

UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PAULO ROBERTO TAZINAZO CÂNDIDO

**ESTIMAÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE POTÁSSIO
NOS GASES PRODUZIDOS NA COMBUSTÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR USANDO MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA**

SANTOS/SP

2021

PAULO ROBERTO TAZINAZO CÂNDIDO

**ESTIMAÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE POTÁSSIO
NOS GASES PRODUZIDOS NA COMBUSTÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR USANDO MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA**

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob a orientação do Professor Dr. Carlos Teófilo Salinas Sedano.

SANTOS/SP

2021

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

621.4021 Roberto Tazinazo Cândido, Paulo

C223e Estimação da temperatura e da concentração de potássio nos gases produzidos na combustão de bagaço de cana-de-açúcar usando métodos de espectroscopia.

Paulo Roberto Tazinazo Cândido

- 2021

- 66 p.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Teófilo Salinas Sedano

Dissertação (Mestrado) - Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2021.

1. Combustão; Caldeira; Biomassa; Cana-de-Açúcar; Espectroscopia.

I. Teófilo Salinas Sedano, Carlos. II. Estimação da temperatura e da concentração de potássio nos gases produzidos na combustão de bagaço de cana-de-açúcar usando métodos de espectroscopia.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas – Unisanta

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial a minha esposa Silmara e ao meu filho Renato.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos meus familiares.

Ao Professor Doutor Carlos Teófilo Salinas Sedano, que me forneceu as capacitações e orientações necessárias para realização deste trabalho.

Ao corpo técnico de professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UNISANTA.

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro e material.

Aos colegas mestrandos da Universidade Santa Cecília, que me auxiliaram na condução dos experimentos laboratoriais.

RESUMO

Conhecer a temperatura da combustão de resíduos sólidos de biomassas e as concentrações das emissões de gases alcalinos durante a combustão é um tema de estudo atual na comunidade internacional. A correlação entre temperatura e concentração de gases alcalinos nas fases da combustão está documentada em trabalhos científicos para biomassas como a madeira de cânfora e casca de arroz. Entretanto, é um assunto em aberto para outras biomassas, como, por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar. Estas informações permitem otimizar a operação de caldeiras de termoelétricas que utilizam resíduos sólidos como combustível, melhorando sua eficiência e reduzindo custos com manutenção. O objetivo deste estudo foi estimar a temperatura da chama durante a combustão de bagaço de cana-de-açúcar em uma câmara piloto que simula a queima em grelha, bem como estimar a concentração de potássio nos gases da combustão. As estimativas de temperatura foram realizadas por meio da técnica de espectrometria de duas cores na faixa de luz visível. As concentrações de potássio nos gases de combustão foram estimadas através de análises das linhas de emissão presentes nos espectros eletromagnéticos obtidos por espectrômetro para diferentes temperaturas de combustão. Nos experimentos a chama da biomassa foi do tipo de chama de difusão. Consideradas as fases da combustão - volatilização, combustão do carvão e formação de cinzas - as temperaturas variaram na faixa de 1000K a 1700K. A emissão média de potássio nos gases da combustão foi avaliada na faixa de 0,126ppm a 0,631ppm, considerando as fases da combustão. Para as condições da combustão, não foram detectados gases alcalinos de sódio.

Palavras Chave: Combustão; Caldeira; Biomassa; Cana-de-Açúcar; Espectroscopia.

ABSTRACT

Knowing the temperature of the combustion of solid biomass residues and the concentration of alkaline gas emissions during combustion is a topic of current study in the international community. The correlation between temperature and concentration of alkaline gases in the combustion phases is documented in scientific studies for biomasses such as camphorwood and rice husks. However, it is an open issue for other biomasses, such as sugarcane bagasse. This information optimizes the operation of thermoelectric boilers that use waste as fuel, improving its efficiency and maintenance costs. The aim of the study was to estimate the temperature of the flame during the combustion of sugarcane bagasse in a pilot chamber that simulates burning in a grid, as well as an estimate of the potassium concentration in the flue gases. Temperature estimates were made using the two-color spectrometry technique in the visible light range. The potassium concentrations in the flue gases were estimated through analysis of the emission lines present in the electromagnetic spectra collected by a spectrometer for different combustion temperatures. In the experiments, the biomass flame was of the diffusion flame type. Considered the combustion phases - volatilization, coal combustion and ash formation - temperature were varying in the range of 1000K to 1700K. The average emission of potassium in the flue gases was evaluated in the range of 0.126ppm to 0.631ppm, considering the combustion phases. For combustion conditions, no alkaline sodium gases were detected.

Keywords: Combustion; Boiler; Biomass; Sugarcane; Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Bagaço em pátio de usina [15].....	20
Figura 2– Variação do poder calorífico com unidade do bagaço [15]	21
Figura 3– Emissividade de corpo negro ($\varepsilon = 1$) [19]	25
Figura 4– Linhas de emissão no espectro eletromagnético [5].....	27
Figura 5– Esquema de termoelétrica de biomassa [15].....	28
Figura 6 - Caldeiras - circuito água/vapor [21]	29
Figura 7- Caldeiras - circuito ar/gases [21]	30
Figura 8– Leito Fluidizado Borbulhante (LFB) [21].....	32
Figura 9– Usina Termoelétricas [23]	34
Figura 10– Linhas emissão OH em função O/F [18].....	37
Figura 11- Câmara de Combustão Experimental.....	38
Figura 12– Desenho esquemático da câmara de Combustão Experimental	39
Figura 13- Espectrômetro (a) e Sonda (b)	39
Figura 14 – Espectro Eletromagnético de combustão de bagaço de cana-de açúcar.....	40
Figura 15– Esquema usado na calibração para concentração de potássio [5].	42
Figura 16– Espectro Eletromagnético – Experimento 1.....	47
Figura 17 – Temperatura estimada utilizando distância de 10nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1.....	48
Figura 18– Temperatura estimada utilizando distância de 15nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1.....	48
Figura 19 – Temperatura estimada utilizando distância de 20nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1.....	48
Figura 20 – Temperatura estimada utilizando distância de 25nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1.....	49
Figura 21 – Temperatura estimada utilizando distância de 30nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1.....	49
Figura 22 – Potência Irradiada – Experimento 2.....	49
Figura 23 – Temperatura estimada utilizando distância de 10nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 2.....	50
Figura 24 – Temperatura estimada utilizando distância de 15nm entre cada par	

de comprimentos de onda – Experimento 2.....	50
Figura 25 – Temperatura estimada utilizando distância de 20nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 2.....	50
Figura 26 – Temperatura estimada utilizando distância de 25nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 2.....	51
Figura 27 – Temperatura estimada utilizando distância de 30nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 2.....	51
Figura 28 – Potência Irradiada – Experimento 3.....	51
Figura 29 – Temperatura estimada utilizando distância de 10nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3.....	52
Figura 30 – Temperatura estimada utilizando distância de 15nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3.....	52
Figura 31 – Temperatura estimada utilizando distância de 20nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3.....	52
Figura 32– Temperatura estimada utilizando distância de 25nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3.....	53
Figura 33 – Temperatura estimada utilizando distância de 30nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3.....	53
Figura 34 - Concentração de Potássio (ppm) por Temperatura (K).....	55
Figura 35 – Espectros de irradiação térmica na combustão de bagaço de cana-de-açúcar	56
Figura 36 – Temperatura estimada utilizando $\Delta\lambda$ de 30nm.....	57
Figura 37 – Combustão de madeira de cânfora [4].....	59
Figura 38 – Combustão de casca de arroz [4]	60
Figura 39 – Perfil da concentração de potássio – bagaço cana-de-açúcar	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Potássio na combustão do bagaço de cana-de-açúcar	54
Tabela 2 – Média e desvio padrão das temperaturas estimadas na faixa de 775nm a 860nm	58
Tabela 3 – Análises imediatas de biomassas	61
Tabela 4 – Presença de óxidos em cinzas (% em massa)	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASME	– American Society of Mechanical Engineers
CDR	– Combustível derivado de resíduos sólidos
CPFL	– Companhia Paulista de Força e Luz
FES	– <i>Flame Emission Spectroscopy</i>
GLP	– Gás Liquefeito de Petróleo
HUST	– <i>Huazhong University of Science and Technology</i>
LFB	– Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	– Leito Fluidizado Circulante
NIST	– National Institute of Standards and Technology
PCI	– Poder Calorífico Inferior
PCS	– Poder Calorífico Superior
Proálcool	– Programa Nacional do Álcool

