dada por: volatilização da água livre, degradação da hemicelulose, degradação da celulose e, por fim, degradação da lignina (PARTHASARATHY e outros, 2013). Sendo assim, pela curva DTG, tudo indica que a primeira etapa de queima se refere, principalmente, às duas classes de orgânicos mais leves hemicelulose e celulose enquanto que a segunda se refere à combustão do resíduo carbonáceo formado pela decomposição da lignina

que se iniciou durante a combustão da hemicelulose e celulose (GARCIA-MARAVÉR e outros, 2013).

A Tabela 12 apresenta todas as transformações obtidas para as cascas de arroz a partir da análise das curvas TG e DTG. Os efeitos térmicos foram obtidos de curvas DSC da Figura 26.

Tab. 12 – Resumo das transformações observadas para as cascas de arroz por análise térmica em ar

TEMPERATURA (°C)	TRANSFORMAÇÃO
Até 200	Volatilização da umidade
200 – 450	Combustão da hemicelulose/celulose
450 – 700	Combustão do resíduo carbonáceo da lignina

De acordo com a curva DTG, os diversos picos observados entre 350 e 500°C evidenciam a instabilidade térmica do material amostrado. A casca de arroz, material de origem 100% natural, detém componentes leves no interior de sua estrutura lignocelulósica. Quando submetidos ao aquecimento, os compostos oclusos adquirem energia suficiente para volatilizarem. Tudo indica que, devido a essa volatilização, parte da matéria vizinha é arrastada pelos gases o que causa tal instabilidade. Além disso, esses compostos leves também poderiam ter sido formados, ao longo do aquecimento, tendo em vista decomposição dos orgânicos mais pesados. Ou seja, a perda de massa é detectada instantaneamente pela balança e as taxas de variação de massa oscilantes na curva DTG.

A Tabela 13 apresenta todos os resultados obtidos para as cascas de arroz polido e parboilizado a partir da análise das respectivas curvas TG e DTG.

Tab. 13 – Resultados obtidos para a casca de arroz polido ou parboilizado a partir da análise térmica

VARIÁVEL	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
<i>Casca de arroz polido</i>					
Massa seca (m%)	94,61	95,09	90,58	93,43	2,48
Umidade (m%)	5,39	4,91	9,42	6,57	2,48
Orgânicos (m%)	78,70	79,57	77,27	78,51	1,16
Cinzas (m%)	15,91	15,52	13,31	14,91	1,40
<i>Casca de arroz parboilizado</i>					
Massa seca (m%)	92,19	92,67	92,45	92,44	0,24
Umidade (m%)	7,81	7,33	7,55	7,56	0,24
Orgânicos (m%)	79,01	74,27	77,46	76,91	2,42
Cinzas (m%)	13,66	18,18	14,73	15,52	2,36

Resumidamente, a casca de arroz polido apresentou em média $6,57 \pm 2,48$ m% de umidade, $14,91 \pm 1,40$ m% de cinzas e $78,51 \pm 1,16$ m% de orgânicos. A casca de arroz parboilizado, por sua vez, apresentou em média $7,56 \pm 0,24$ m% de umidade, $15,52 \pm 2,36$ m% de cinzas e um total de $76,91 \pm 2,42$ m% de orgânicos.

Pode-se verificar graficamente que a casca de arroz parboilizado mostrou-se mais homogênea, apresentando maior reprodutibilidade do que a casca de arroz polido. A casca de arroz parboilizado também apresentou menor variação em relação ao teor de umidade, conforme apontado pelo desvio padrão. Possivelmente, isto se deve às diferenças entre as etapas de beneficiamento de cada tipo de casca. A casca de arroz parboilizado é submetida a duas etapas específicas: encharcamento e gelatinização, nas quais mantém contato com água líquida durante longo período. Tendo em vista sua possível saturação de água, a casca de arroz parboilizado pouco absorve a umidade do ar, ao passo que a casca de arroz polido é sujeita a maiores variações.

A Figura 26 apresenta as curvas DSC obtidas para a casca de arroz polido nas quais os eventos térmicos podem ser avaliados.

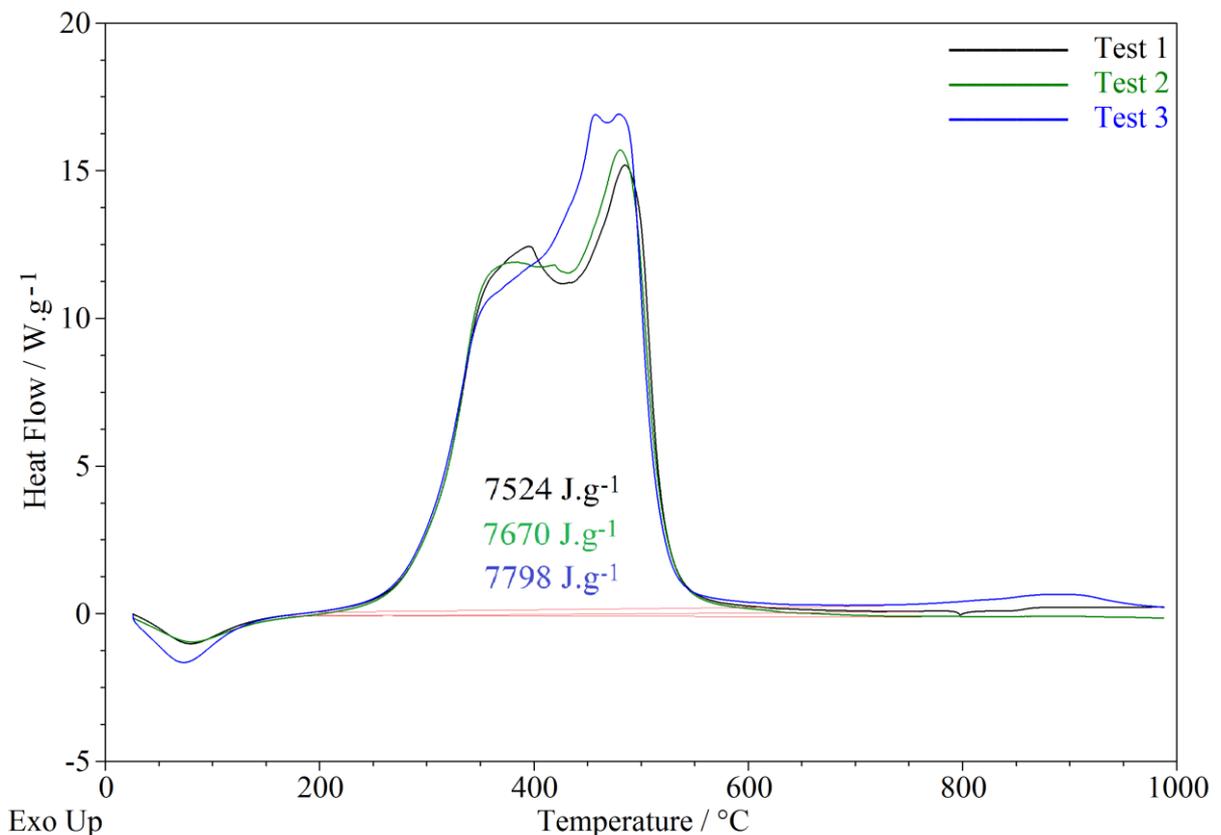


Fig. 26 – Curvas DSC obtidas para a casca de arroz polido por análise térmica em ar

A Figura 27 apresenta as curvas DSC obtidas para a casca de arroz parboilizado nas quais os eventos térmicos podem ser avaliados.

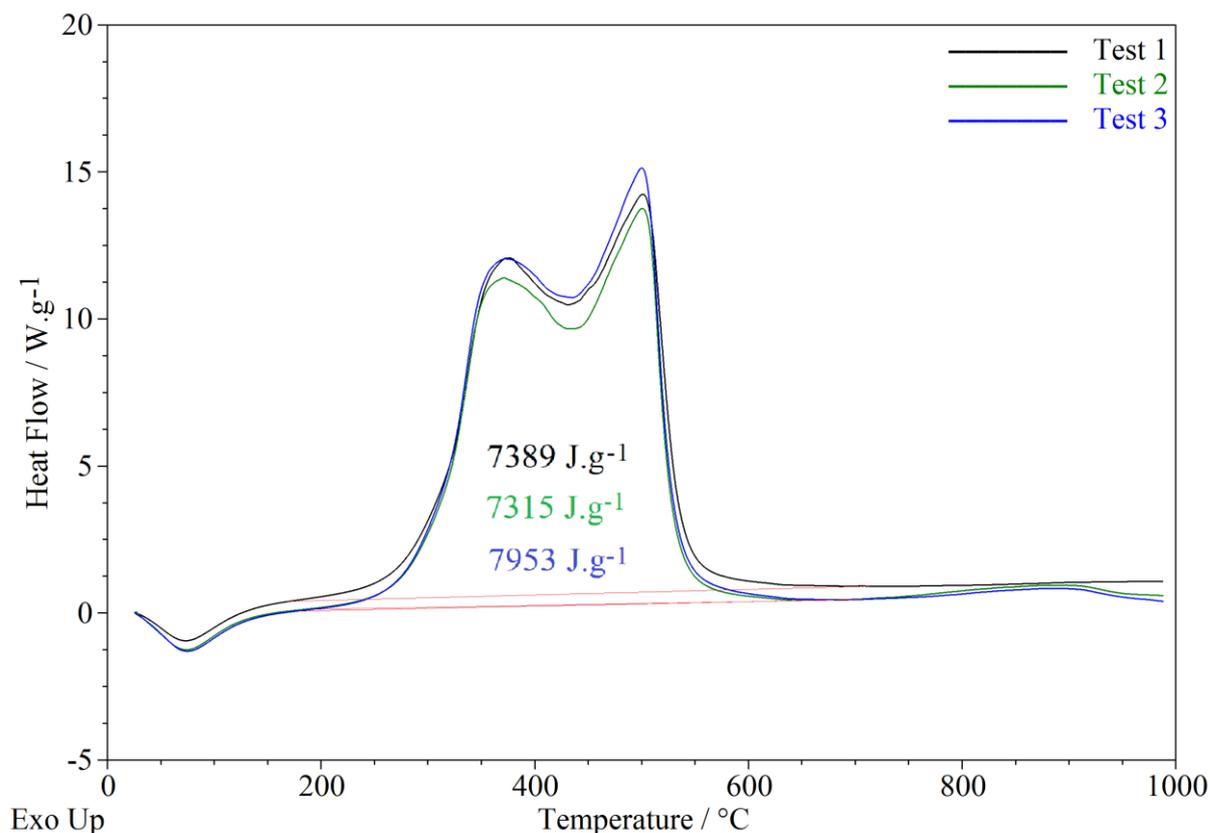


Fig. 27 – Curvas DSC obtidas para a casca de arroz parboilizado por análise térmica em ar

O primeiro pico endotérmico (até 200°C) representa a etapa de perda de água livre relacionada à umidade presente na casca de arroz. Os dois picos exotérmicos seguintes confirmam a combustão em dois estágios conforme verificado nas curvas TG e DTG. Parthasarathy e outros (2013) observaram a degradação da hemicelulose em temperaturas menores do que 350°C, a degradação da celulose entre 250 e 500°C e a degradação da lignina em temperaturas acima de 400°C.

Desta forma, foram obtidos resultados coerentes com a literatura, uma vez que a primeira etapa de combustão foi realizada entre 200 e 450°C referindo-se, majoritariamente, à hemicelulose e celulose. De mesmo modo, a queima do resíduo carbonáceo obtido pela decomposição da lignina é verificada a partir de 450°C até cerca de 700°C (GARCIA-MARAVÉ e outros, 2013). De acordo com Parthasarathy e outros (2013), para a casca de arroz, existe a possibilidade também de a degradação da hemicelulose-celulose se estender para

a zona térmica de degradação da lignina e de a degradação da lignina iniciar na zona térmica de degradação da hemicelulose-celulose.

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para as cascas de arroz polido e parboilizado a partir da análise das curvas DSC.

Tab. 14 – Resultados obtidos para as cascas de arroz polido e parboilizado por DSC em ar

ENTALPIA (J.g ⁻¹)	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
<i>Casca de arroz polido</i>					
Volatilização da água (até 200°C)	174,6	149,2	264,3	196,0	60,5
Combustão	-7524,0	-7670,0	-7798,0	-7664,0	137,1
<i>Casca de arroz parboilizado</i>					
Volatilização da água (até 200°C)	195,1	229,9	281,6	235,5	43,5
Combustão	-7389,0	-7315,0	-7953,0	-7552,3	349,0

A diferença entre os valores de poder calorífico inferior estimados para cada tipo de casca pode ser justificada pela diferença entre os processos de beneficiamento aplicados à cada tipo de casca. O poder calorífico inferior estimado foi, em média, $7,66 \pm 0,14$ MJ.kg⁻¹ para a casca de arroz polido e $7,55 \pm 0,35$ MJ.kg⁻¹ para a casca de arroz parboilizado.

5.2.2 Misturas de carvão e cascas de arroz

Vale lembrar que a análise térmica dessas misturas teve por objetivo averiguar a influência da adição da casca de arroz ao carvão em dois principais tópicos (além dos benefícios ambientais): o energético e a estabilidade térmica. Isto é, através da avaliação das curvas resultantes das técnicas de análise térmica, espera-se identificar possíveis interações entre o carvão e a casca de arroz.

A Figura 28 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para as misturas 10 m% e 30 m% de casca de arroz polido e carvão em triplicata.

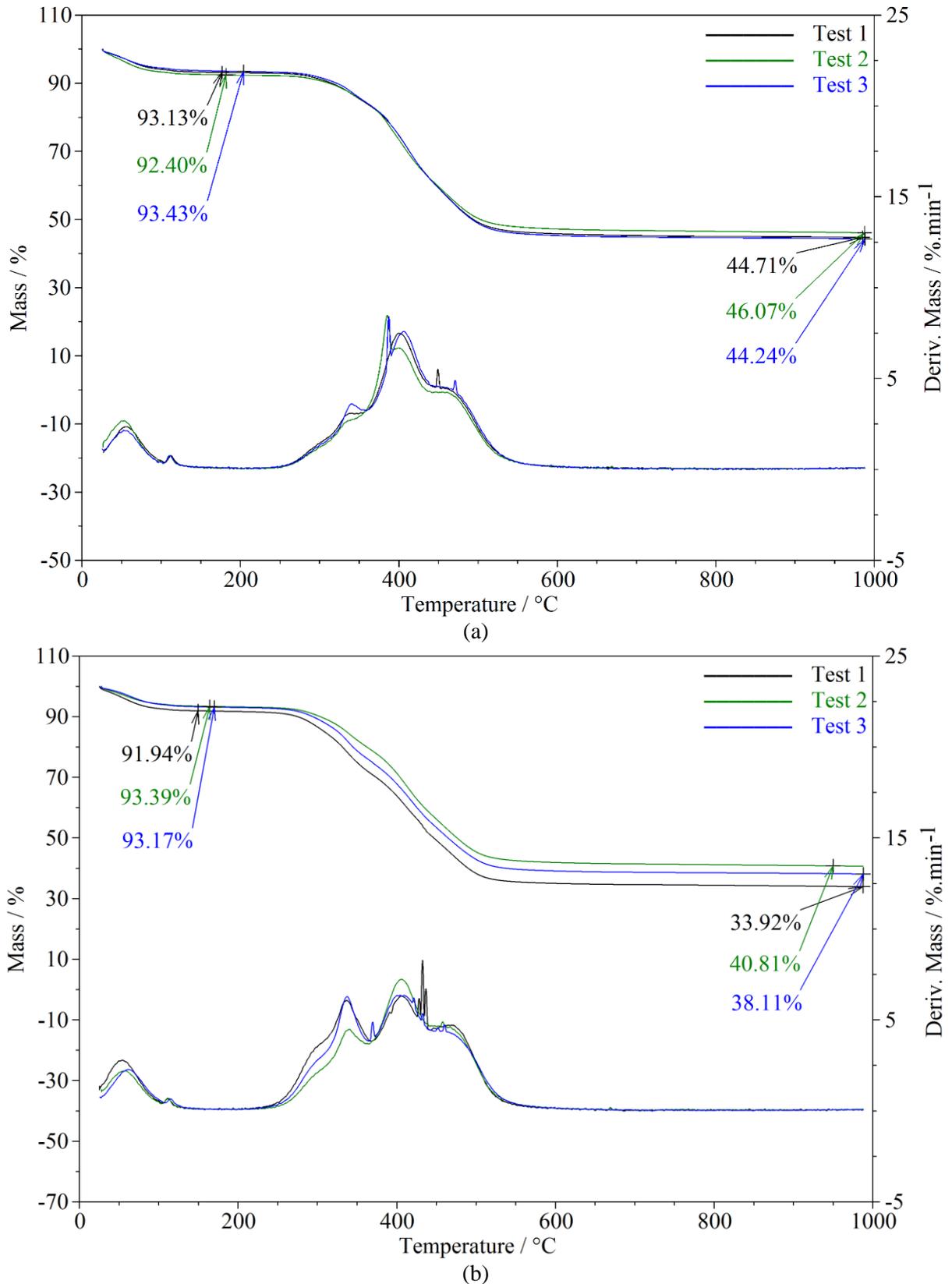


Fig. 28 – Curvas TG e DTG obtidas para as misturas 10 m% (a) e 30 m% (b) de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar

A Figura 29 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para a mistura 50 m% de casca de arroz polido e carvão em triplicata.