LISTA DE SÍMBOLOS

Ar	– Argônio
c	– Velocidade da luz
C	– Carbono
CaO	– Óxido de cálcio
CH_4	– Metano
C_2H_4	– Etileno
CO	– Monóxido de carbono
CO_2	– Dióxido de carbono
E	– Potência emissiva (W/m^2)
h	– Constante de Planck (m^2Kg/s)
H_2	– Gás hidrogênio
HCl	– Ácido clorídrico
HNO_3	– Ácido nítrico
H_2O	– Água
H_2SO_4	– Ácido sulfúrico
k	– Constante de Boltzmann
K	– Potássio
KCl	– Cloreto de potássio
K_2O	– Óxido de potássio
Li	– Lítio
N_2	– Gás nitrogênio
Na	– Sódio
NO_x	– Óxidos de nitrogênio
O_2	– Gás oxigênio
O_3	– Ozônio
OH	– Hidroxila
Rb	– Rubídio
SO_x	– Óxidos de enxofre
SiO_2	– Óxido de silício
T	– Temperatura

ε	– Emissividade
λ	– Comprimento de onda
σ	– Constante de Stefan–Boltzmann
ϕ	– Razão equivalente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1	BIOMASSA	19
2.2	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	19
2.3	COMBUSTÃO DE BIOMASSA	21
2.4	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE CHAMA (FES).....	23
2.5	GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA USANDO BIOMASSA.....	28
2.6	PARÂMETROS OPERACIONAIS DE FORNOS E CALDEIRAS	34
2.6.1	MEDIÇÃO DE TEMPERATURA.....	34
2.6.2	RELAÇÃO AR (OU OXIGÊNIO) E COMBUSTÍVEL	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1	CÂMARA DE COMBUSTÃO PILOTO.....	38
3.2	INSTRUMENTAÇÃO	39
3.2.1	CONVERSÃO DA CONTAGEM DE FÓTONS PARA UNIDADE DE ENERGIA	40
3.2.2	CALIBRAÇÃO PARA ESTIMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE POTÁSSIO	41
3.3	PROCEDIMENTOS	44
4	RESULTADOS	47
4.1	ESTIMAÇÃO PRELIMINAR DA TEMPERATURA DA CHAMA.....	47
4.2	ESTIMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE POTÁSSIO.....	53
5	DISCUSSÃO	56
6	CONCLUSÃO.....	64
7	REFERÊNCIAS	66

1 Introdução

O uso de fontes renováveis de energia ganhou importância nos últimos anos contribuindo para o atendimento da crescente demanda por energia (em média 3,0% ao ano, globalmente) e para redução dos impactos ambientais gerados pelo uso de combustíveis fósseis. A produção de energia elétrica no Brasil é, principalmente, por usinas hidroelétricas, sendo 7,93% de sua matriz energética constituída por outras fontes renováveis, incluindo biomassas provenientes da agricultura e cidades [1].

A produção de energia elétrica por meio da combustão de biomassa em caldeiras, dentre elas o bagaço e palha de cana-de-açúcar, tem sido incentivada no Brasil por meio de novas legislações [2]. Os lucros provenientes das vendas da energia gerada com a queima dos resíduos da cana-de-açúcar contribuem para a estabilidade financeira das usinas em períodos de oscilação nos preços do açúcar e do álcool [2]. A queima das biomassas reduz os custos da destinação final dos resíduos produzidos pela agricultura e cidades [1,2], e da emissão de metano e CO_2 devido à decomposição da biomassa em aterros sanitários e aumento da vida útil dos aterros [3].

Na Europa e Ásia, diferentes tipos de biomassa são utilizados para geração de calor, sendo os efeitos nocivos dos metais alcalinos conhecidos, principalmente o potássio, para a operação e manutenção das instalações, devido à corrosão e o aparecimento de incrustações e escória nas superfícies com trocas de calor em baixas temperaturas [4]. O bagaço de cana de cana-de-açúcar, foco deste estudo, é rico em potássio, liberado na forma de gás durante a combustão nas caldeiras, gera corrosão em altas temperaturas e produz depósitos nos trocadores de calor o que reduz sua eficiência. Conhecer as concentrações das emissões de gases alcalinos durante a combustão de resíduos sólidos de biomassas é uma área em estudo que preocupa a comunidade internacional. O estudo da correlação entre temperatura e concentração de gases alcalinos durante as fases da combustão (volatilização, combustão do carvão e formação de cinzas) é uma pesquisa ainda em aberto para alguns tipos de biomassa, dentre as quais estão os resíduos da cana-de-açúcar utilizados na produção de açúcar e álcool. Estas informações permitem

otimizar a operação das caldeiras de termoeletricas que utilizam resíduos sólidos como combustível, melhorando sua eficiência e reduzindo custos com manutenção [5,6]. Recentemente, tem-se estudado a utilização de aditivos químicos que são insuflados aos gases da combustão de resíduos sólidos de biomassa, antes da entrada na zona dos tubos da caldeira que converte dos elementos inorgânicos voláteis como potássio e cloro em compostos menos agressivos às instalações. Assim, a determinação da concentração de gases alcalinos na combustão de resíduos sólidos de biomassa é determinante para o dimensionamento dos volumes de aditivos utilizados para mitigar os problemas por eles causados às caldeiras [5,6]. Pré-tratamento da biomassa para remoção de metais alcalinos (lixiviação) e queima combinada com carvão também são usados para minimizar os efeitos corrosivos dos metais alcalinos [7].

Dentre os metais alcalinos, o potássio é o mais presente em biomassa como o bagaço de cana-de-açúcar, pois é um importante elemento para o desenvolvimento da planta e aumento dos teores de açúcares, gerando maior produtividade à fabricação de açúcar refinado e álcool. Auxilia na redução de pragas e fungos e é essencial para os mecanismos de transporte da planta. O potássio é intensivamente provido para a planta por adubos naturais e químicos, dentre eles, vinhaça, KCl e K_2O [8,9]. Sais solúveis como o KCl são encontrados no bagaço e em outras partes da cana-de-açúcar [10]. O bagaço de cana-de-açúcar em base seca possui 12,5% de carbono (fixo); 69,9% de materiais voláteis e 17,6% de outros materiais [11]. As tabelas 3 e 4 detalham as características químicas do bagaço obtido por análises imediatas e de cinzas.

Análises quantitativas sobre a liberação de potássio e outros metais durante a combustão de biomassas tem sido realizadas utilizando diferentes métodos baseados no uso de espectroscopia a laser ou análises espectroscópicas de raios X das cinzas. Se junta a eles o método de espectroscopia de emissão de chama (FES - *Flame Emission Spectroscopy*), que possibilita estimar temperaturas e concentrações de elementos químicos liberados na combustão, a partir de medições do espectro eletromagnético da chama feitas por espectrômetro. Com o uso do espectrômetro, são feitas

medições das intensidades de radiação eletromagnética produzidas pela chama para os comprimentos de onda na faixa da luz visível e infravermelho próximo e em especial para os comprimentos de onda característicos de elementos e compostos químicos, onde a presença de linhas de emissão ou absorção caracterizam suas presenças e concentrações. O potássio apresenta linhas de emissão nos comprimentos de onda 766,490 nm e 769,896 nm. A temperatura é estimada com base na lei de Planck para corpos negros, aplicada ao método das duas cores. A concentração de potássio é estimada comparando as intensidades das linhas de emissão obtidas na temperatura do experimento com intensidades obtidas em processo de calibração que utilizam concentrações conhecidas de sais de potássio e em temperaturas controladas [4].

Para estudos em fornos industriais, a espectroscopia de emissão de chama (FES) é um método simples e menos custoso se comparado com outras técnicas que utilizam lasers como, por exemplo, *Planar Laser-Induced Fluorescence*. O desenvolvimento de malhas de controle para caldeiras usando FES como medidor de temperatura tem se tornado viável. O potássio e cloro liberado na combustão dos resíduos de cana-de-açúcar, oriundos em grande parte do KCl, geram corrosão nas tubulações e trocadores de calor, pois reagem com suas camadas protetoras a base de óxido de ferro cromo [4,11].

Estudos sobre emissão de metais alcalinos na combustão de resíduos sólidos municipais em incineradores industriais, onde não só o potássio, mas também o sódio estão presentes, foram realizados usando a espectroscopia de emissão de chama (FES) [12]. O estudo indicou que medições de temperatura e de intensidade de radiação das linhas de emissão dos metais alcalinos usando FES podem ser usados em lógicas para controle do soprador de ar e do alimentador de resíduos sólidos. O estudo demonstrou que as intensidades das linhas de emissão dos metais alcalinos aumentam quando a vazão de ar provida pelo soprador aumenta efeito explicado pela maior quantidade de particulados na chama. Correlação similar foi observada entre a vazão de ar e a temperatura da chama e desta para com as emissões de sódio e potássio. Para reduzir a emissão de poluentes, o estudo indicou ser adequado manter o

coeficiente de ar excedente entre 1,4 e 1,6 e a temperatura superior a 850° C, ambos podendo ser estimados e monitorados usando o FES [12].

O objetivo deste trabalho foi estimar a temperatura e a concentração de potássio na combustão de bagaço de cana-de-açúcar utilizando o método de espectroscopia de emissão de chama (FES). Os experimentos foram realizados em uma câmara de combustão piloto tipo grelha montada no laboratório de processos térmicos e diagnóstico da combustão da Universidade Santa Cecília. A primeira etapa do trabalho foi estimar preliminarmente o padrão de temperaturas de combustão do bagaço de cana-de-açúcar utilizando o método de duas cores, com o objetivo de balizar os procedimentos da segunda etapa em que as concentrações de potássio foram obtidas. As temperaturas foram estimadas utilizando as intensidades de radiação dos espectros eletromagnéticos coletados durante a combustão por meio do espectrômetro do laboratório. Para estimação das temperaturas se utilizou o método de duas cores sobre todo o espectro na faixa de luz visível e infravermelho próximo disponibilizado pelo espectrômetro, selecionando pares de comprimento de onda distantes 30 nm [11,13]. As concentrações de potássio foram obtidas correlacionando as intensidades de radiação das linhas de emissão características do potássio presentes nos espectros eletromagnéticos coletados nos experimentos, com as intensidades obtidas em processo de calibração realizado fazendo uso de diferentes concentrações de potássio e temperaturas conhecidas [5,4].

2 Fundamentação Teórica

2.1 Biomassa

Biomassa é matéria orgânica de plantas e animais, considerada fonte renovável para geração de energia elétrica, pois o carbono liberado na sua combustão é incorporado durante o cultivo de novas plantas por meio do processo de fotossíntese, não contribuindo, portanto, para o incremento da concentração de carbono na atmosfera. A energia liberada na combustão da biomassa corresponde à energia solar capturada pela planta no processo de fotossíntese [1].

O lixo urbano, excrementos de animais e esgotos urbanos também são biomassas, podendo ser usados diretamente em caldeiras ou produzindo biogás e biocombustível. Entretanto, no que se refere à biomassa, o uso de resíduos agrícolas para produção de energia elétrica no Brasil é preponderante tendo em vista a pujança do seu agronegócio. A combustão dos resíduos auxilia na disposição final sustentável. Além da cana-de-açúcar, resíduos de outros produtos agrícolas produzidos em larga escala no Brasil possuem grande potencial para uso em geração de energia elétrica, destacando-se a soja, milho, algodão, laranja, mandioca e arroz [1].

2.2 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é um dos resíduos provenientes da produção de açúcar refinado e álcool. No Brasil, a produção de etanol tem sido realizada desde 1975 para uso como combustível automotivo com a criação do programa Proálcool. A produção brasileira de etanol foi de 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20 [14].

Após os processos de limpeza e moagem da cana-de-açúcar nas usinas sucroalcooleiras, o caldo segue para produção de açúcar e álcool, enquanto o bagaço é encaminhado para combustão nas fornalhas das caldeiras. A figura 1 destaca o pátio de armazenamento de bagaço de usina sucroalcooleira [15].



Figura 1 – Bagaço em pátio de usina [15]

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar usadas neste trabalho foram cedidas por uma usina de açúcar e álcool localizada na cidade de Pirassununga, estado de São Paulo, Brasil. As amostras são provenientes de colheita mecanizada e possuem aproximadamente 53% de umidade, conforme relatórios operacionais diários da usina. As amostras são de bagaço moído com pedaços de tamanho irregular.

A eficiência de combustíveis é caracterizada pela quantidade de calor liberado por unidade de massa. Há dois valores para esta caracterização: poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI). O PCS corresponde à quantidade de calor liberada pela reação de combustão até que a água, produto da reação, esteja no estado líquido. Para o PCI considera-se a água em estado de vapor. PCS é maior que PCI, pois na liquefação da água há liberação de calor [16].

O bagaço de cana-de-açúcar com 53% de umidade possui poder calorífico superior de $7,5 \frac{MJ}{kg}$ e inferior de $5,7 \frac{MJ}{kg}$ (base úmida) [15]. O metano, comparativamente, possui PCS igual a $55,5 \frac{MJ}{kg}$ e PCI de $50,0 \frac{MJ}{kg}$ [16].

De acordo com [15], a umidade do bagaço de cana-de-açúcar influencia seu Poder Calorífico, conforme demonstrado na figura 2.

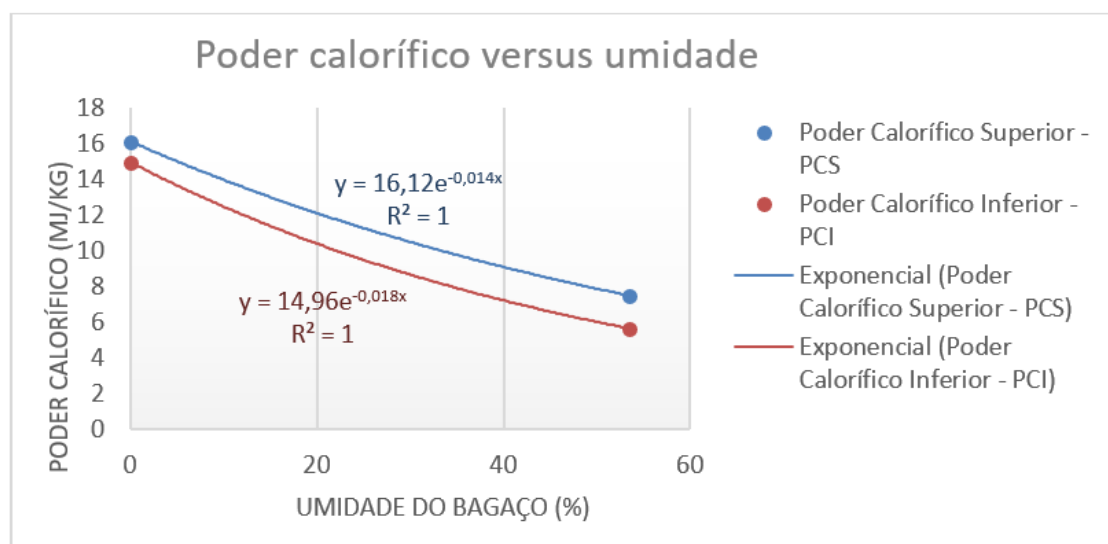


Figura 2 – Variação do poder calorífico com a umidade do bagaço [15]

Na composição química do bagaço de cana-de-açúcar predominam o carbono, oxigênio e hidrogênio, com percentual em massa correspondendo a 39,7 %, 37,0% e 5,4%, respectivamente, havendo também nitrogênio, enxofre e cloro abaixo de 1,0% e 17,6% de cinzas (base seca) [15].