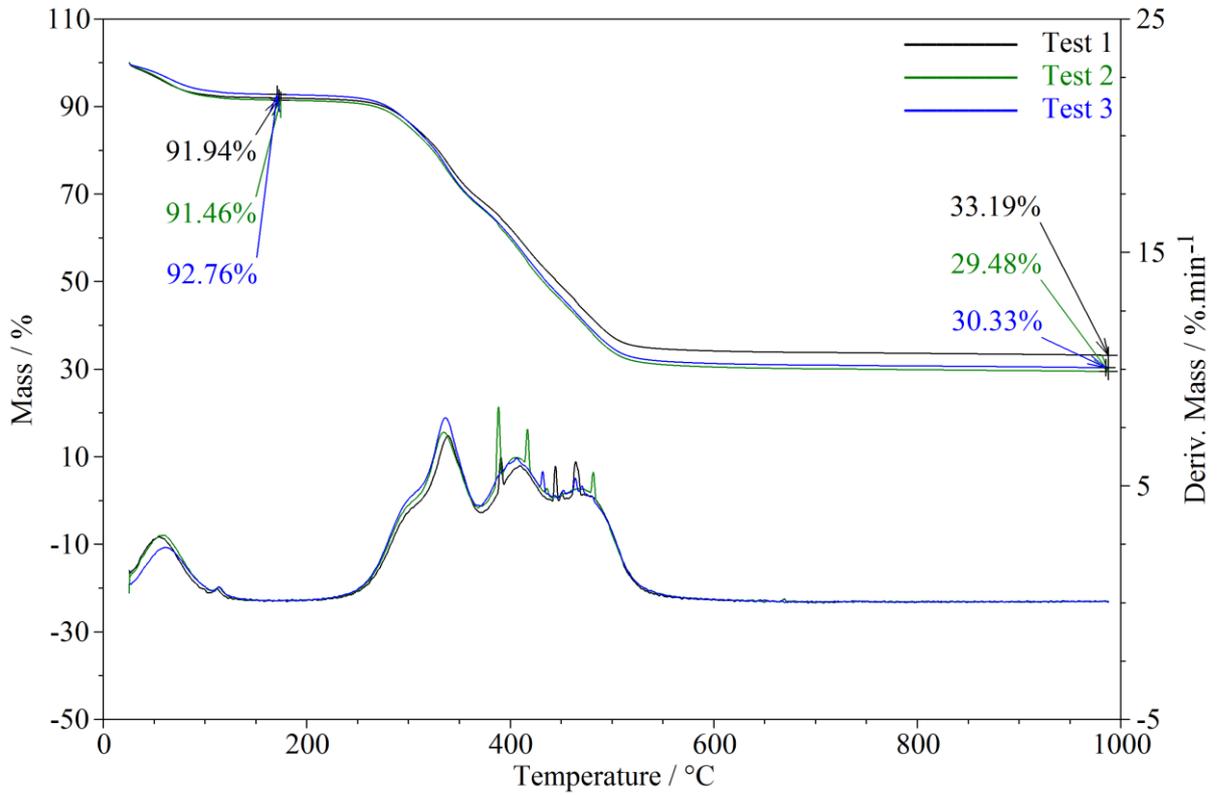
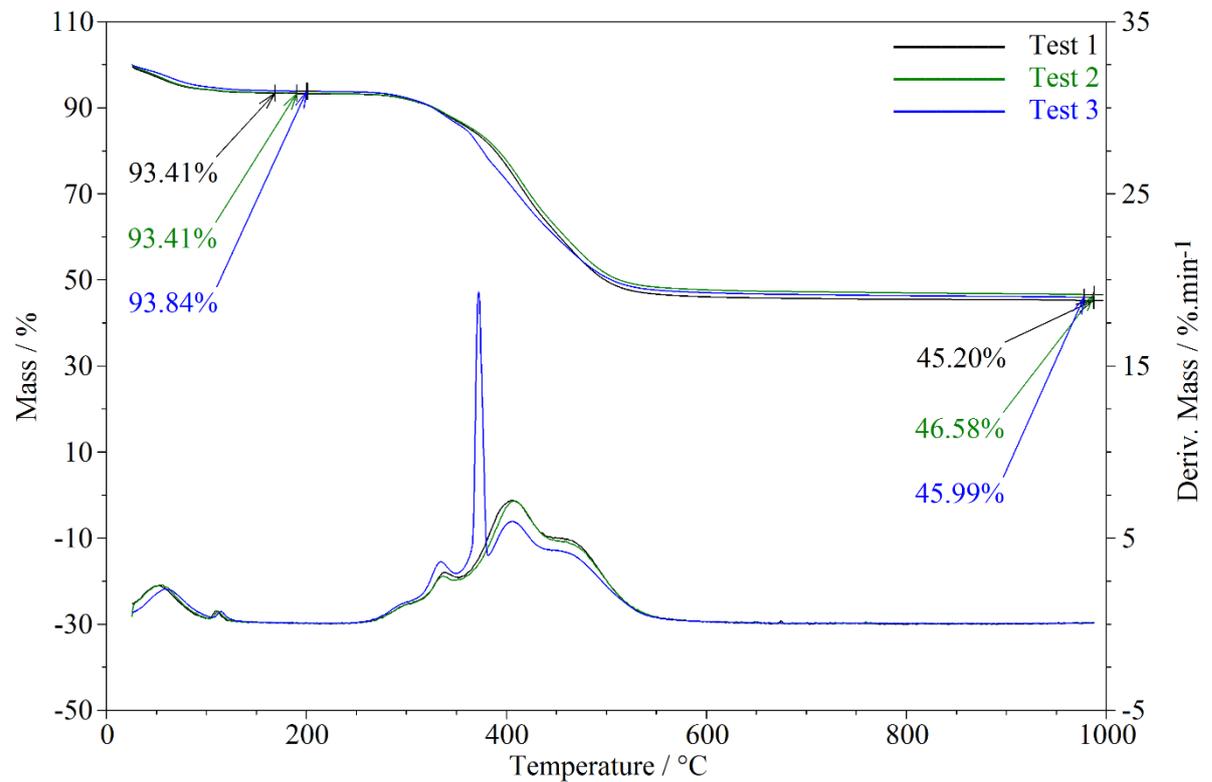
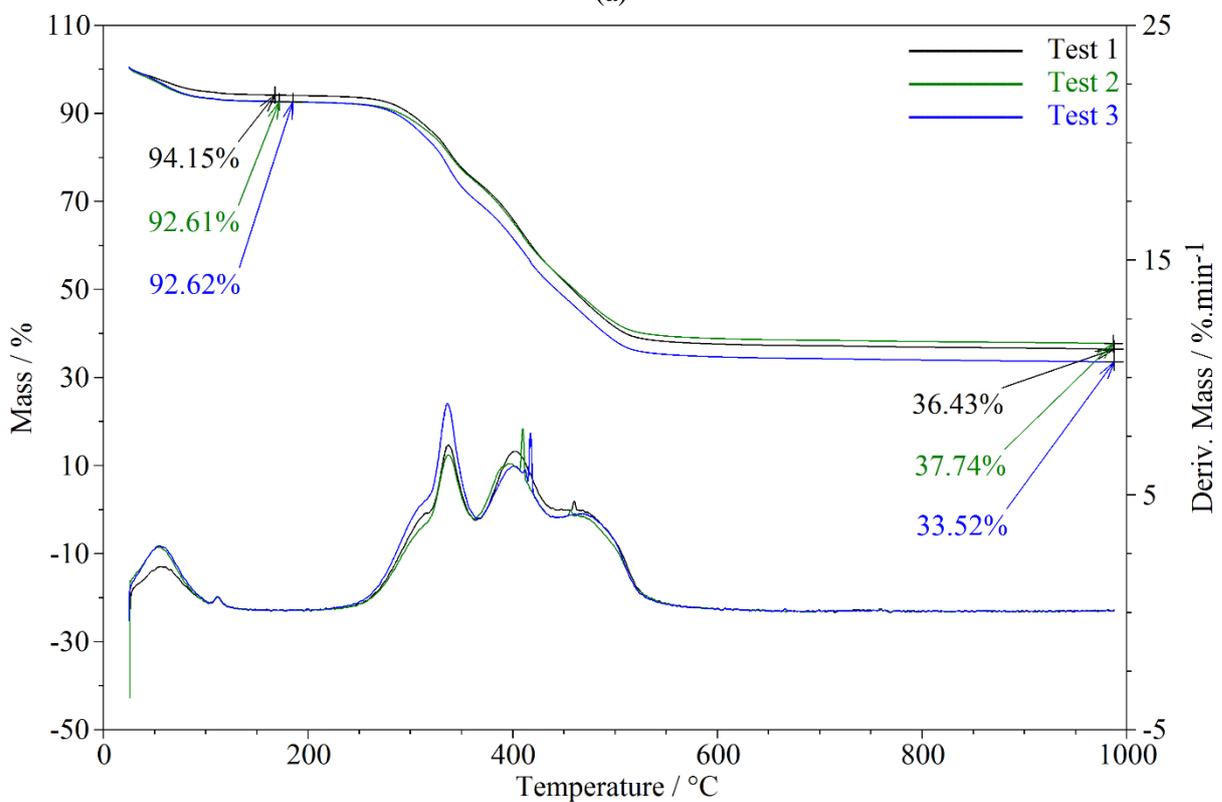


Fig. 29 – Curvas TG e DTG obtidas para a mistura 50 m% de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar

A Figura 30 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para as misturas 10 m% e 30 m% de casca de arroz parboilizado e carvão em triplicata.



(a)



(b)

Fig. 30 – Curvas TG e DTG obtidas para as misturas 10 m% (a) e 30 m% (b) de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar

A Figura 31 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para a mistura 50 m% de casca de arroz parboilizado e carvão em triplicata.

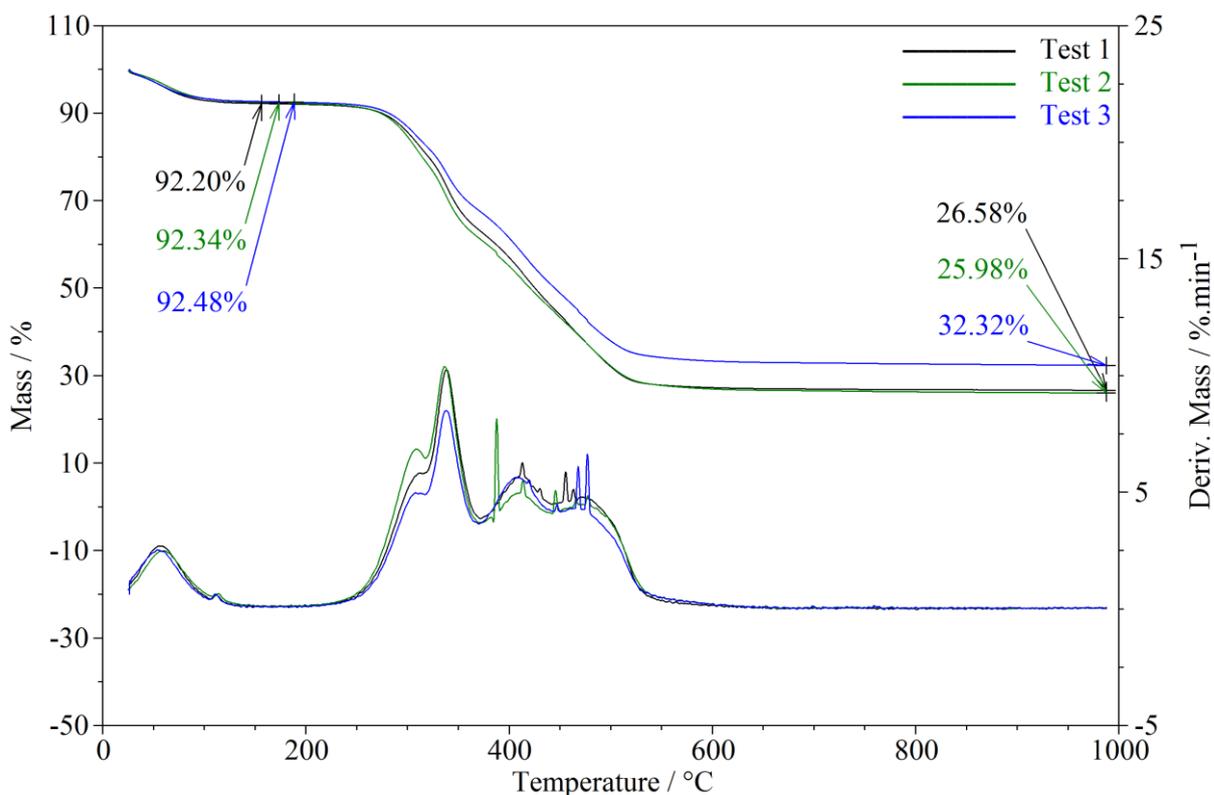


Fig. 31 – Curvas TG e DTG obtidas para a mistura 50 m% de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar

Mais uma vez, destaca-se a necessidade de análise das curvas TG e DTG simultaneamente a fim de distinguir, com clareza, todas as fases envolvidas. A análise das curvas DTG obtidas para cada mistura – tanto para a casca de arroz polido quanto parboilizado – permite identificar seis principais etapas de perda de massa. A primeira pode ser atribuída à volatilização de água livre, isto é, umidade do material. Conforme discutido anteriormente, o segundo pico é característico da água coordenada aos cátions livres das argilas contidas no carvão estudado. Em sequência, quatro principais picos são apontados pela DTG entre 200 e 700°C. Essa informação comprova a discussão anterior a respeito da combustão em multiestágios devido às distintas classes de orgânicos que compõem a casca de arroz e o carvão.

Entre 200 e 450°C, identificam-se os estágios de queima referente aos orgânicos mais leves, entre eles hemicelulose e celulose. Entre 450°C e 700°C, o último pico é coerente aos dados já discutidos: queima da lignina (componente da casca) e de orgânicos pesados (constituintes do carvão). Assim, tanto as cargas puras quanto a mistura revelam, com razoável

exatidão, as mesmas faixas de temperatura observadas para as etapas de perda de água, combustão dos orgânicos leves e pesados.

O comportamento térmico das misturas das cascas de arroz em carvão apresenta, em geral, tendência muito similar. É possível observar, por meio da curva DTG, significativa suavização dos picos no intervalo de instabilidade da casca de arroz pura entre 350 e 500°C. Tudo indica que o carvão pulverizado funciona como uma barreira física à casca de arroz. Como consequência disso, é proporcionado à mistura maior estabilidade térmica, minimizando assim o arraste dos compostos orgânicos leves oclusos na estrutura interna da casca.

A Tabela 15 apresenta todos os resultados obtidos para as misturas de casca de arroz polido e carvão a partir da análise das curvas TG e DTG.

Tab. 15 – Resultados obtidos para as misturas de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar

VARIÁVEL	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
<i>10 m%</i>					
Massa seca (m%)	93,13	92,40	93,43	92,99	0,53
Umidade (m%)	6,87	7,60	6,57	7,01	0,53
Orgânicos (m%)	48,42	46,33	49,19	47,98	1,48
Cinzas (m%)	44,71	46,07	44,24	45,01	0,95
<i>30 m%</i>					
Massa seca (m%)	91,94	93,39	93,17	92,83	0,78
Umidade (m%)	8,06	6,61	6,83	7,17	0,78
Orgânicos (m%)	58,02	52,58	55,06	55,22	2,72
Cinzas (m%)	33,92	40,81	38,11	37,61	3,47
<i>50 m%</i>					
Massa seca (m%)	91,94	91,46	92,76	92,05	0,66
Umidade (m%)	8,06	8,54	7,24	7,95	0,66
Orgânicos (m%)	58,75	61,98	62,43	61,05	2,01
Cinzas (m%)	33,19	29,48	30,33	31,00	1,94

A Tabela 16 apresenta todos os resultados obtidos para as misturas de casca de arroz parboilizado e carvão a partir da análise das curvas TG e DTG.