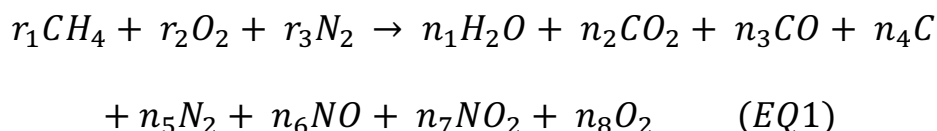
O percentual de cloro de 0,037% no bagaço contrasta com os percentuais na palha seca (0,1%) e em outras partes da planta de cana-de-açúcar, devendo-se, provavelmente, ao processo de produção de açúcar e álcool que extrai do caule da planta o cloreto de potássio (KCl) e outros sais. Hipóteses aventadas em estudos recentes sobre porque a corrosão em caldeiras queimando palha é maior que nas que queimam o bagaço consideram esta diferença a causa preponderante, considerando haver liberação de HCl e compostos com potássio na combustão [10,15].

2.3 Combustão de Biomassa

Combustão é uma reação química em que o combustível, normalmente um hidrocarboneto (cadeias de carbono e hidrogênio), reage com o oxigênio produzindo espécies químicas diferentes dos reagentes e liberando energia térmica. No caso de combustão de biomassa em caldeiras industriais, usualmente a biomassa reage com o oxigênio existente no ar em que há outros componentes que não participam da reação como o N_2 , referidos como componentes inertes à reação. No ar, para cada molécula de O_2 , há

aproximadamente 3,67 moléculas de N_2 . Mesmo não participando da reação de combustão, o nitrogênio se dissocia devido às altas temperaturas fazendo surgir poluentes NO_x . A presença de N_2 causa redução da temperatura da chama e dos gases de combustão, reduzindo a eficiência das caldeiras [16].

Processos de combustão com ar podem gerar moléculas e átomos livres (ou espécies) que não existem na reação de combustão. Na reação de combustão do metano (CH_4), por exemplo, cada uma de suas moléculas reage com duas moléculas de oxigênio (O_2), produzindo duas moléculas de água (H_2O) e uma de gás carbônico (CO_2). Entretanto, em processos de combustão reais em fornos e caldeiras, outras espécies são produzidas como demonstrado em EQ1 [17].



Onde os coeficientes r_i e n_j dependem da proporção combustível/ar na reação.

Os operadores de fornos e caldeiras devem manter a proporção combustível/ar o mais próximo da proporção estequiométrica teórica, ou seja, a proporção em que combustível e comburente (O_2) são consumidos por completo na combustão. Na prática usa-se sempre mistura com mais ar em relação à proporção estequiométrica para garantir que todo o combustível seja usado. O parâmetro operacional “razão equivalente” (ϕ) é controlado para se obter a combustão o mais próximo do ideal. O parâmetro ϕ corresponde à razão entre a proporção real de combustível/ar ou combustível/oxigênio pela respectiva proporção estequiométrica [17,18].

Segundo [16], a combustão da biomassa ocorre em quatro fases:

- a) Aquecimento e secagem: umidade da biomassa é evaporada;
- b) Pirólise (ou volatilização): liberação de gases inflamáveis;
- c) Combustão: os gases liberados na pirólise misturados com o oxigênio reagem liberando energia térmica;

- d) Pós-combustão: formação de carvão e cinzas. Parte do carvão e das cinzas é convertida em CH_4 , H_2 e CO por meio de gasificação, sendo liberados junto com os gases de combustão e particulados (pequenas partículas sólidas) pela chaminé.

Dentre os produtos da combustão de biomassa estão gases que contribuem para o efeito estufa como o CO_2 e o CH_4 (metano); gases nocivos como o CO e gases com enxofre e nitrogênio [16].

O teor de enxofre na composição de biomassa é pequeno e a produção de gases nocivos com este elemento não é um problema significativo. Diferentemente da biomassa, a combustão de petróleo e carvão mineral pode produzir quantidades significativas de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) extremamente corrosivo para os componentes de fornos e das caldeiras. Quando não filtrados adequadamente, vão para a atmosfera podendo impactar solo, equipamentos e edificações [16].

Os gases NO e NO_2 gerados na combustão de biomassa e combustíveis fósseis não são nocivos, mas quando na atmosfera reagem com o oxigênio produzindo a névoa marrom formada por ozônio (O_3) e ácido nítrico (HNO_3) que causa a chuva ácida [16], nocivos para seres humanos e corrosivos para equipamentos e edificações.

2.4 Espectroscopia de Emissão de Chama (FES)

Todo corpo com temperatura (T) superior ao zero absoluto emite radiação térmica. A energia térmica por radiação é transmitida por ondas eletromagnéticas em diversos comprimentos de onda (ou frequências) e, por conseguinte, não depende de contato físico entre os corpos para ocorrer. A taxa de energia emitida por radiação por um corpo (E - potência emissiva) é relacionada com sua temperatura pela equação EQ2 [19].

$$E = \varepsilon \sigma T^4 \quad (EQ2)$$

Onde ε é a emissividade do corpo que depende de suas características físicas; σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,670 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$) e T a temperatura do corpo em K [19]. É possível, portanto, estimar a temperatura de

um corpo medindo a radiação emitida por ele, mesmo à distância, desde que conheçamos a emissividade do corpo e possamos tratar a radiação refletida por ele proveniente de outras fontes.

Espectrômetros são usados para medir a potência emissiva, coletando as ondas eletromagnéticas provenientes do corpo. Eles disponibilizam a potência emissiva por comprimento de onda do espectro eletromagnético, denominadas potência emissiva espectral. As ondas eletromagnéticas são de vários comprimentos, ou, se preferir, frequências, o espectro eletromagnético engloba todos esses comprimentos de onda. Por exemplo, a faixa da luz visível corresponde ao intervalo de comprimentos de onda de 400 a 760 nm. A lei de Planck para corpos negros, corpos idealizados que, para qualquer temperatura, emitem o máximo de radiação possível em cada comprimento de onda do espectro de forma difusa (independente da direção) e que absorvem toda a radiação incidente, pode ser adaptada com a inclusão da emissividade (ε) para relacionar a potência emissiva espectral à temperatura de corpos reais conforme EQ3 [19].

$$E(\lambda, T) = \varepsilon \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1)} \quad (W/m^2 nm) \quad (EQ3)$$

Onde λ é o comprimento de onda para o qual se está determinando a potência emissiva espectral (E), T é a temperatura do corpo, h a constante de Planck, c é a velocidade da luz e C_2 é igual a hc/k onde k é a constante de Boltzmann [19].

A figura 3 apresenta a potência emissiva espectral do corpo negro para diferentes valores de temperatura. Para corpos reais, com emissividades (ε) variando entre zero e um nos diversos comprimentos de onda, suas curvas estarão abaixo das do corpo negro.

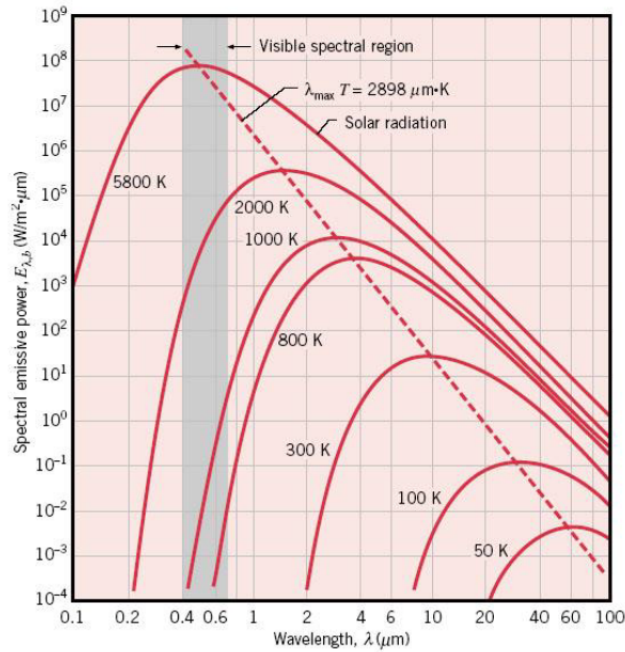


Figura 3 – Emissividade de corpo negro ($\varepsilon = 1$) [19]

Para comprimentos de onda entre 400nm à 1000nm e temperaturas entre 800K à 2200K, condições em que os experimentos deste trabalho foram realizados, o termo $e^{\frac{c_2}{\lambda T}}$ de EQ3 tem um valor muito maior que 1,0, possibilitando simplificar EQ3 para EQ4, que corresponde à equação da lei de radiação de Wien [18].

$$E(\lambda, T) = \varepsilon \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{\frac{c_2}{\lambda T}})} \quad (W/m^2 nm) \quad (EQ4)$$

A Espectroscopia de Emissão de Chama (FES) utiliza o método das duas cores para calcular a temperatura da chama. A equação da temperatura para o método das duas cores é obtida selecionando dois comprimentos de onda, λ_i e λ_j , de um espectro coletado pelo espectrômetro do corpo a temperatura T. Dividindo $E(\lambda_i, T)/E(\lambda_j, T)$ em ambos os lados de EQ4 e isolando a T chega-se a equação da temperatura do método das duas cores EQ5. Como o espectrômetro disponibiliza a potência emissiva para diversos comprimentos de onda (espectral), é possível estimar a temperatura várias vezes variando os pares de comprimento de onda [18].

$$T = \frac{c_2 \left(\frac{1}{\lambda_j} - \frac{1}{\lambda_i} \right)}{\left(\ln \left(\frac{E(\lambda_i, T)}{E(\lambda_j, T)} \right) + \ln \left(\frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_i} \right) + 5 \ln \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right) \right)} \quad (EQ5)$$

Onde:

T é a temperatura estimada.

C_2 é hc/k (h é a constante de Plank; k é a constante de Boltzmann; c a velocidade da luz), correspondendo a $1,43878 \times 10^{-2} \text{ m K}$.

λ_i e λ_j são os comprimentos de onda.

$E(\lambda_i, T)$ e $E(\lambda_j, T)$ as potências emissivas espectrais nos comprimentos de onda λ_i e λ_j em $(W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1})$.

ε_i e ε_j são as emissividades nos comprimentos de onda λ_i e λ_j .

As partículas de fuligem na chama possuem propriedade de corpo cinza, corpo em que a taxa de variação da emissividade em função da variação dos comprimentos de onda se aproxima de zero. Para λ_i e λ_j próximos (menor que 128nm), pode-se simplificar a EQ5 assumindo que $\varepsilon_i/\varepsilon_j \cong 1$, o que nos permite estimar as temperaturas por meio de EQ6 [18]. Na primeira etapa do trabalho, usamos a distância de 30nm entre comprimentos de onda e a EQ6.

$$T_{i,j} = \frac{C_2 \left(1/\lambda_j - 1/\lambda_i \right)}{\left(\ln \left(E(\lambda_i, T) / E(\lambda_j, T) \right) + 5 \ln \left(\lambda_i / \lambda_j \right) \right)} \quad (\text{EQ6})$$

Quando átomos recebem fótons de uma fonte, seus elétrons podem mudar de nível de energia, caso a energia do fóton corresponda à energia quantizada do elemento. Cada elemento químico possui quantidades específicas de energia que geram mudança de nível, quantidades menores ou maiores não geram tal transição. Dado que a energia de um fóton corresponde à constante de Planck (h) multiplicada por sua frequência, conforme trabalho de Planck [18], cada elemento possui frequências características para as quais os fótons são absorvidos pelos átomos. Ao absorver o fóton, o átomo transita do estado fundamental para estado excitado. A tendência do átomo sempre é retornar para o estado fundamental e quando esta transição de retorno ocorre à energia absorvida é liberada na mesma frequência característica do elemento, não necessariamente na mesma direção, gerando no espectro eletromagnético linhas de emissão ou de absorção. A presença de linhas de emissão ou de absorção no espectro eletromagnético em frequência (ou em comprimentos de

onda) características dos elementos químicos evidenciam suas presenças nos gases transpassados pelos fótons. Além da presença do elemento no gás é possível estimar a sua concentração por meio da intensidade de radiação das linhas de emissão ou absorção, sendo necessário conhecer a razão entre os átomos livres excitados e os que permanecem no estado fundamental, estabelecida pela distribuição de Boltzmann EQ7 [20].

$$\frac{N^*}{N^0} = C e^{-\frac{E}{kT}} \quad (EQ7)$$

Onde N^* é a quantidade de átomos excitados; N^0 é a quantidade de átomos no estado fundamental; C é uma constante do sistema; E é a energia de excitação do átomo; k é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

De EQ7 se depreende que quanto maior a temperatura maior será a quantidade de átomos excitados.

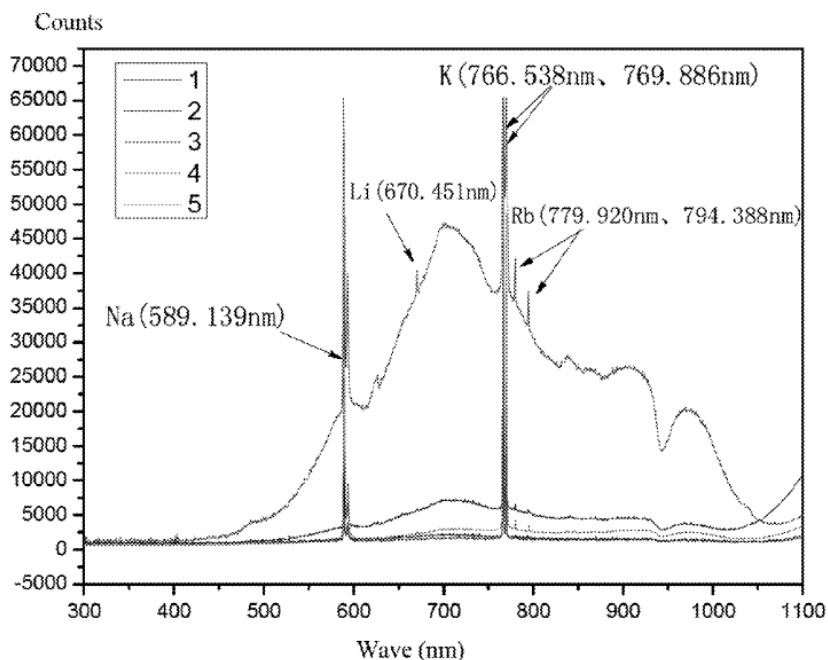


Figura 4— Linhas de emissão no espectro eletromagnético [5]

A figura 4 exemplifica a presença de linhas de emissão no espectro eletromagnético na faixa de luz visível capturados durante a incineração de resíduos urbanos [5]. Linhas de emissão nas frequências características do potássio (K), sódio (Na) e outros elementos indicam que estes estão presentes.

2.5 Geração de energia elétrica usando biomassa

A produção de energia elétrica a partir de biomassa é alcançada por meio de caldeiras que usam a energia térmica liberada pela combustão da biomassa para produzir vapor pressurizado. O vapor é usado para impulsionar conjuntos turbinas/geradores responsáveis pela geração de energia elétrica [21]. A figura 5 apresenta o esquema de uma termoelétrica movida a bagaço de cana-de-açúcar [15]. Vale ressaltar que o vapor, após passar pelos conjuntos turbinas/geradores, sai das turbinas (turbinas de contrapressão) a 2,5 bar e aproximadamente 127°C e tem sua energia térmica reaproveitada no processo. Isto caracteriza a cogeração nas usinas (produção combinada de eletricidade e calor útil). A sigla CPFL na figura 5 se refere a uma das concessionárias distribuidoras de energia elétrica do mercado brasileiro, para as quais a energia produzida é vendida.