Tab. 16 – Resultados obtidos para as misturas de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar

VARIÁVEL	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
10 m%					
Massa seca (m%)	93,41	93,41	93,84	93,55	0,25
Umidade (m%)	6,59	6,59	6,16	6,45	0,25
Orgânicos (m%)	48,21	46,83	47,85	47,63	0,72
Cinzas (m%)	45,20	46,58	45,99	45,92	0,69
30 m%					
Massa seca (m%)	94,15	92,61	92,62	93,13	0,89
Umidade (m%)	5,85	7,39	7,38	6,87	0,89
Orgânicos (m%)	57,72	54,87	59,10	57,23	2,16
Cinzas (m%)	36,43	37,74	33,52	35,90	2,16
50 m%					
Massa seca (m%)	92,20	92,34	92,48	92,34	0,14
Umidade (m%)	7,80	7,66	7,52	7,66	0,14
Orgânicos (m%)	65,62	66,36	60,16	64,05	3,39
Cinzas (m%)	26,58	25,98	32,32	28,29	3,50

As Figuras 32 e 33 mostram as curvas DSC obtidas para as misturas 10 m%, 30 m% e 50 m% de casca de arroz polido e carvão em triplicata.

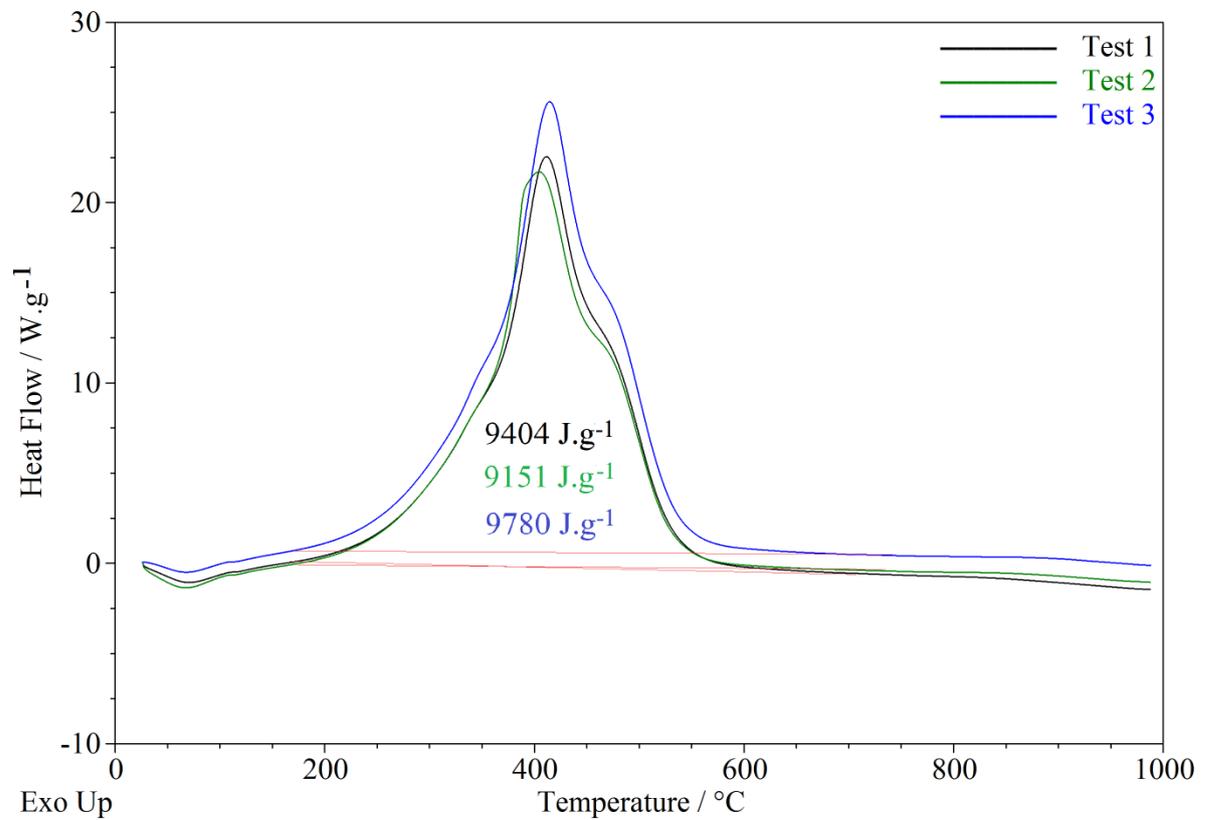
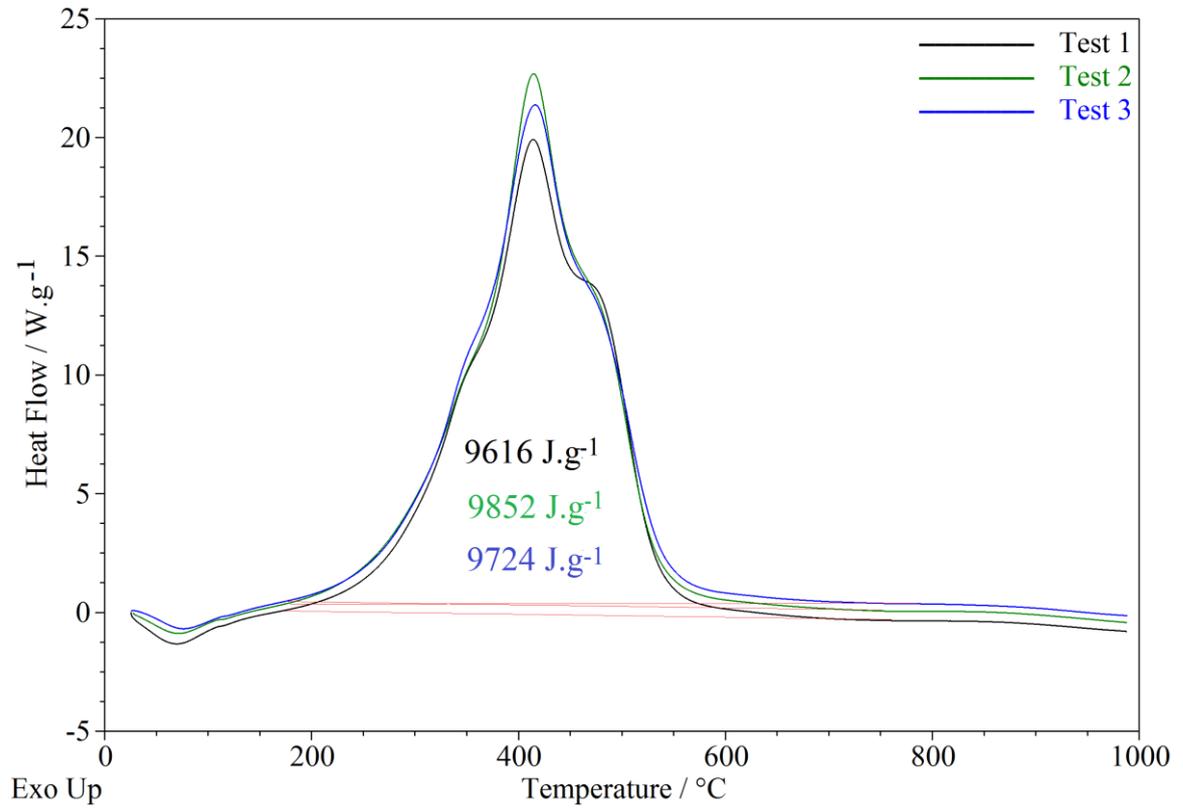
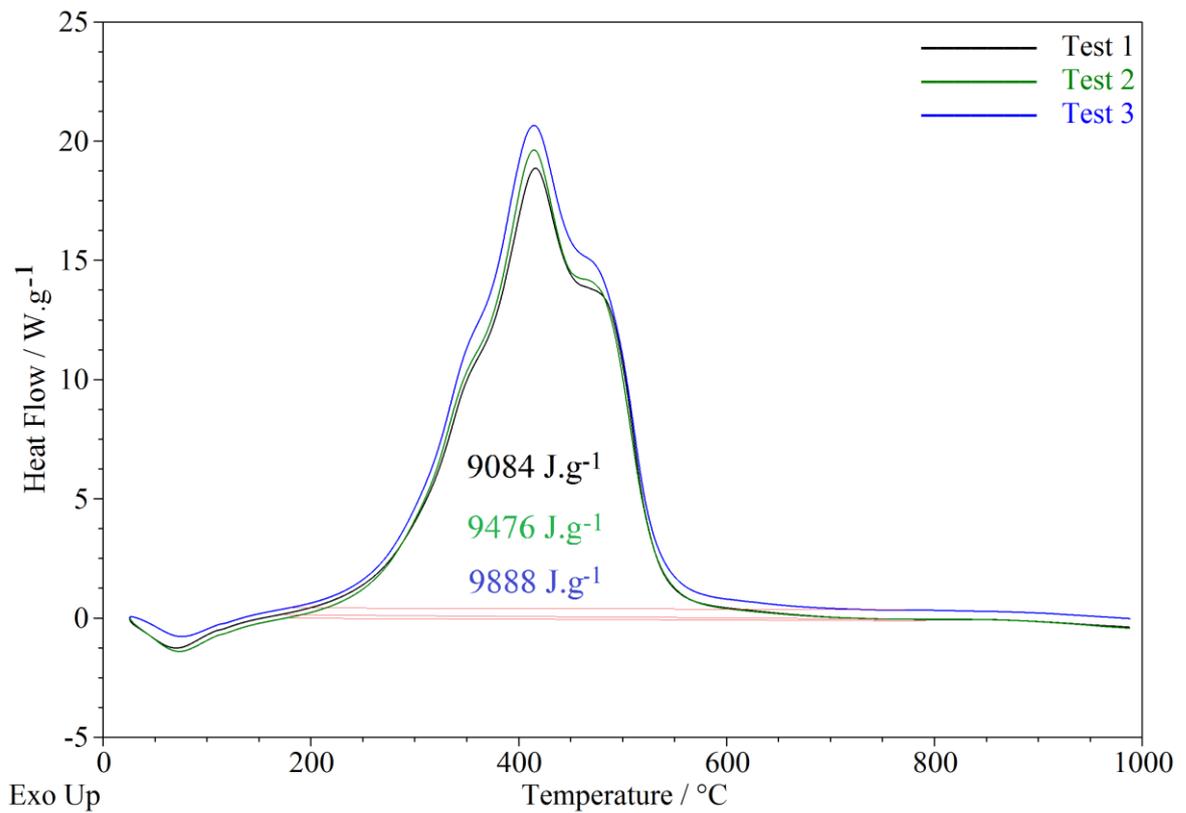


Fig. 32 – Curvas DSC obtidas para a mistura 10 m% de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar



(a)



(b)

Fig. 33 – Curvas DSC obtidas para as misturas 30 m% (a) e 50 m% (b) de casca de arroz polido e carvão por análise térmica em ar

As Figuras 34 e 35 apresentam as curvas DSC obtidas para a mistura 10 m%, 30 m% e 50 m% das cascas de arroz parboilizado e carvão em triplicata.

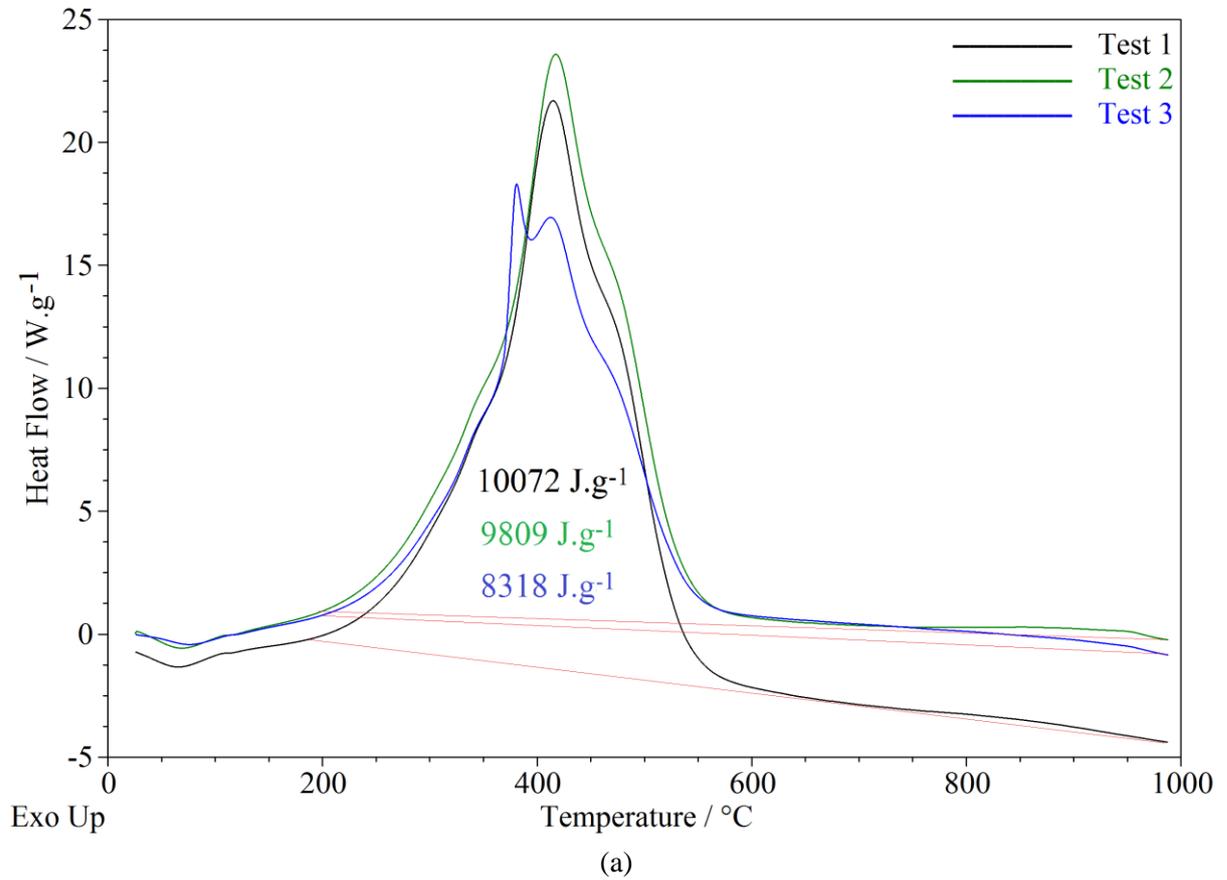
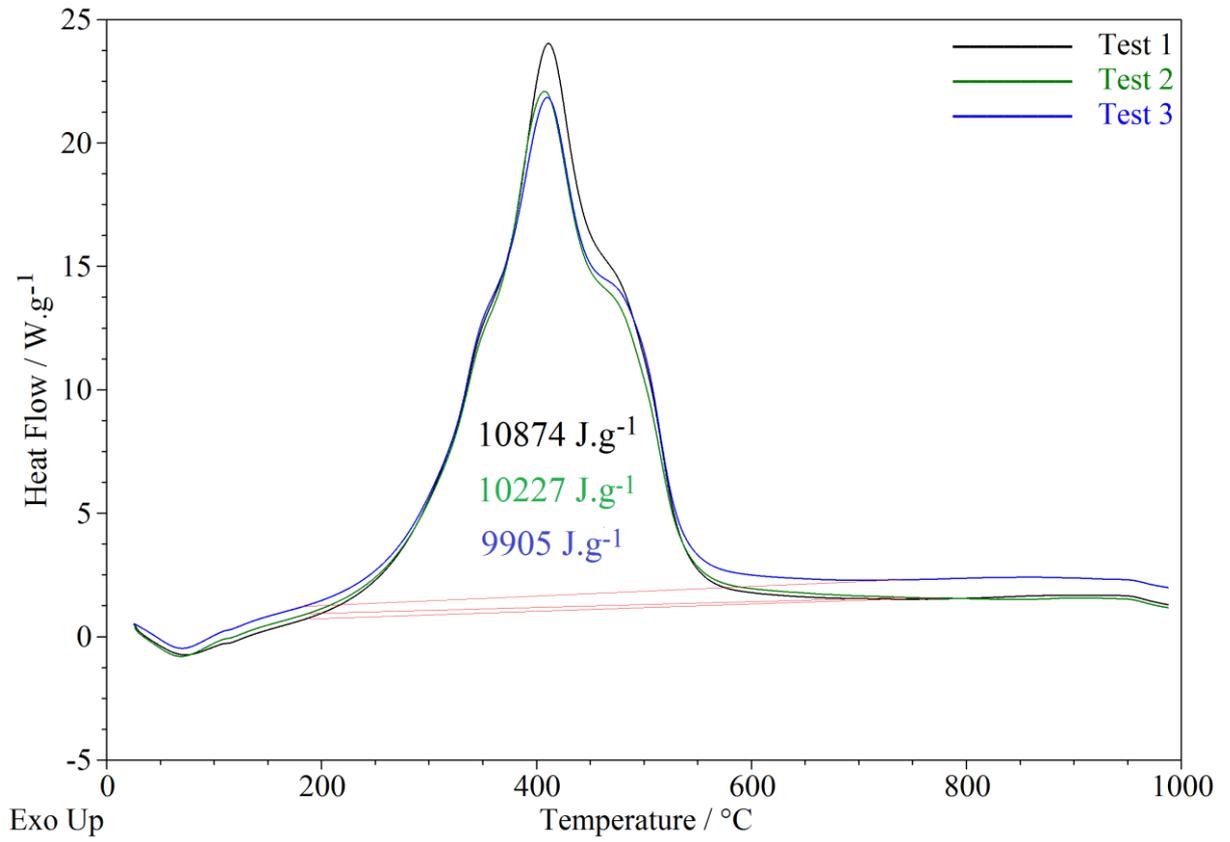
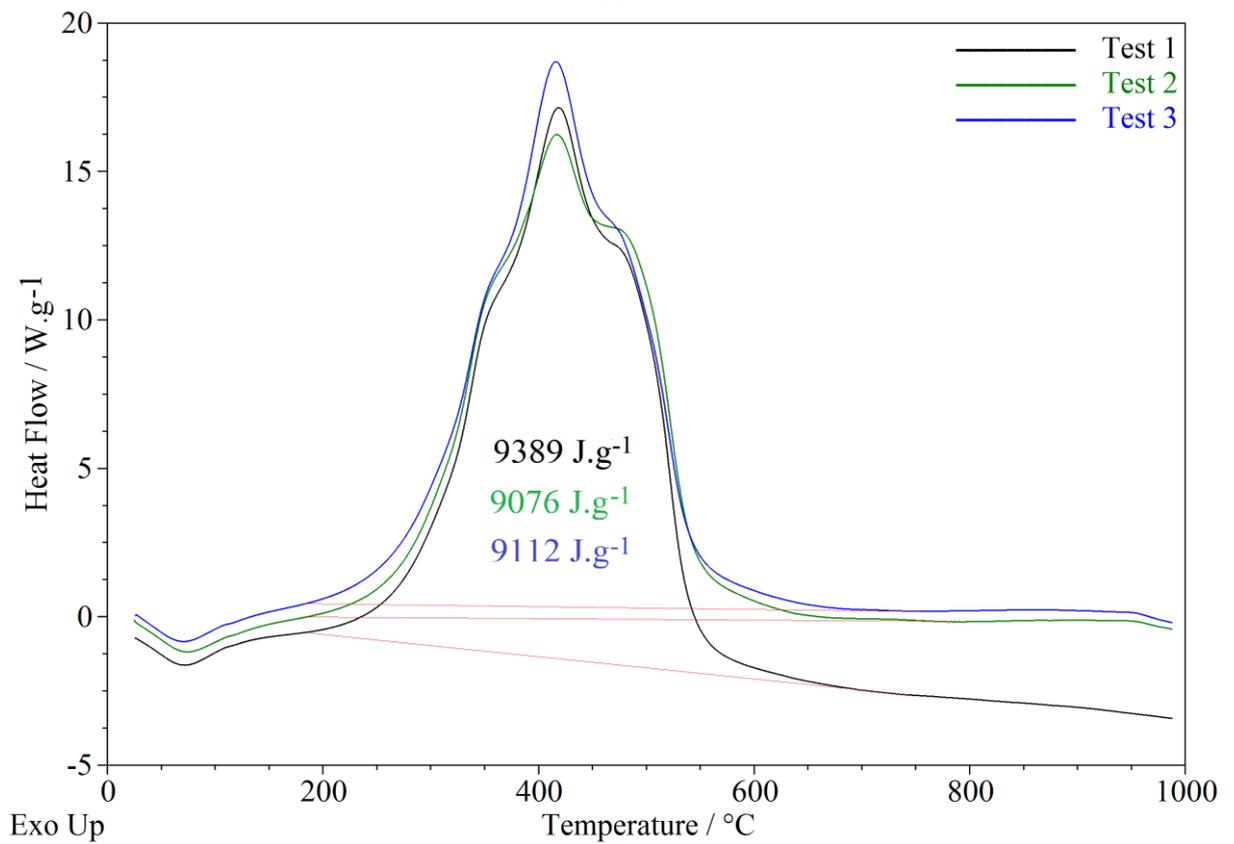