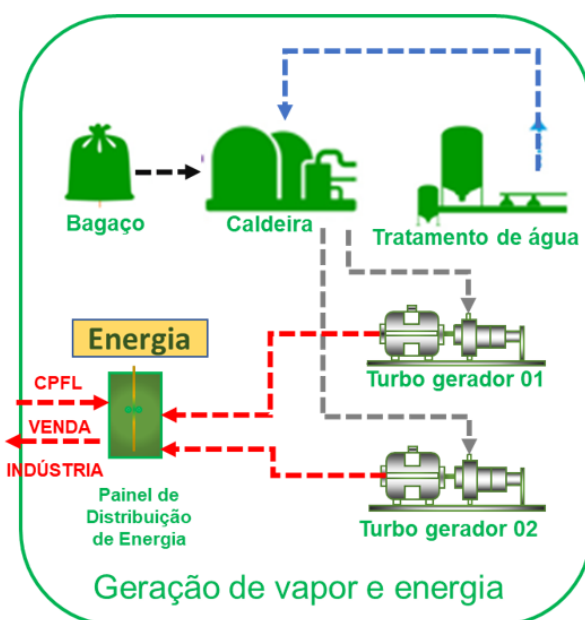


Figura 5 – Esquema de termoelétrica de biomassa [15]

Além dos diversos tipos de biomassa, combustíveis fósseis como o carvão mineral, gás natural e petróleo também são usados em caldeiras para produção de energia elétrica e para processos em plantas industriais. Usinas nucleares utilizam a energia liberada pela fissão nuclear de núcleos atômicos para produção de vapor destinado a movimentação dos seus conjuntos turbinas/geradores. Usinas de fusão nuclear também serão usadas com a mesma finalidade, usando a energia liberada ao transformar hidrogênio em

hélio. Outra fonte de energia usada em caldeiras são os resíduos sólidos urbanos.

Caldeiras alimentadas por biomassa ou combustíveis fósseis são constituídas por dois circuitos: água/vapor e ar/gases [21] e são projetadas conforme Código ASME (*American Society of Mechanical Engineers*). As figuras 6 e 7 apresentam os circuitos.

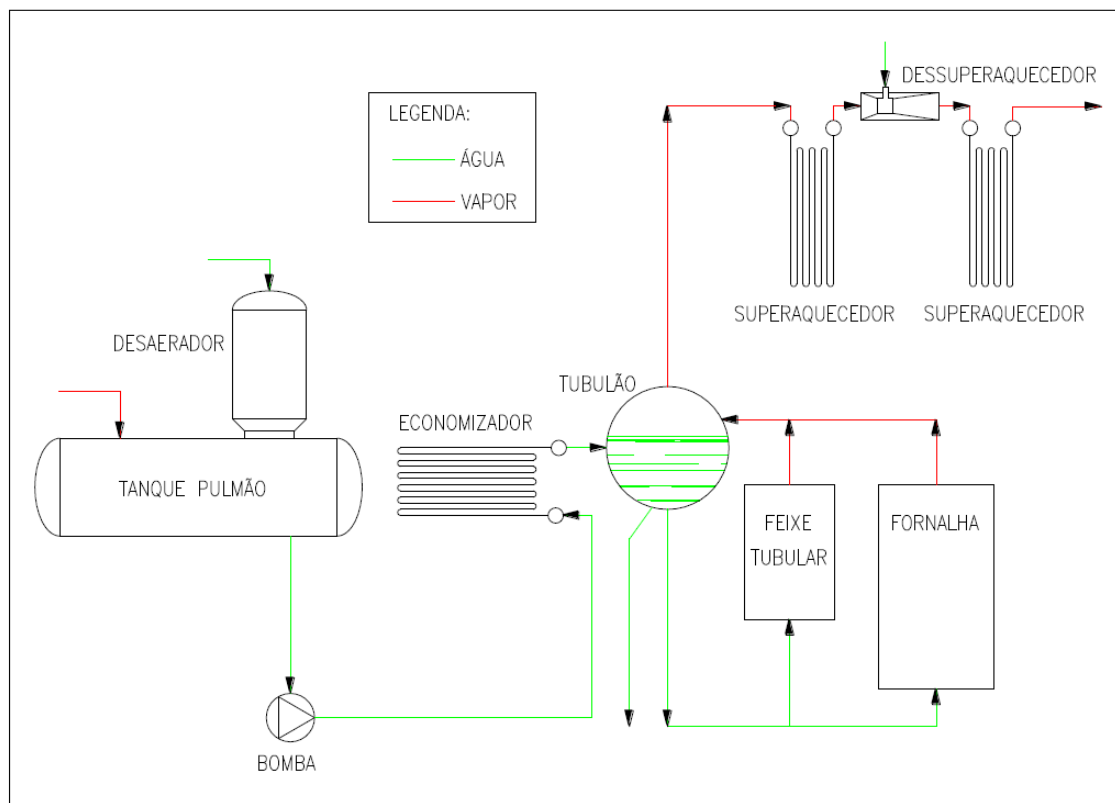


Figura 6 - Caldeiras - circuito água/vapor [21]

Conforme a figura 6, a água oriunda de pré-tratamento e de retorno do processo ou das turbinas de condensação se houver passam pelo “desaerador” para remoção do oxigênio e outros gases dissolvidos por meio de vapor e substâncias sequestradoras de oxigênio, processo esse importante para a operação da caldeira e aumento de sua vida útil. Do desaerador, a água segue para tanque de armazenamento chamado “pulmão”. Do tanque pulmão, segue para o “economizador”, trocador de calor que aquece a água usando a energia térmica dos gases de combustão, chegando ao “tubulão”. Do tubulão, a água é encaminhada para a “fornalha” e “feixe tubular” (opcional), onde é convertida em vapor que retorna ao “tubulão”. O tubulão possui válvula de segurança que abre automaticamente se a pressão do vapor extrapolar o limite projetado. O

vapor no “tubulão” é seco antes de ser encaminhado ao superaquecedores. Nos superaquecedores há mais trocas de calor com os gases de combustão aquecendo ainda mais o vapor. Os superaquecedores são construídos com aço liga devido às altas temperaturas de operação. A finalidade do dessuperaquecedor é controlar a temperatura de saída do vapor, reduzindo-a por meio da injeção de água ou vapor em menor temperatura [21].