Fig. 34 – Curvas DSC obtidas para a mistura 10 m% de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar



(a)



(b)

Fig. 35 – Curvas DSC obtidas para as misturas 30 m% (a) e 50 m% (b) de casca de arroz parboilizado e carvão por análise térmica em ar

Nota-se, a partir das curvas DSC, um primeiro pico endotérmico (até 200°C) referente à perda de umidade da mistura. Efeitos simultâneos e sobrepostos endotérmicos ocorreram até essa temperatura e, por conta disso, ficou suavizado o efeito endotérmico de liberação de água coordenada aos cátions constituintes das argilas do carvão. Através das Figuras 28 a 31, foram observadas quatro fases de perda de massa entre 200 e 700°C, enquanto que pelas curvas DSC são identificadas, com clareza, apenas três. Cabe destacar que a técnica DSC registra o fluxo térmico resultante da amostra em análise. Isto é, a transferência de calor é medida levando-se em consideração a diferença entre o calor cedido e recebido, sendo registrado o saldo de energia. Assim, a zona térmica entre 200 e 375°C representam o fluxo térmico total correspondente às duas etapas de perda de massa identificadas nas curvas DTG no mesmo intervalo.

É possível verificar também que, apesar do pico entre 375 e 450°C na curva DTG apresentar-se menos acentuado do que os dois picos precedentes, a energia térmica liberada foi a mais intensa. Ou seja, não necessariamente perdas de massas mais expressivas estão relacionadas à maior energia térmica liberada. Isto se deve ao tipo de compostos orgânicos queimados em cada fase. Compostos orgânicos mais leves detêm menor energia em sua estrutura molecular e, portanto, liberam menor quantidade de calor na sua combustão em relação aos orgânicos mais pesados.

Desta forma, é possível perceber que a classe dos orgânicos de peso intermediário cuja queima foi registrada entre 375 e 450°C, foi responsável pela maior transferência de calor de toda a amostra. Isto é, mesmo que a queima dos orgânicos pesados entre 450 e 700°C seja mais energética, esses estão em menor quantidade do que orgânicos de peso intermediário. Além desses fatos, em geral, os efeitos térmicos são medidos com certo atraso pelos termopares do DSC, pois o calor da combustão que ocorre majoritariamente na fase gasosa, leva certo tempo para ser transferido aos mesmos que se encontram sob os cadinhos de amostra e referência. Esse fato pode ser visualizado na Figura 36, referente à combustão de uma amostra de carvão, na qual os picos DTG mais intensos durante a combustão são registrados em temperaturas mais baixas do que os correspondentes picos exotérmicos DSC, respectivamente, de 381,1°C para 388,6°C e de 407,1°C para 413,0°C.

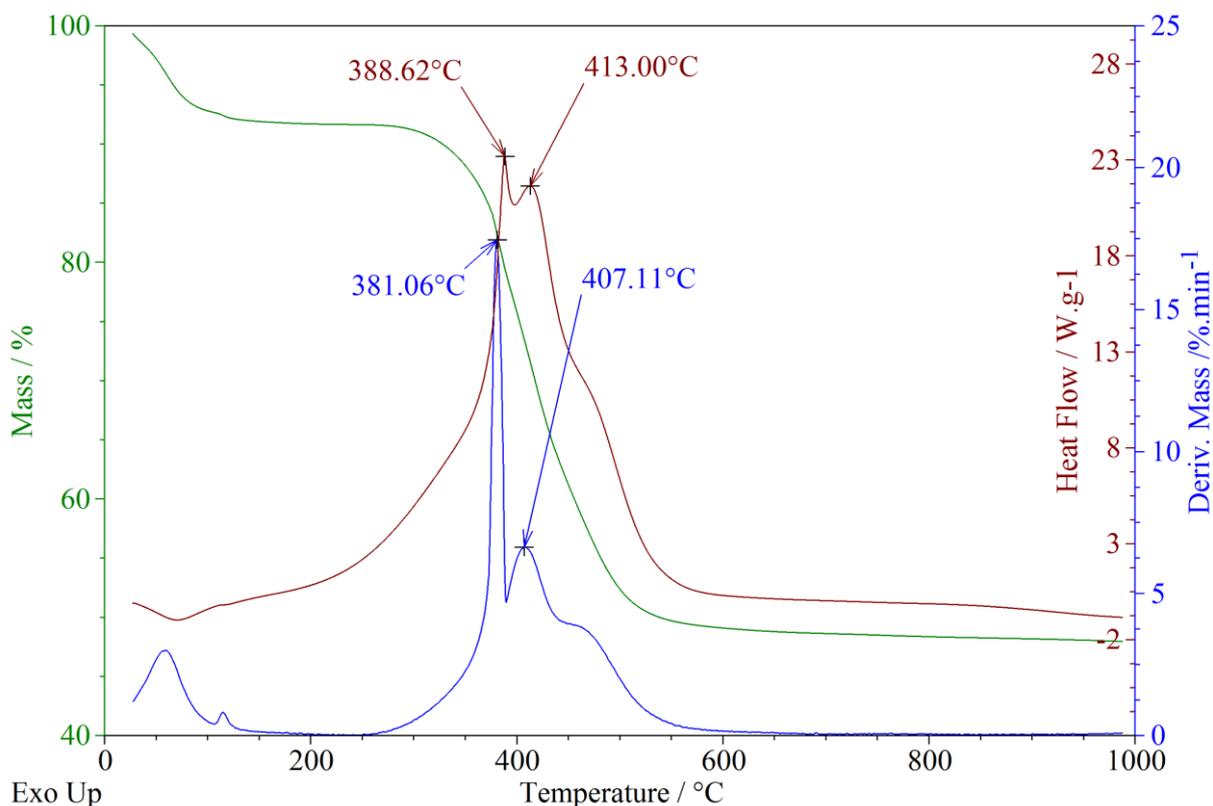


Fig. 36 – Curvas de uma amostra de carvão mostrando atraso no registro de temperatura na curva DSC

A Tabela 17 apresenta todos os resultados obtidos para as misturas de casca de arroz polido e carvão a partir das curvas DSC.

Tab. 17 – Resultados obtidos para as misturas de casca de arroz polido e carvão por DSC em ar

ENTALPIA (J.g ⁻¹)	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
10 m%					
Volatilização da água (até 200°C)	234,5	321,3	214,3	256,7	56,8
Combustão	-9404,0	-9151,0	-9780,0	-9445,0	316,5
30 m%					
Volatilização da água (até 200°C)	200,3	184,5	181,6	188,8	10,1
Combustão	-9616,0	-9852,0	-9724,0	-9730,7	118,1
50 m%					
Volatilização da água (até 200°C)	278,2	308,8	185,2	257,4	64,4
Combustão	-9084,0	-9476,0	-9888,0	-9482,7	402,0

A Tabela 18 apresenta todos os resultados obtidos para as misturas de casca de arroz parboilizado e carvão a partir das curvas DSC.

Tab. 18 – Resultados obtidos para as misturas de casca de arroz parboilizado e carvão por DSC em ar

ENTALPIA (J.g ⁻¹)	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
10 m%					
Volatilização da água (até 200°C)	133,7	203,4	173,1	170,1	34,9
Combustão	-10072,0	-9809,0	-8318,0	-9399,7	945,9
30 m%					
Volatilização da água (até 200°C)	295,3	320,3	280,4	298,7	20,2
Combustão	-10874,0	-10227,0	-9905,0	-10335,3	493,5
50 m%					
Volatilização da água (até 200°C)	167,8	227,0	229,0	207,9	34,8
Combustão	-9389,0	-9076,0	-9112,0	-9192,3	171,3

O poder calorífico inferior estimado, a partir das curvas DSC, foi em média $9,45 \pm 0,32$ MJ.kg⁻¹ para a mistura 10 m%, $9,73 \pm 0,12$ MJ.kg⁻¹ para a mistura 30 m% e $9,48 \pm 0,40$ MJ.kg⁻¹ para a mistura 50 m% de casca de arroz polido em carvão. Por sua vez, para as misturas de casca de arroz parboilizado, foram estimados: $9,40 \pm 0,95$ MJ.kg⁻¹ (10 m%), $10,34 \pm 0,49$ MJ.kg⁻¹ (30 m%) e $9,19 \pm 0,17$ MJ.kg⁻¹ (50 m%).

5.2.3 Estabilidade termo-oxidativa

Neste estudo, a estabilidade termo-oxidativa foi estimada a partir da análise das curvas DTG, uma vez que as fases iniciais de perda de massa são identificadas com maior exatidão. Vale ressaltar que a temperatura inicial de combustão é função da composição química do combustível. Ou seja, é esperado que as estabilidades termo-oxidativas dos materiais estudados sejam distintas devido ao comportamento térmico diferenciado nas análises térmicas anteriores.

As cascas de arroz constituem-se principalmente por água livre (umidade), celulose, hemicelulose, lignina e cinzas (PARTHASARATHY e outros, 2013). Por sua vez, o carvão é composto por uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas. Cada classe desses compostos orgânicos se decompõe em diferentes temperaturas. Logo, espera-se que um parâmetro referente à estabilidade termo-oxidativa, tal como a “Tonset”, não apresente valores similares.

As Figuras 37 e 38 apresentam, respectivamente, as curvas DTG para as amostras de carvão e cascas de arroz em triplicata e suas respectivas “Tonset”.

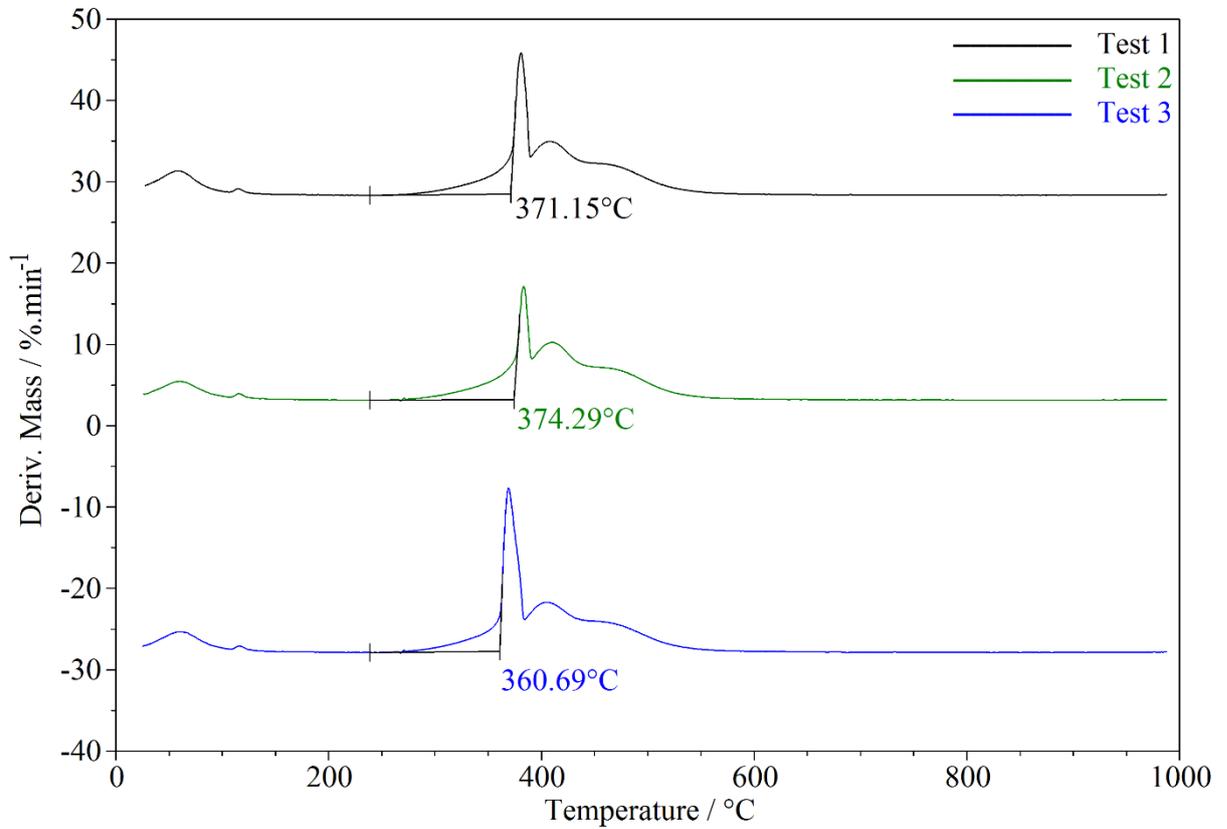
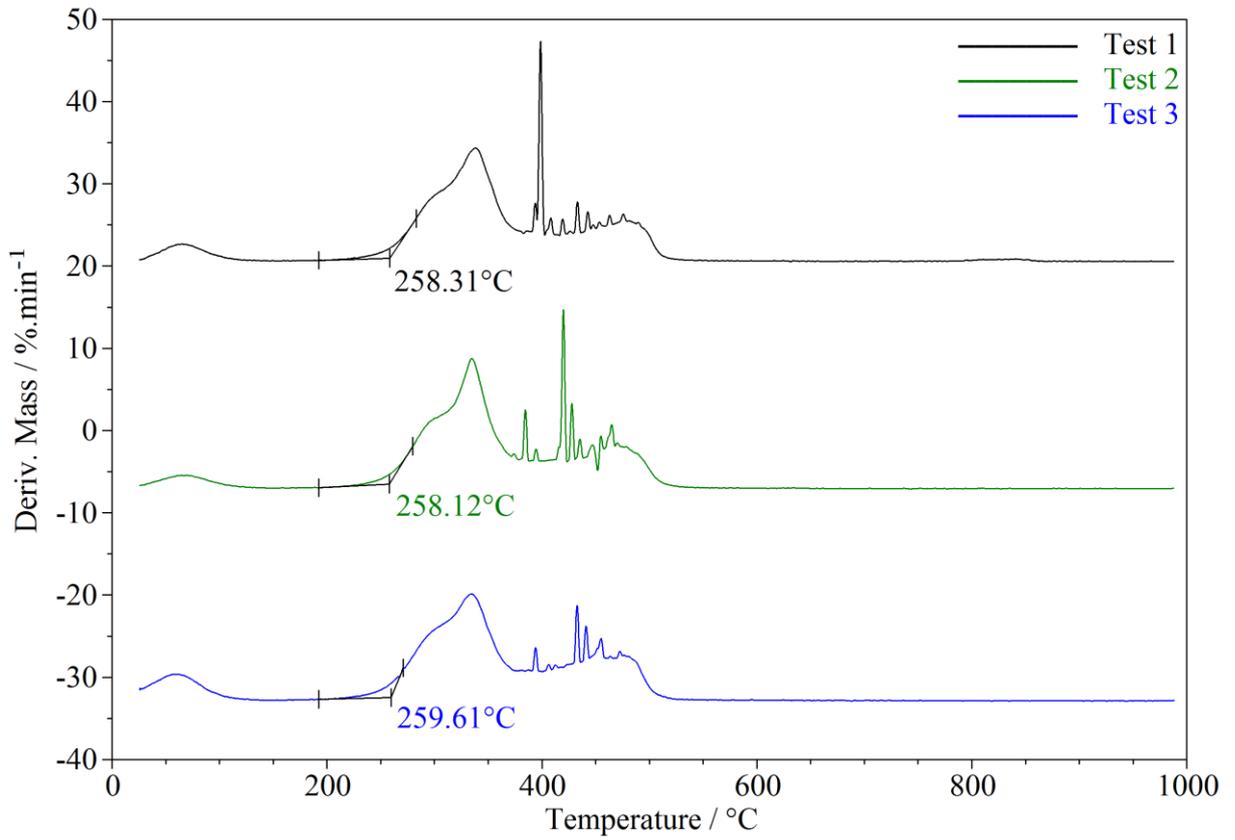
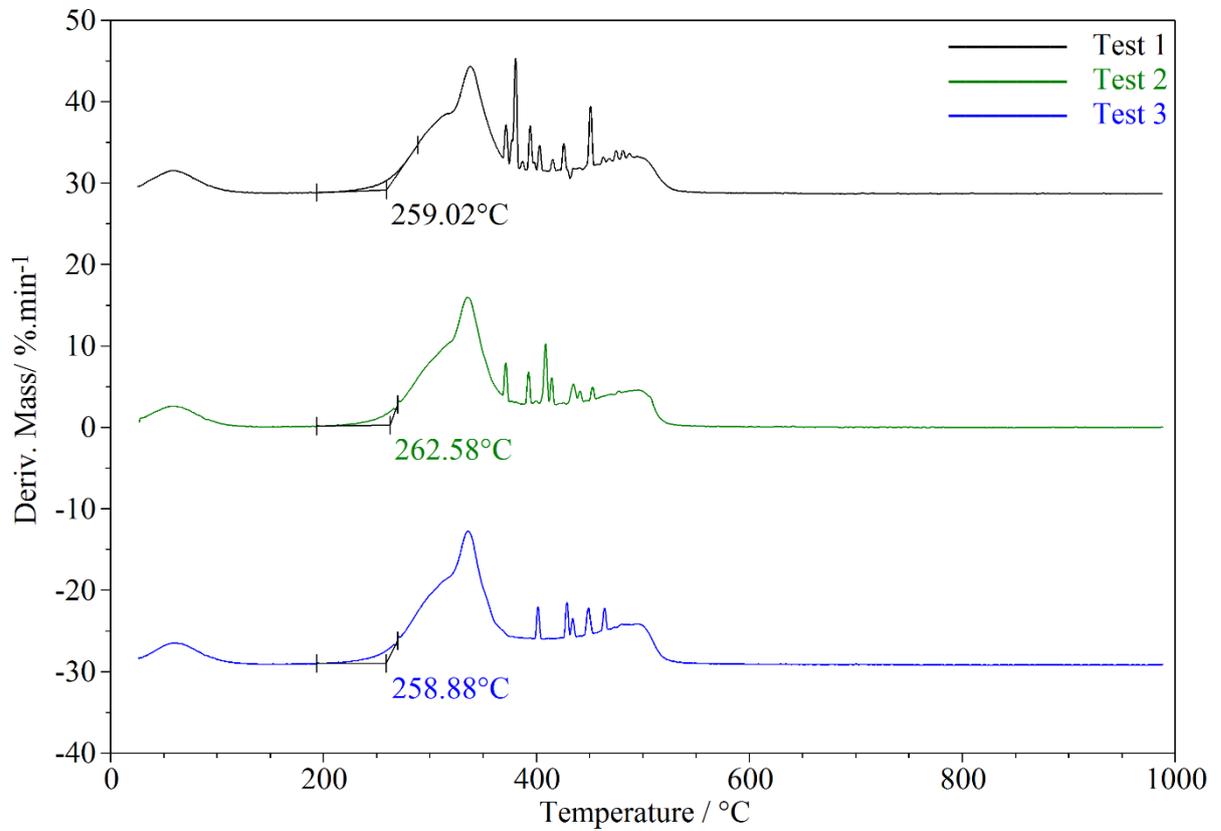


Fig. 37 – Curvas DTG das amostras de carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa



(a)



(b)

Fig. 38 – Curvas DTG das amostras de casca de arroz polido (a) e parboilizado (b) para determinação da estabilidade termo-oxidativa

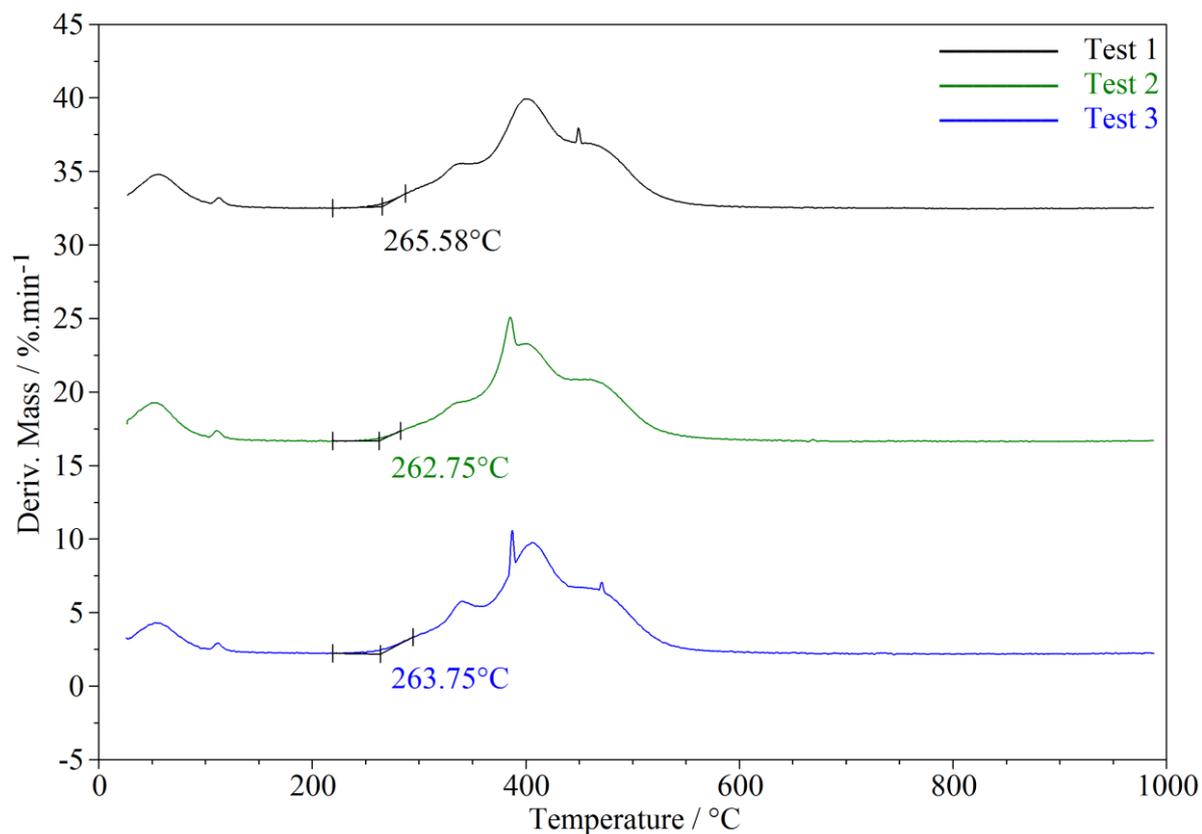
A Tabela 19 apresenta todas as “Tonset” estimadas graficamente para as cargas puras estudadas.

Tab. 19 – “Tonset” estimadas graficamente para as amostras de carvão e casca de arroz por análise térmica em ar

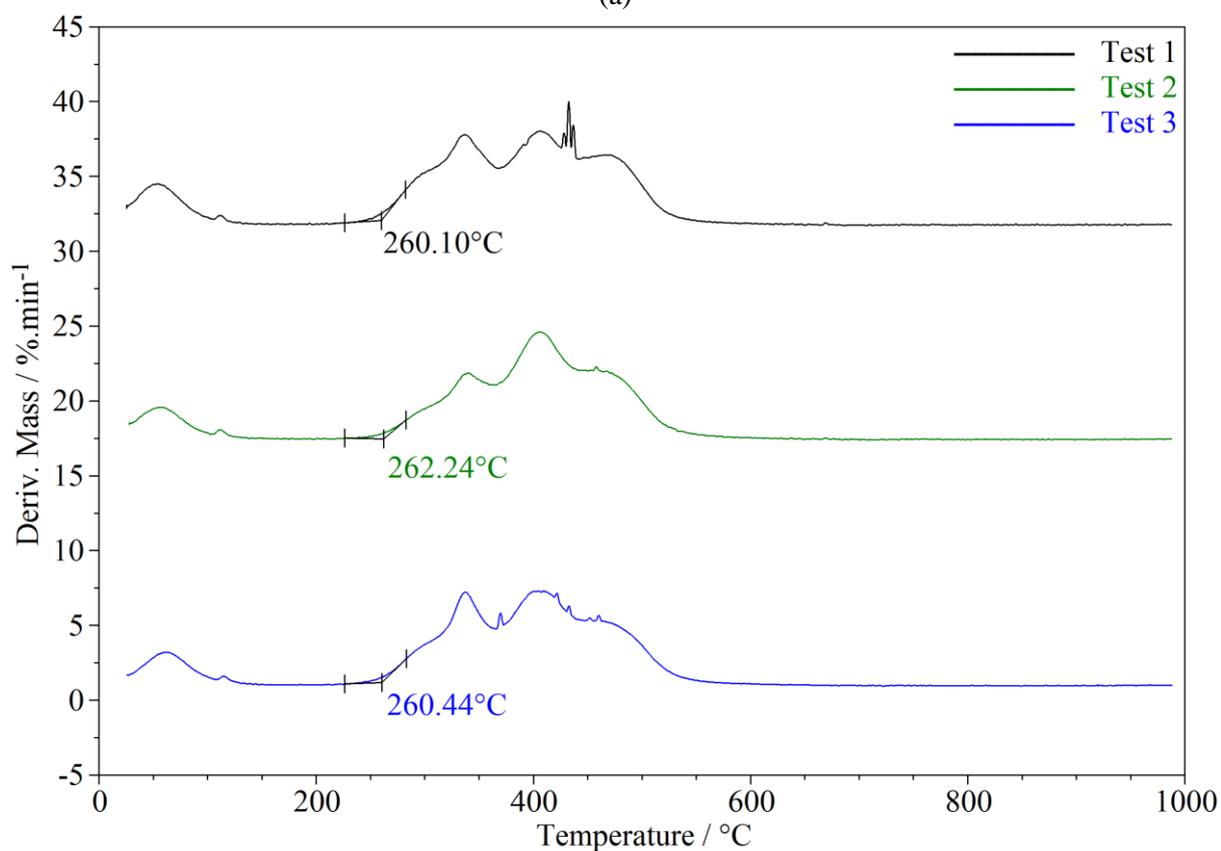
“Tonset”	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Carvão	371,15	374,29	360,69	368,71	7,12
Casca de arroz polido	258,31	258,12	259,61	258,68	0,81
Casca de arroz parboilizado	259,02	262,58	258,88	260,16	2,10

Em todos os experimentos, as “Tonset” estimadas para o carvão apresentaram valores maiores do que para as cascas de arroz. Isto pode ser justificado, principalmente, pela característica química dos voláteis nas cascas de arroz, que são menos estáveis do que os do carvão, o que influencia diretamente na temperatura inicial de combustão dos orgânicos. Assim, quanto menor a temperatura inicial da combustão, mais rapidamente atinge-se a autossustentabilidade da queima. Pode-se concluir, neste caso, que uma menor a estabilidade termo-oxidativa pode ser considerada uma das vantagens a ser avaliada para a escolha do material combustível e, portanto, as cascas de arroz mostram um processo de queima mais eficiente.

As Figuras 39 e 40 apresentam as curvas DTG para as misturas de casca de arroz polido e carvão em triplicata e suas respectivas “Tonset”.