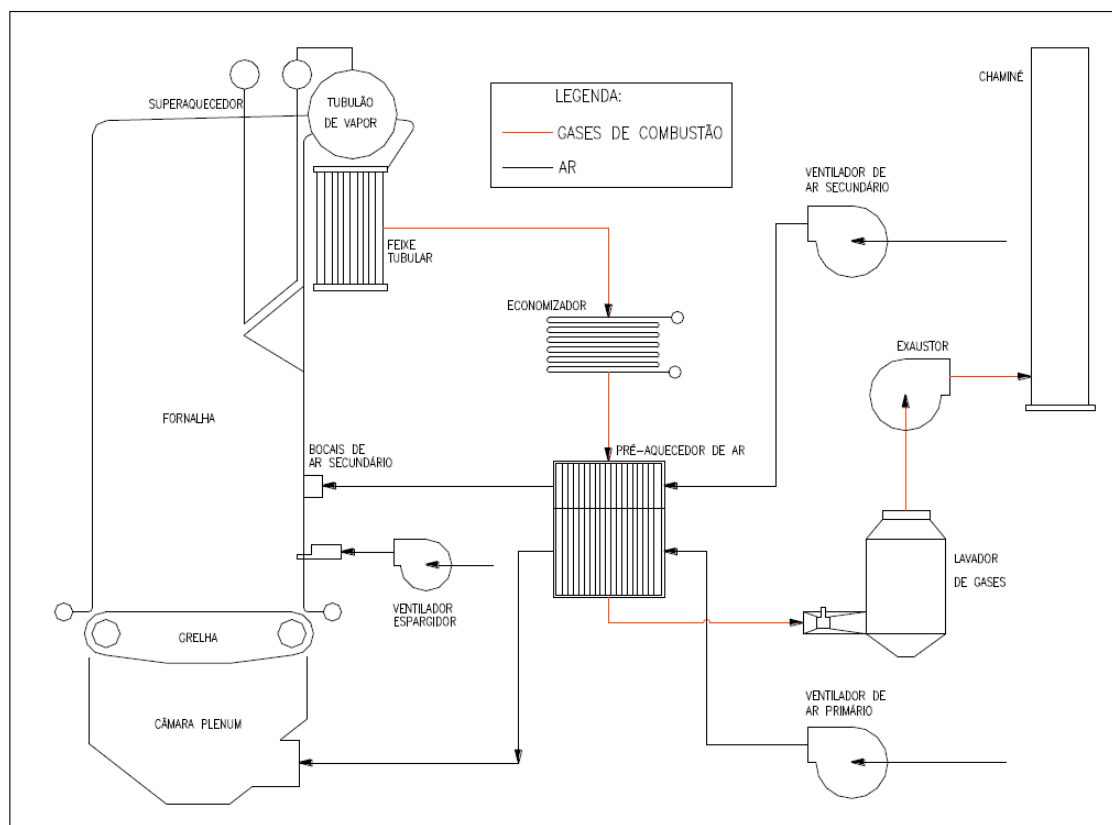


Figura 7- Caldeiras - circuito ar/gases [21]

Conforme ilustrado pela figura 7, os fluxos de ar primário e secundário passam pelo pré-aquecedor onde a energia térmica dos gases de combustão provenientes dos superaquecedores e feixe tubular aquecem o ar, reaproveitando a energia disponível no processo. O ar primário é injetado por baixo da grelha, enquanto o secundário é injetado acima da grelha em paredes opostas, completando a quantidade necessária de ar para combustão completa do combustível. Para bagaço de cana-de-açúcar, utiliza-se de 20% a 30% de excesso de ar para garantir a combustão completa. O bagaço triturado durante o processo de produção de açúcar e álcool é transportado e introduzido na fornalha. Por ser polidisperso, as menores partículas queimam em suspensão,

enquanto as pesadas, sobre a grelha. O economizador também aproveita a energia térmica dos gases de combustão, mas para aquecer a água do circuito água/vapor. Antes da liberação dos gases de combustão para a atmosfera, eles são lavados usando sistema Venturi com água ou processo de filtração com filtros de mangas ou precipitadores eletrostáticos. As grelhas podem ser fixas com limpeza manual das cinzas resultantes da combustão (fornalhas pequenas e antigas), com limpeza mecanizada do tipo basculante (fornalhas médias), rotativa ou fixas com limpeza através de jatos de ar (fornalhas grandes) [21].

Em vez de grelhas, podem ser utilizados leitos de areia ou outros materiais inertes. Este tipo de elemento de combustão é conhecido por leito fluidizado. Neste tipo de projeto o ar flui em sentido ascendente pelo leito em velocidade suficiente para que as partículas de material inerte e combustível fiquem em estado de suspensão. Com biomassa a combustão ocorre sobre o leito com alimentação de ar secundário para se atingir combustão completa. Esta tecnologia é mais eficiente que as que usam grelhas e mais flexível quanto à mistura de diferentes biomassas, incluindo resíduos sólidos urbanos. Para resíduos sólidos urbanos é necessário pré-tratamento (trituração) para que as partículas de combustível consigam fluidizar, sendo assim mais usada para CDR (combustível derivado de resíduos sólidos). A maior eficiência é consequência da mistura obtida entre a areia incandescente e o combustível, otimizando a transferência de calor com manutenção da estabilidade térmica. As tecnologias de leito fluidizado se distinguem pela velocidade do gás (ar e gases de combustão recirculado), sendo que no leito fluidizado borbulhante (LFB) a força de arrasto das partículas corresponde ao peso das mesmas. Enquanto que na tecnologia de leito fluidizado circulante (LFC) a velocidade dos gases e, por conseguinte a força de arrasto são maiores, não formando a camada de areia, a qual circula por toda a fornalha junto com o combustível. LFC são mais eficientes e compactas que as LFB, mas tendem a ser mais caras devido a sua complexidade. É incipiente o uso de tecnologias de leito fluidizado no Brasil, havendo algumas instalações para bagaço de cana-de-açúcar [21,22].

A figura 8 apresenta a estrutura de um LFB. O leito é composto por areia misturada com material combustível. Os injetores (tubos tamponados com orifícios) injetam os gases para manter a suspensão das partículas do leito. A alimentação do combustível é feita acima do leito.

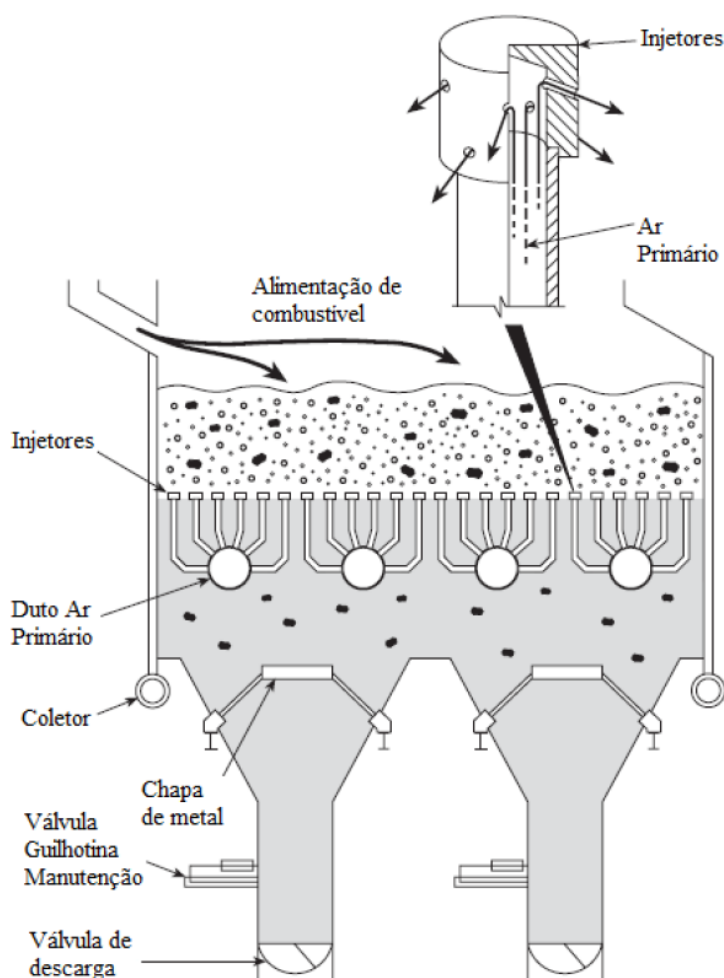


Figura 8 – Leito Fluidizado Borbulhante (LFB) [21]

Outros equipamentos necessários à operação das caldeiras é o sistema de alimentação de combustíveis e o sistema para remoção das cinzas resultantes da combustão de dentro da fornalha. No caso de biomassa de cana-de-açúcar, a alimentação é feita por meio de esteiras transportadoras que levam o bagaço proveniente do processo de produção de açúcar e álcool ou do pátio de armazenamento para a fornalha, onde alimentadores controlam a quantidade de bagaço a ser inserida na fornalha. O bagaço segue para as bicas onde, com uso de espargidor, é uniformemente distribuído dentro da

fornalha. A remoção de cinzas é realizada por equipamentos mecânicos roscados, pneumáticos ou vibratórios ou por meio de fluxo de água [21].