(a)



(b)

Fig. 39 – Curvas DTG das misturas 10 m% (a) e 30 m% (b) de casca de arroz polido e carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa

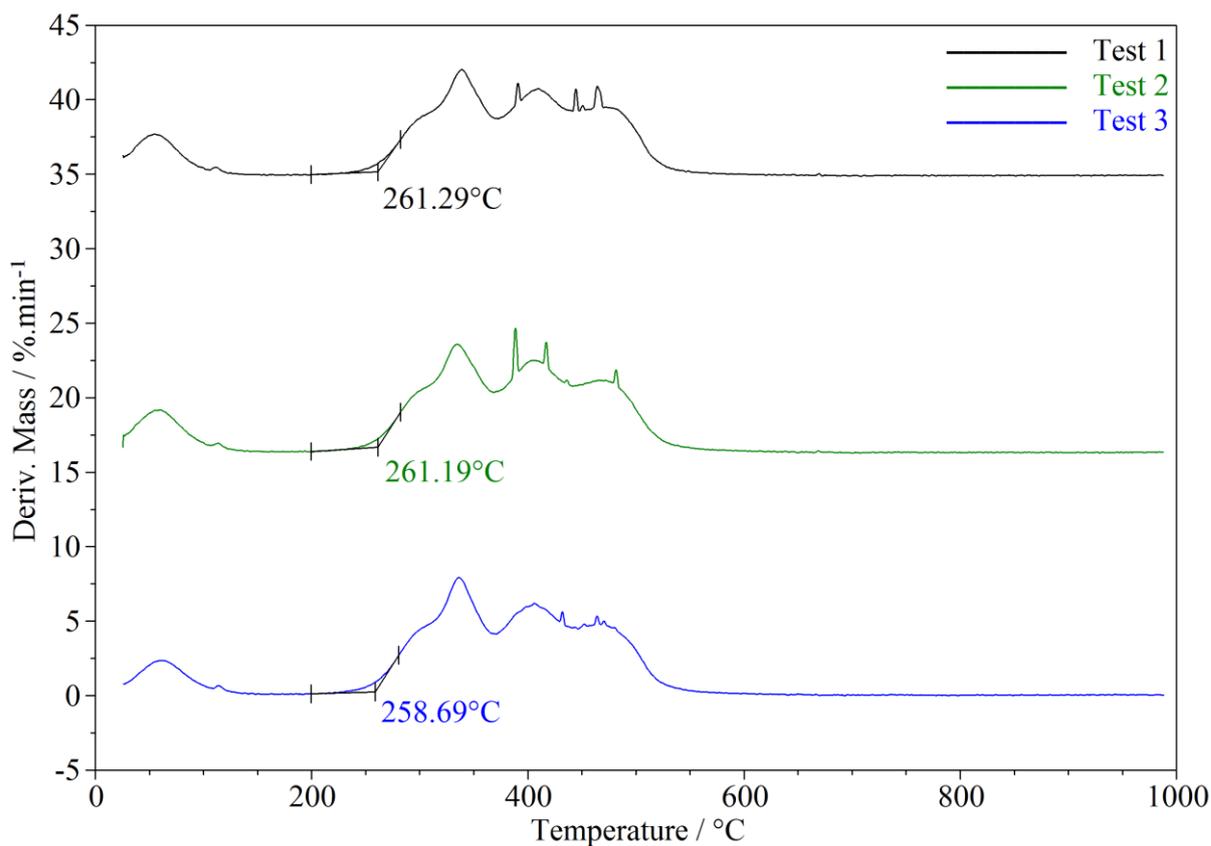
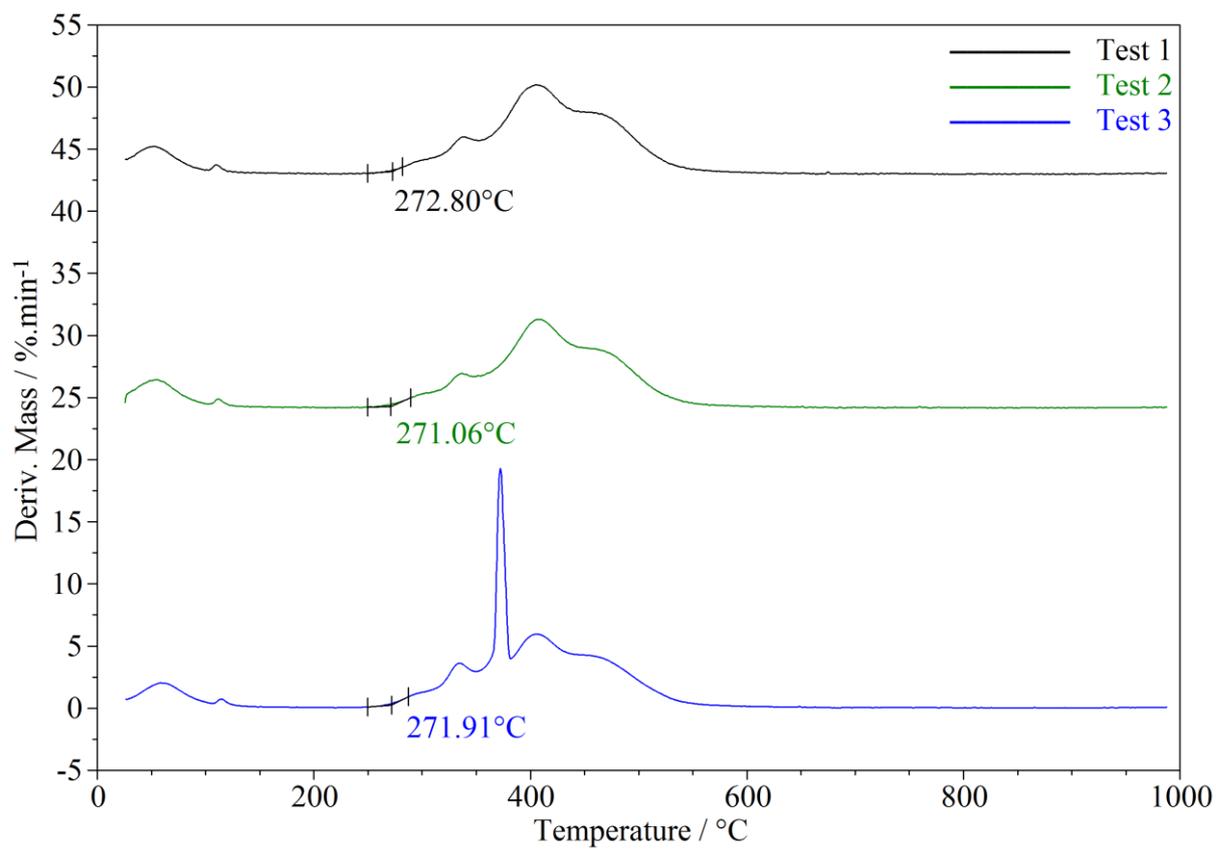
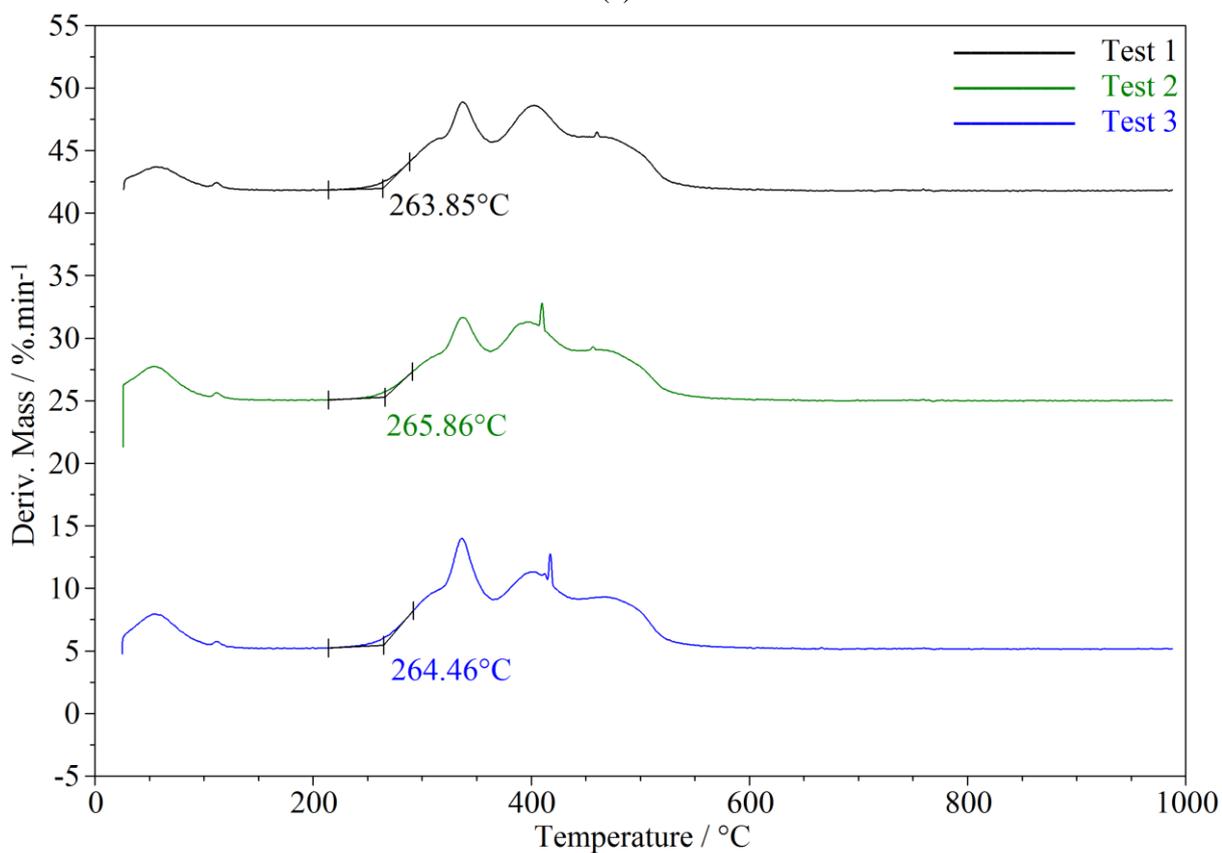


Fig. 40 – Curvas DTG da mistura 50 m% de casca de arroz polido e carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa

As Figuras 41 e 42 apresentam as curvas DTG para as misturas de casca de arroz parboilizado e carvão em triplicata e suas respectivas “Tonset”.



(a)



(b)

Fig. 41 – Curvas DTG das misturas 10 m% (a) e 30 m% (b) de casca de arroz parboilizado e carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa

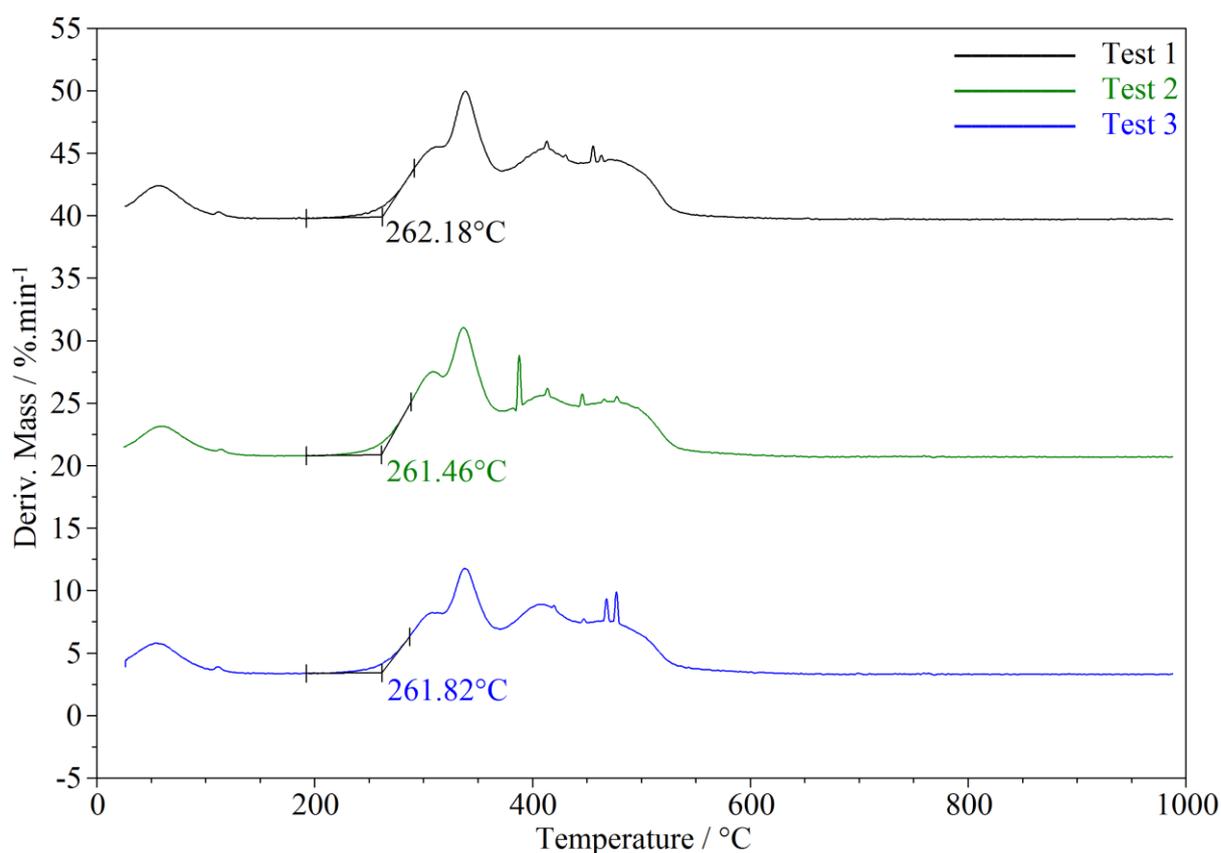


Fig. 42 – Curvas DTG da mistura 50 m% de casca de arroz parboilizado e carvão para determinação da estabilidade termo-oxidativa

A Tabela 20 apresenta todas as “Tonset” estimadas graficamente para as misturas estudadas.

Tab. 20 – “Tonset” estimadas graficamente para as misturas estudadas

“Tonset”	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Casca de arroz polido					
10 m%	265,58	262,75	263,75	264,03	1,44
30 m%	260,10	262,24	260,44	260,93	1,15
50 m%	261,29	261,19	258,69	260,39	1,47
Casca de arroz parboilizado					
10 m%	272,80	271,06	271,91	271,92	0,87
30 m%	263,85	265,86	264,46	264,72	1,03
50 m%	262,18	261,46	261,82	261,82	0,36

Todos os valores obtidos das “Tonset” para as misturas apresentaram, em média, uma redução de 100°C em relação à do carvão puro ($368,71 \pm 7,12$ °C). Esse resultado proporciona uma relevância ainda maior ao proposto neste estudo. Isto é, a utilização de misturas entre as cascas de arroz e o carvão são significativamente promissoras na substituição parcial do carvão puro em usinas termoelétricas.

A redução da “Tonset” do carvão devido à adição da casca de arroz favorece não somente o início da combustão dos orgânicos leves, como também permite que se alcance mais rapidamente a temperatura de autoignição, na qual mantém-se a chama da combustão. Isso facilita, inclusive, o processo de queima dos orgânicos mais pesados. Cabe destacar que o aumento do teor de casca de arroz polido alterou pouco a média das temperaturas de onset. No entanto, a adição de casca de arroz parboilizado provocou maior redução na “Tonset” da mistura.

5.3 DETERMINAÇÕES DE PODER CALORÍFICO SUPERIOR

5.3.1 Por bomba calorimétrica

Os valores estimados do poder calorífico superior por bomba calorimétrica estão apresentados na Tabela 21. Em geral, os valores para desvio padrão foram baixos, o que permite destacar a homogeneidade dos materiais estudados e a consistência estatística dos dados experimentais.

Tab. 21 – Valores estimados para o PCS por bomba calorimétrica

AMOSTRA	PCS (MJ.kg ⁻¹)				
	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
<i>Carvão</i>	12,55	12,07	11,96	12,19	0,31
<i>Casca de arroz polido</i>	14,69	14,35	14,43	14,49	0,18
10 m%	12,45	12,36	12,28	12,37	0,08
30 m%	12,87	12,80	12,90	12,86	0,05
50 m%	13,34	13,34	13,34	13,34	0,00
<i>Casca de arroz parboilizado</i>	15,35	14,84	14,74	14,97	0,33
10 m%	12,41	12,45	12,56	12,47	0,08
30 m%	12,88	12,96	13,10	12,98	0,11
50 m%	13,64	13,63	13,62	13,63	0,01

Nota-se que o valor de poder calorífico superior encontrado para o carvão foi menor do que os valores de PCS para as cascas de arroz. Por conta disso, o aumento da concentração de casca de arroz agregou maior potencial energético às misturas (todas apresentaram poder

calorífico superior maiores do que o carvão puro). Dado o exposto, confirma-se a compatibilidade energética entre tais matérias-primas e evidencia mais uma vantagem da adição das cascas ao carvão: todas as misturas apresentaram valores maiores do que o obtido para o carvão puro. Além do mais, as cascas agregam valor ao processo, pois reduzem a emissão de gases ácidos possibilitando inclusive a redução dos custos na planta referente aos onerosos sistemas de limpeza dos gases de saída.

A casca de arroz parboilizado apresentou valor de poder calorífico superior maior do que o medido para a casca de arroz polido. Isto justifica os valores de poder calorífico superior maiores para as misturas com casca de arroz parboilizado nas mesmas proporções do que as com casca de arroz polido. Essa diferença chama atenção para o processo de beneficiamento distinto aplicado para cada casca conforme discutido anteriormente. Outrossim, todo material de origem 100% vegetal está submetido a condições climáticas, geológicas e de plantio diferenciadas.

Os valores de poder calorífico superior das misturas também foram estimados a partir da média ponderada daqueles das cargas puras, tomando-se como peso a fração mássica respectiva. O intuito é averiguar a influência da adição da casca de arroz ao carvão, ou seja, verificar se há alguma interação entre o carvão e a casca de arroz na mistura. Os resultados são apresentados na Tabela 22.

Tab. 22 – Comparação dos valores de PCS medidos e estimados

AMOSTRA	PCS MÉDIO (MJ.kg ⁻¹)		
	MEDIDO	ESTIMADO	DIFERENÇA
<i>Casca de arroz polido</i>			
10 m%	12,37	12,42	0,06
30 m%	12,86	12,88	0,02
50 m%	13,34	13,34	0,00
<i>Casca de arroz parboilizado</i>			
10 m%	12,47	12,47	0,00
30 m%	12,98	13,03	0,05
50 m%	13,63	13,58	-0,05

Observa-se que os valores medidos e estimados em cada caso foram muito similares e que as respectivas diferenças foram ainda menores do que os valores de desvio padrão respectivos. Logo, constata-se que não houve interferência do processo de combustão do carvão pela presença da casca e vice-versa na mistura.

O poder calorífico superior para o carvão foi estimado, em média, $12,19 \pm 0,31$ MJ.kg⁻¹. Em comparação com os dados da literatura, têm-se: 13,6 MJ.kg⁻¹ (MME, 2007) e 13,4 MJ.kg⁻¹ (CARVALHO, 2005). Pode-se notar inclusive que esses valores de poder calorífico superior são menores do que outros carvões brasileiros, têm-se: 14,32 MJ.kg⁻¹ (PIRES e outros, 2001), e 14,8 MJ.kg⁻¹ (LUNKES, 2010). Nota-se que o valor encontrado neste estudo foi menor do que os valores das referências citadas. Tal diferença é possivelmente atribuída às condições geológicas das amostras avaliadas em cada trabalho, uma vez que esses dados da literatura se referem ao carvão brasileiro de diversas regiões.

Os valores médios encontrados do poder calorífico superior para as cascas de arroz polido e parboilizado foram, respectivamente, $14,49 \pm 0,18$ MJ.kg⁻¹ e $14,97 \pm 0,33$ MJ.kg⁻¹. Esses valores são bem similares levando em consideração as margens de erro. Esse fato evidencia que, mesmo que o processo de beneficiamento aos quais são submetidas tenham sido diferentes, os produtos orgânicos presentes em ambos os casos apresentam potenciais energéticos semelhantes.

Os valores de poder calorífico superior encontrados na literatura para as cascas de arroz, em geral, foram, em média, 16,30 MJ.kg⁻¹ (ARMESTO e outros, 2002), 13,04 MJ.kg⁻¹ (DELLA e outros, 2005), 16,72 MJ.kg⁻¹ (SANTOS, 2006) e 14,61 MJ.kg⁻¹ (RAMÍREZ e outros, 2007). Essa divergência está fortemente relacionada com o tipo de cultura do arroz, do ano de colheita, das variações climáticas e geográficas e, até mesmo, dos fertilizantes usados (MARKOVSKA e outros, 2010; LIOU, 2004).

5.3.2 Por análise térmica

Aplicando-se o teor de hidrogênio obtido pela análise elementar na metodologia citada no tópico 4.2.4.2, os valores de poder calorífico superior estimados para as cargas puras estão apresentados na Tabela 23.

Tab. 23 – Valores de PCS estimados por análise térmica

MATERIAL	MÉDIA						
	H ^t (m%)	W ^t (m%)	H _u ^t (m%)	W _c ^t (m%)	ΔH _c (MJ.kg ⁻¹)	PCI (MJ.kg ⁻¹)	PCS (MJ.kg ⁻¹)
Carvão	2,54	7,61	0,85	15,28	0,34	9,07	9,45
Casca de arroz polido	4,99	6,57	0,73	38,34	0,87	7,66	8,60
10 m%	2,79	7,01	0,78	18,10	0,41	9,45	9,89
30 m%	3,28	7,17	0,80	22,35	0,50	9,73	10,28
50 m%	3,77	7,95	0,88	25,98	0,59	9,48	10,12
Casca de arroz parboilizado	4,84	7,56	0,84	36,00	0,81	7,55	8,43
10 m%	2,77	6,45	0,72	18,48	0,42	9,40	9,85
30 m%	3,23	6,87	0,76	22,20	0,50	10,34	10,88
50 m%	3,69	7,66	0,85	25,55	0,58	9,19	9,82

De acordo com a metodologia apresentada no tópico 4.2.4.2, é possível comparar os valores de poder calorífico superior obtidos a partir da curva DSC e pelo método padrão (bomba calorimétrica). Vale lembrar que, para o cálculo, deve-se considerar o calor de condensação da água proveniente da combustão dos compostos orgânicos. Segundo a Tabela 22, a estimativa do poder calorífico superior médio das cargas puras foram: 9,45 MJ.kg⁻¹, para o carvão, 8,60 MJ.kg⁻¹, para a casca de arroz polido, e 8,43 MJ.kg⁻¹ para a casca de arroz parboilizado. Conforme visto na Tabela 20, os valores estimados por bomba calorimétrica foram 12,19 MJ.kg⁻¹, para o carvão, 14,49 MJ.kg⁻¹, para a casca de arroz polido, e 14,97 MJ.kg⁻¹ para a casca de arroz parboilizado.

A Tabela 24 apresenta o poder calorífico superior médio estimado por DSC e por bomba calorimétrica. Propõe-se então uma nova variável, o fator de conversão adimensional (F), a fim de relacionar ambas variáveis, e poder assim estimar mais corretamente os respectivos valores de PCS a partir dos dados de análises por DSC.

Tab. 24 – Valores obtidos para o fator de conversão (F)

MATERIAL	PCS MÉDIO (MJ.kg ⁻¹)		F
	BOMBA CALORIMÉTRICA	ANÁLISE TÉRMICA	
Carvão	12,19	9,45	1,29
Casca de arroz polido	14,49	8,60	1,68
10 m%	12,37	9,89	1,25
30 m%	12,86	10,28	1,25
50 m%	13,34	10,12	1,32
Casca de arroz parboilizado	14,97	8,43	1,78
10 m%	12,47	9,85	1,27
30 m%	12,98	10,88	1,19
50 m%	13,63	9,82	1,39

Como se pode observar, os valores obtidos por DSC foram em geral menores do que pela bomba calorimétrica. Isto se deve à volatilização dos compostos leves retidos no interior das cascas de arroz, o que causa a ejeção do material vizinho para longe da área de detecção dos termopares. Logo, a energia liberada durante a queima do material arrastado não pode ser registrada pelo equipamento, o que resulta em um valor inferior de poder calorífico por DSC do que o verificado no método padrão. Em outras palavras, os resultados diferem entre si porque possivelmente apenas parte da combustão ocorreu na zona de detecção do termopar. Isto é, o efeito térmico da queima do material desprendido e arrastado pelo gás de purga não pode ser aferido.

Além do mais, não é possível garantir a queima completa no instrumento de análise térmica tendo em vista a quantidade de oxigênio disponível. Isto é, tudo indica que o tipo de combustão que ocorre no interior do equipamento de análise térmica é a combustão parcial. Assim, a energia liberada nas proximidades de detecção do termopar refere-se possivelmente à formação do monóxido de carbono e dióxido de carbono. A reação de formação do CO₂ a partir do CO pode estar ocorrendo fora do alcance do termopar e, portanto, a energia liberada nesse processo não é contabilizada. Este problema não é observado na bomba calorimétrica na qual, além de prover um ambiente isolado adiabaticamente, utiliza-se excesso de oxigênio puro para que a combustão total e a medição acurada de sua respectiva entalpia sejam garantidas. Sendo assim, verifica-se uma limitação do método proposto para os materiais naturais estudados e outros que possivelmente apresentem tal comportamento térmico instável.

Por outro lado, avaliando os valores obtidos para o fator de conversão, observa-se que as cascas de arroz exibem valores maiores do que o do carvão puro. Quanto maior o fator de conversão, maior a dificuldade de queima no equipamento de análise térmica. Ou seja, a queima

das cascas de arroz é mais dificultada no equipamento de análise térmica do que a queima do carvão. Justifica-se isto devido, principalmente, à instabilidade térmica das cascas responsável pela ejeção de material durante a combustão. No entanto, cabe destacar que, com a adição do carvão à casca de arroz, houve uma queda significativa do fator de conversão. Tal fato confirma que o carvão auxilia no processo de estabilização da mistura, funcionando como uma barreira física e, assim, reduzindo a ejeção de material ao longo da combustão.

A fim de avaliar a dificuldade dos processos de combustão no equipamento de análise térmica em relação à bomba calorimétrica, realizou-se o gráfico de fator de conversão *versus* fração mássica da casca de arroz em carvão, conforme ilustra a Figura 43.

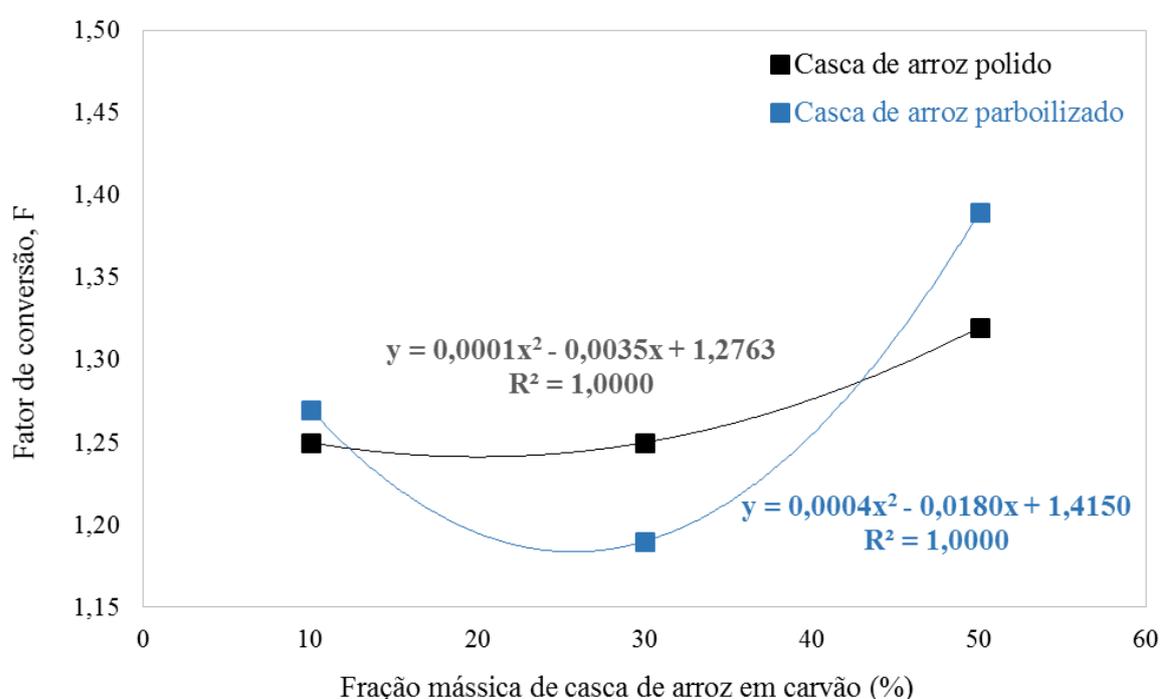


Fig. 43 – Gráfico de fator de conversão *versus* fração mássica de casca de arroz em carvão

Os resultados evidenciam a correlação exata de 2º grau por interpolação em ambos os casos. Nota-se que tanto a curva para a casca de arroz polido quanto para a do parboilizado exibem a mesma tendência: ponto crítico de mínimo na fração 20 m%. O menor valor para o fator de conversão ocorre na proporção 20 m% de casca na mistura. Isto é, espera-se que a mistura com 20 m% de casca de arroz polido ou parboilizado apresente menor dificuldade de queima no equipamento de análise térmica.

5.3.3 Por balanços materiais e de energia

O intuito dessas comparações perpassa por analisar o potencial energético de uma pequena amostra de combustível, fazendo as comparações adequadas com as fontes obtidos na revisão da literatura de modo a utilizar também a composição química elementar e imediata de cada amostra. Utilizando a metodologia apresentada no tópico 4.2.4.3 e aplicando os valores obtidos na análise elementar para o teor de C, H e O (por diferença) na Equação 14, obtiveram-se os resultados mostrados na Tabela 25. A fim de comparação, a Tabela 24 também apresenta os valores de poder calorífico superior obtidos na bomba calorimétrica.

Tab. 25 – Valores de PCS calculados com base na Equação 14

MATERIAL	PCS (MJ.kg ⁻¹)		
	BOMBA CALORIMÉTRICA	EQ. (14)	DIFERENÇA
<i>Carvão</i>	12,19	11,23	0,96
<i>Casca de arroz polido</i>	14,49	12,99	1,50
10 m%	12,37	11,41	0,96
30 m%	12,86	11,76	1,10
50 m%	13,34	12,11	1,23
<i>Casca de arroz parboilizado</i>	14,97	12,63	2,34
10 m%	12,47	11,37	1,10
30 m%	12,98	11,65	1,33
50 m%	13,63	11,93	1,70

Nota-se que os valores obtidos por meio da Equação 14 foram próximos aos obtidos pelo método padrão. A maior diferença entre os métodos é observada para casca de arroz parboilizado, cujo valor obtido por bomba calorimétrica foi cerca de 2 MJ.kg⁻¹ a mais do que o previsto. Portanto, os resultados calculados a partir da correlação de Hilsdorf e outros (2004) foram úteis na estimativa do poder calorífico superior dos materiais estudados.

Utilizando a metodologia apresentada no tópico 4.2.4.3 e aplicando os valores obtidos na análise imediata para o teor de voláteis e carbono fixo, em base seca, nas Equações 15 e 16, foram obtidos os seguintes resultados apresentados na Tabela 26. A fim de comparação, a Tabela 26 também apresenta os valores de poder calorífico superior obtidos na bomba calorimétrica.

Tab. 26 – Valores de PCS calculados com base nas Equações 15 e 16

MATERIAL	PCS (MJ.kg ⁻¹)		
	BOMBA CALORIMÉTRICA	EQ. (15 e 16)	DIFERENÇA
Carvão	12,19	13,68	-1,49
Casca de arroz polido	14,49	17,49	-3,00
10 m%	12,37	14,06	-1,69
30 m%	12,86	14,82	-1,96
50 m%	13,34	15,59	-2,25
Casca de arroz parboilizado	14,97	17,62	-2,65
10 m%	12,47	14,07	-1,60
30 m%	12,98	14,86	-1,88
50 m%	13,63	15,65	-2,02

Pode-se observar que os resultados de poder calorífico superior obtidos a partir da Equação 15, feita a devida conversão de unidades através da Equação 16, foram distantes dos valores encontrados por bomba calorimétrica. Ou seja, a correlação experimental apresentada por (VESILIND e outros, 2012) não representou adequadamente os materiais estudados, sendo considerada inválida para o cálculo de poder calorífico superior para o carvão de Candiota e as cascas de arroz polido e parboilizado.

Utilizando a metodologia apresentada no tópico 4.2.4.3 e aplicando os valores obtidos na análise elementar para o teor de C e H, além do teor de S médio da literatura, na Equação 17, foram obtidos os seguintes resultados apresentados na Tabela 27. A fim de comparação, a Tabela 27 também apresenta os valores de poder calorífico superior obtidos na bomba calorimétrica.

Tab. 27 – Valores de PCS calculados com base na Equação 17

MATERIAL	PCS (MJ.kg ⁻¹)		
	BOMBA CALORIMÉTRICA	EQ. (17)	DIFERENÇA
Carvão	12,19	12,74	-0,55
Casca de arroz polido	14,49	18,02	-3,53
10 m%	12,37	13,27	-0,90
30 m%	12,86	14,32	-1,46
50 m%	13,34	15,38	-2,04
Casca de arroz parboilizado	14,97	17,75	-2,78
10 m%	12,47	13,24	-0,77
30 m%	12,98	14,24	-1,26
50 m%	13,63	15,25	-1,62

Os valores calculados para o poder calorífico superior a partir da Equação 17 foram maiores do que os valores obtidos por bomba calorimétrica. Uma vez que a Equação 17 representa o calor liberado nas reações químicas referentes à combustão do carbono, enxofre e hidrogênio a partir de cálculos termodinâmicos, tudo indica que a bomba calorimétrica não estava em seu pleno funcionamento. E ainda, como as diferenças entre os métodos foram, em geral, pequenas (com máximo de $3,53 \text{ MJ.kg}^{-1}$) tais divergências também podem ser atribuídas a erros experimentais. Destacam-se outras considerações como, por exemplo, a absorção de energia pelo material do vaso e a energia adicionada pelo agitador mecânico no seu interior.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

A respeito dos estudos preliminares, a partir das análises térmicas das cinzas retidas em diversas etapas da unidade fabril, pode-se concluir que parte bastante significativa do calor gerado na combustão de casca de arroz (entre 90 e 98%), é utilizado como fonte de calor no processo avaliado.

A combustão do carvão de Candiota ocorre em três etapas referentes às três classes de orgânicos que o constituem: leves, intermediários e pesados.

As cascas de arroz, por sua vez, apresentaram dois estágios: o primeiro refere-se à combustão da hemicelulose/celulose e o segundo, à da lignina. As cascas de arroz polido e parboilizado apresentaram diferenças em seu comportamento térmico. O tipo parboilizado mostrou-se mais homogêneo com maior reprodutibilidade do que o tipo polido.

Além disso, a casca de arroz parboilizado revelou teores de umidade pouco variantes, o que possivelmente se deve às diferenças entre as etapas de beneficiamento de cada tipo de casca.

As misturas de cascas de arroz e carvão apresentaram combustão em multiestágios devido às distintas classes de orgânicos que os compõem.

Nas curvas de análise termogravimétrica derivada obtidas para as cascas, diversos picos foram observados evidenciando a ejeção de material durante a combustão. Tal fato contribuiu como um dos motivos para que a energia liberada na sua combustão (registrada por DSC) não fosse medida devidamente.

Outrossim, as diferenças entre os valores de PCS por DSC e por bomba calorimétrica indicam que não foi possível medir a combustão completa no equipamento de análise térmica. Os principais motivos seriam a insuficiência de oxigênio disponível para a queima e a possibilidade de os termopares não detectarem completamente a energia liberada na oxidação do monóxido de carbono visto seu arraste pelo gás de purga.

Essas constatações levaram à necessidade do uso de um fator de conversão, o qual é função da concentração de cascas na mistura, para poder estimar mais corretamente os valores de PCS a partir dos dados obtidos por DSC.

Verificou-se que o PCS das misturas é uma média ponderada dos PCS dos componentes tomando-se como peso seus percentuais em massa. Isto indica que o processo de combustão de cada componente não é afetado pela presença do outro.

Em todos os casos, a estabilidade termo-oxidativa do carvão foi maior do que para as cascas de arroz devido, principalmente, ao maior conteúdo de voláteis nas cascas de arroz.

A adição de casca de arroz ao carvão contribui positivamente para o potencial energético da mistura, uma vez que se verificou uma diminuição significativa da temperatura inicial de combustão, reduzindo-se assim a temperatura de autoignição.

Sendo assim, o uso de misturas de cascas de arroz e carvão promove não apenas o aumento da eficiência de combustão, como também a mitigação dos danos ambientais pelo fato de o CO₂ emitido pela casca ser oriundo de biomassa. Esse fato possibilitaria a obtenção de créditos de carbono pelo uso simultâneo de cascas de arroz nas usinas termoelétricas a carvão.

6.2 SUGESTÕES

Realizar um estudo experimental do processo de combustão mista do carvão brasileiro e cascas de arroz com o objetivo de avaliar não somente a eficiência de combustão, como também as taxas de emissões de dióxido de enxofre (SO₂). Deste modo, a caracterização dos gases de saída permitirá a avaliação da mitigação do impacto ambiental gerada pela queima da carga combinada.

Desenvolver um estudo em caldeiras de leito fluidizado circulante, conhecidas pela capacidade de produzir vapor para geração de energia a partir da queima de combustíveis com baixo poder calorífico e baixa emissão de poluentes atmosféricos.

Avaliar a cinética das reações de combustão a fim de estimar os parâmetros cinéticos, tais como: energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação, os quais são cruciais para a previsão do comportamento térmico da amostra.

REFERÊNCIAS

- ABCM. Associação Brasileira de Carvão Mineral. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/interna_noticias.php?i_conteudo=522>. Acesso em: 08 out. 2015.
- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas da Energia Elétrica do Brasil. 2ª Ed. Brasília: ANEEL, 2005.
- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas da Energia Elétrica do Brasil. 3ª Ed. Brasília: ANEEL, 2008.
- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Relatório ANEEL 2009. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/biblioteca/EdicaoRelatorioanos.cfm>>. Acesso em: 05 fev. 2015.
- ANSELMO FILHO, P.; BADR, O. Biomass resource for energy in North-Eastern Brazil. *Applied Energy*, v. 77, p. 51–67, 2004.
- ARMESTO, L.; BAHILLO, A.; VEIJONEN, K.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Combustion behavior of rice husk in a bubbling fluidized bed. *Biomass Bioenergy*, v. 23, p. 171–79, 2002.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1983. v. 05.05, p. 317–325.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. Annual Book of ASTM Standards. West Conshohochken, 1996. v. 05.05, 596 p.
- BADR, M. E.; PROPERT, S. D. Atmospheric sulphur: *trends, sources, sinks and environmental impacts*. *Applied Energy*, v. 47, p. 1–67, 1994.
- BASU, P. Handbook Biomass gasification and pyrolysis: *practical design and theory*. Burlington: Elsevier, 2010. 364 p.
- BAVARESCO, M.; SARTORI, T. C. Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: *estado da arte*. Santa Maria, 2008. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.
- BEN. Balanço Energético Nacional. Relatório Final 2014. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal.aspx?anoColeta=2014&anoFimColeta=2013>>. Acesso em: 15 mar. 2015.
- BIG. Banco de Informações de Geração. Capacidade de Geração do Brasil. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: 23 fev. 2015.

BO, L. H.; YU, Z. G.; XIA, J. C. Analysis on TG-FTIR and kinetics of biomass pyrolysis. Sustainable power generation and supply. SUPERGEN'09, Nanjing, 2009.

CARVALHO, C. H. B. Oportunidades de negócios no setor elétrico com uso do carvão mineral nacional. Apresentação EPE, 2005.

CASTELLÓ, M. L. Estudo da glicerina por Análises Térmicas. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CHANDRASEKHAR, S.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P. N.; RAGHAVAN, P.; GUPTA, T. N. Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 15, p. 3159–68, 2003.

CHEN, H. X.; LIU, N. A.; SHU, L. F.; ZONG, R. W. Smoothing and differentiation of thermogravimetric data of biomass materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, n. 3, p. 1029–41, 2004.

CN. Câmara Notícias. Disponível em: <http://www2.camara.leg.br/camaranoticias/noticias/ECONOMIA/453944-COMISSAO-DEBATE-PARTICIPACAO-DO-CARVAO-MINERAL-NA-MATRIZ-ENERGETICA-DO-BRASIL.html>. Acesso em: 04/09/2015.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (Organizadores) Biomassa para energia. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, v. 57, p. 818–21, 2002.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22–25, 2005.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–54, 2009.

DWECK, J.; SANTOS, P. S. Protótipo de Sistema para Análises Termogravimétricas. **Cerâmica**, v. 35, n. 239, p. 169–75, 1989.

DWECK, J.; SAMPAIO, C. M. S. Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 385–91, 2004.

DWECK, J.; MORAIS, L. C.; MENESES, J. C.; BÜCHLER, P. M. Thermal analysis of municipal sludge waste combustion. **Materials Science Forum**, v. 530–31, p. 740–46, 2006.

DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, p. 129–35, 2008.

DWECK, J. Notas de aula da disciplina do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos: Termoprocessamento de Resíduos Sólidos ministrada na Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, no período 2013/4, em janeiro de 2014.

FALLAVENA, V. L. V.; ABREU, C. S.; INÁCIO, T. D.; PIRES, M.; AZEVEDO, C. M. N.; FERNANDES, I. D.; FERRET, L. S.; TARAZONA, R. M. Caracterização detalhada de material de referência certificado de carvão brasileiro. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 859–64, 2013.

FARIAS, O. M. F. Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético. Campinas, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

FERRET, L. S.; PIRES, M. J. R.; CARDOSO, A.; GUARIENTI, F. H. Zeolitização de cinzas de combustão de carvão: *a questão da economicidade do processo*. **III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, Rio Grande do Sul, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; ALVES, S. S. Wood pyrolysis in encyclopedia of environmental control technology. Houston: Gulf, v. 1, Thermal Treatment of Hazardous Wastes, p. 282–86, 1989.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGUAL JR., U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055–60, 2005.

GARCIA-MARAVER, A.; SALVACHUA, D.; MARTÍNEZ, M. J.; DIAZ, L. F.; ZAMORANO, M. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2245–49, 2013.

GOMES, A. P.; CRUZ, P. R.; BORGES, L. P. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. In: *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. CPRM, 2003.

LUNKES, M. K. O Carvão das camadas superiores e inferiores da jazida de Candiota - RS: *uma contribuição para sua caracterização química, petrológica e tecnológica visando seu potencial na geração de energia elétrica*. Porto Alegre, 2010. Monografia (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

LOWRY, H. H. (ed.). *Chemistry of coal utilization*, John Wiley & Sons 1968. 534 p.

KHAN, A. A.; de JONG, W.; JANSSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 21–50, 2009.

KONG, L.; LI, G.; WANG, H.; HE, W.; LING, F. Hydrothermal catalytic conversion of biomass for lactic acid production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 383–88, 2008.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, p. 99–104, 2001.

KUČERÍK, J.; KAMENÁŘOVÁ, D.; VÁLKOVÁ, D.; PEKAŘ, M.; KISLINGER, J. The role of various compounds in humic acids stability studied by TG and DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, n. 3, p. 715–20, 2006.

LIM, J. S.; MANAN, Z. A.; ALWI, S. R. W.; HASHIM, H. A review on utilization of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3084–94, 2012.

LIU, T. H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. **Carbon**, v. 42, p. 785–794, 2004.

MARCUS, S. M.; BLAINE, R. L. Estimation of bras in the oxidative induction time measurement by pressure DSC. Oxidative behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques, ASTM STP 1326, A.T. Riga and G. H. Patterson, Eds, American Society for Testing and Materials, 1997.

MARKOVSKA, I. G.; BOGDANOV, B.; NEDELICHEV, N. M.; GUROVA, K. M.; ZAGORCHEVA, M. H.; LYUBCHEV, L. A. Study on the thermochemical and kinetic characteristics of alkali treated rice husk. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 57, n. 3A, p. 411–416, 2010.

MARTÍNEZ, J. D.; PINEDA, T.; LÓPEZ, J. P.; BETANCUR, M. Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash. **Energy**, v. 36, p. 3846–3854, 2011.

MME. Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Energia 2030. 1ª Ed. Brasília: MME/EPE, 2007.

MME. Ministério de Minas e Energia. Resenha Energética Brasileira 2015. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/biblioteca/EdicaoRelatorioanos.cfm>>. Acesso em: 05 fev. 2015.

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B. M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1413–18, 2009.

NACHENIUS, R. W.; RONSSE, F.; VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. **Biomass pyrolysis**. In: Murzin DY, editor. Advances in chemical engineering chemical engineering for renewables conversion. San Diego: Academic Press; 2013. p. 75–140.

NJIE, D. Energy generation from rice residues – a review of technological options opportunities and challenges. **International Rice Commission Newsletter**, v. 56, p. 33–43, 2007.

NITZKE, J. A.; BIEDRZYCKI, A. Terra de arroz, 2012. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/alimentus1/terraearroz/grao/gr_casca.htm>. Acesso em: 12 mar. 2015.

NUSSBAUMER, T. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. **Energy & Fuels**, v.17, p. 1510–21, 2003.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermogravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 58–66, 2013.

PARK, B. D.; SEUNG, G. W.; KWANG, H. L.; ADYA, P. S., TAE-HO, Y.; YOON, S. K. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 3, p. 319–327, 2003.

PEREIRA, J. A. Cultura do arroz no Brasil: subsídios para a sua história. Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2002. 226 p.

PETRUS, L.; NOORDERMEER, M. A. Biomass to biofuels, a chemical perspective. **Green Chemistry**, v. 8, p. 861–67, 2006.

PIRES, M.; QUEROL, X.; TEIXEIRA, E. C. Caracterização do carvão de Candiota e de suas cinzas. **Geochimica Brasiliensis**, v. 15, n. ½, p. 113–30, 2001.

QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEN, H. Energy from biomass a review of combustion and gasification technologies. Washington, D.C.: The World Bank, 1999. 78 p.

RAIJ, B. V.; CAMARGO, O. A. de. Sílica solúvel em solos. Revista Científica do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo, v. 32, n. 11, p. 223–36, 1973.

RAMÍREZ, J. J.; MARTINEZ, J. D.; PETRO, S. L. Basic design of a fluidized bed gasifier for rice husk on a pilot scale. **Latin American Applied Research**, v. 37, n. 4, p. 299–306, 2007.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. Combustão e gaseificação de biomassa sólida: *soluções energéticas para a Amazônia*. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. 192 p.: il.

ROVERE, E. L.; D'AVIGNON, A.; DUBEUX, C.; NADALUTTI, F. A utilização da casca de arroz na cogeração de energia e a decorrente mitigação de gases que contribuem para o efeito estufa como mecanismo de desenvolvimento limpo. Centro Clima, UFRJ, 2003. Disponível em: <http://www.centroclima.org.br/new2/ccpdf/FNMA_arroz.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2014.

SAHA, B. C.; COTTA, M. A. Lime pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of rice hulls to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 971–77, 2008.

SÁNCHEZ, J. C. D.; FERNANDES, I. D.; MERGEL, N. M. D. Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização. In: Capítulo 9. Amostragem e Caracterização Físico-Química. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, 2002. p.175–210.

SÁNCHEZ, C. G. Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado. Campinas, 1994. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

SANTANA, E. R. R.; SAMPAIO, C. H.; TEIXEIRA, E. C.; ANDRÉANI, P. A.; BENEZET, J. C.; ADAMIEC, P.; BENHASSAINE, A.; SCHÜTZ, R. Caracterização de cinzas sulfatadas de carvão visando utilização na indústria de cimento - reconstrução mineralógica do carvão de Candiota (Brasil). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n.2, p. 220–27, 2011.

SANTOS, S. Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho. Florianópolis, 2006. 288 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCHULTZE, J. P. S. Recuperação de áreas mineradas. Estudo da mina de carvão de Candiota-RS. Seminário do Curso de Mestrado em Geologia, UNISINOS, São Leopoldo-RS, 1998, 23p.

SEBESTYÉN, Z.; LEZSOVITS, F.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G. Correlation between heating values and thermogravimetric data of sewage sludge, herbaceous crops and wood samples. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 3, p. 1501–09, 2012.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 5ª ed. LTC Editora, 2000.

SINGER, P. E.; STUMM, W. Acid mine drainage: *the rate - determining step*. **Science**, v. 167, p. 1121–23, 1970.

SOARES, E. R.; MELLO, J. W. V. de; COSTA, L. M. da; CORRÊA, M. L. T. Drenagem ácida em materiais provenientes da mineração de carvão de Candiota, RS. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 67–72, 1997.

SOUZA, J. T. de. Aproveitamento da casca de arroz para fabricação de chapas aglomeradas. Santa Maria, 2012. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

SPEIGHT, J. G. In: Mineral Matter. Handbook of Coal Analysis. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005. p. 92-109.

VASSILEV, S. V.; TASCÓN, J. M. D. Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal: a critical overview. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 271–81, 2003.

VESILIND, P. A.; WORRELL, W. A. **Solid waste engineering**, 2nd ed, Cengage Learning, Stamford, CT. 2012.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. de. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184–92, 2008.

WILLARD, H.; MERRIT, L. Jr.; DEAN, J. Análise Instrumental. Trad. Maria Serpa dos Santos. 2ª ed. Fundação Kalouste Gulbenkian. Lisboa, Portugal, 1974.

XIONG, L.; SEKIYA, E. H.; WADA, S.; SAITO, K. Facile catalytic combustion of rice husk and burning temperature dependence of the ashes. **Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 11, p. 2509–18, 2009.

ZEN, L. D.; SOARES, M. J.; GOMES, G. F. Combustão multicombustível em leito fluidizado para aplicação em PCTs. 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica Cusco, Peru, 2007.

ZEN, L. D.; SOARES, M. J.; GOMES, G. F.; FERRET, L. S. Combustão mista de carvão mineral e serragem em leito fluidizado. III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, Rio Grande do Sul, 2011.