Devido às preocupações globais, com o efeito estufa e poluição atmosférica, o uso de biomassas originárias principalmente da agricultura tem sido incentivado. Nos Estados Unidos da América, usos em escala industrial para geração de energia elétrica combinando biomassa e carvão em usinas originariamente projetadas para carvão foram iniciados nos anos 1990. Esta estratégia reduziu os investimentos para o início do uso da biomassa na geração de energia elétrica. Esta combinação, além da biomassa ser um combustível renovável, trouxe outras vantagens: não há a necessidade de suprimento constante de biomassa; biomassa possui menos enxofre que o carvão, reduzindo as emissões de poluentes SO_x ; biomassa de madeiras geram menos cinzas que o carvão, reduzindo os resíduos da combustão e respectivos custos para sua disposição final; redução na emissão de NO_x devido à biomassa conter menos nitrogênio que o carvão; devido a biomassa ser mais volátil, produz chama de mistura rica (mais combustível do que comburente) e de menor temperatura. Desvantagem é o aumento da corrosão devido a maior concentração de potássio e cloro na biomassa, além do aumento de incrustações e escória que aumenta os custos de manutenção das caldeiras [3].

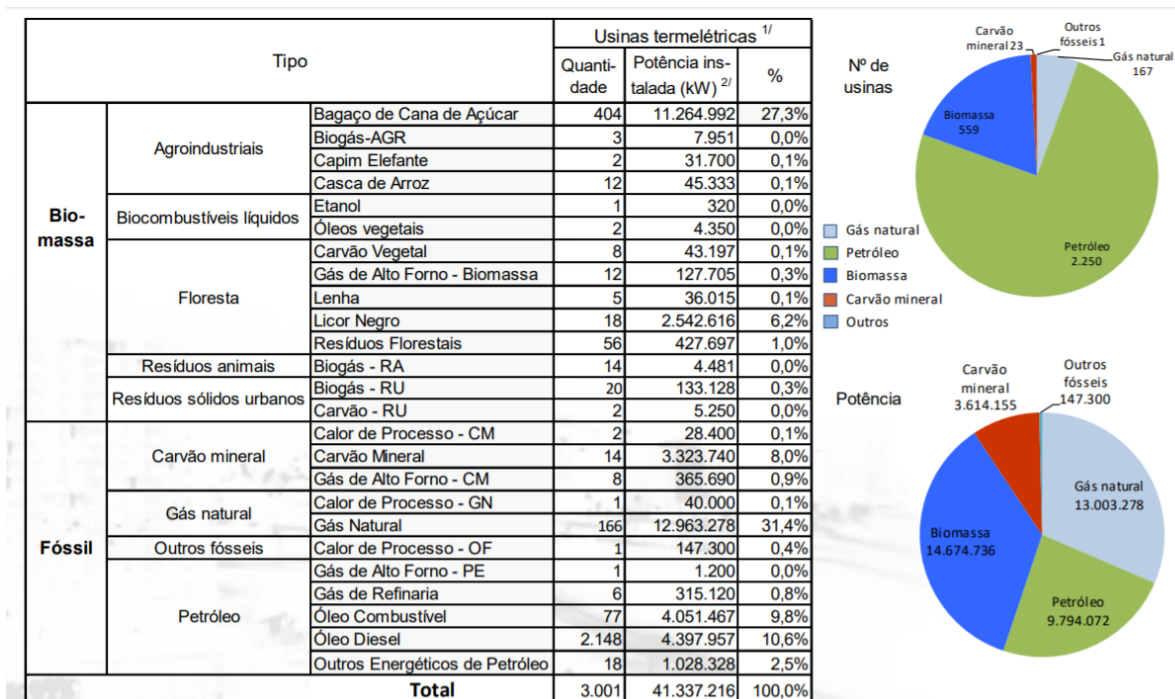


Figura 9 – Usinas Termoelétricas [23]

No Brasil, a biomassa mais utilizada para geração de energia elétrica é o bagaço de cana-de-açúcar, derivado dos processos produtivos de açúcar e álcool. A figura 9 apresenta comparativo dos diversos tipos de termoeletricas instaladas no Brasil, destacando-se as 404 cujo combustível é o bagaço de cana-de-açúcar, representando 27,3% da produção energética deste tipo de usina (dados publicados no 1º trimestre de 2019) [23].

2.6 Parâmetros operacionais de fornos e caldeiras

Conhecer o perfil de temperaturas internas de fornos e caldeiras é importante para sua operação, mas não é o único parâmetro. Parâmetros que permitam avaliar a qualidade da queima, controlar a concentração de poluentes e de elementos corrosivos aos equipamentos possui alta relevância para os operadores.

2.6.1 Medição de Temperatura

No que concerne ao levantamento do perfil de temperaturas há duas abordagens: intrusiva e não intrusiva.

Na intrusiva, elementos de medição tais como termopares são instalados internamente aos fornos e caldeiras, nos diversos pontos necessários para o perfil desejado. Para se medir a temperatura da chama o elemento de medição deve ser inserido na zona de reação da chama e suportar este ambiente inóspito. O processo de transferência de calor neste caso é a condução, pois o elemento de medição entra em contato com a chama.

Termopares são elementos de medição de temperatura em que dois metais diferentes são unidos em uma das pontas e quando há diferença de temperatura entre a junção e as pontas não unidas são geradas tensão elétrica na ordem de μV correspondente à diferença de temperatura, mas não linearmente proporcional. Tal tensão amplificada é usada como dado de entrada em sistemas de monitoramento e controle dos fornos e caldeiras. Para temperaturas acima de 1.000 K, perdas por condução e radiação devem ser consideradas para se obter medições acuradas [18].

Outro método intrusivo se baseia na variação de resistência elétrica de fios metálicos nobres em função da temperatura. Há também o uso de sondas de fibra óptica posicionadas nos pontos de mensuração, permitindo estimar a temperatura por meio da alteração do índice de refração da sonda devido à dilatação do vidro, que interfere em luz laser propagada pela fibra [18].

Métodos não intrusivos como o FES utilizam a radiação eletromagnética para medição de temperatura. Podem ser utilizadas diversas regiões do espectro eletromagnético para estimação da temperatura, mas as mais comumente utilizadas são a região de luz visível e o infravermelho. A radiação na região de luz visível permite, por meio das linhas de emissão no espectro, monitorar outros parâmetros da combustão além da temperatura, tais como a proporção da mistura combustível/comburente e, conseqüentemente, a emissão de NO_x .

O método não intrusivo usando raios X se baseia na correlação entre a temperatura e a densidade dos gases da combustão. Para se medir a densidade e, conseqüentemente, a temperatura, quantifica-se a absorção dos raios X ao transpassar os gases: quanto maior a absorção maior a densidade. Este método normalmente implica no uso de aditivo na combustão para

aumentar a taxa de absorção dos raios X, tornando a medição mais precisa [18].

Termômetros infravermelhos se tornaram comuns para verificar se pessoas estão febris, principalmente após a proibição da comercialização de termômetros com mercúrio no Brasil. Para realizar uma medida, basta apontar o termômetro infravermelho para a testa da pessoa e aguardar alguns segundos. Estes termômetros para uso médico são calibrados considerando a emissividade da pele humana. Para uso industrial, há equipamentos similares na forma de revólveres; entretanto, segundo [18], para se realizar medições precisas cuidados devem ser considerados: a emissividade, obstrução visual, e interferência com outros instrumentos. Há também espectrômetros para a região infravermelha, mas não se obtém nesta região do espectro eletromagnético linhas de emissão/absorção que permitem identificar a presença de elementos e compostos químicos.

Pirômetros são métodos de medição de temperatura não intrusivos que convertem a radiação térmica em grandeza elétrica. Utilizando-se um processo de calibração adequado, medindo-se a grandeza elétrica, indiretamente está se medindo a temperatura [18].

2.6.2 Relação Ar (ou Oxigênio) e Combustível

No tópico sobre combustão neste texto, foi explicada a “razão equivalente” (ϕ) correspondente à razão entre a proporção real da mistura combustível/ar ou combustível/oxigênio pela respectiva proporção estequiométrica. Também foi explicada a importância de se controlar a emissão de NO_x .

Quando $\phi > 1$, tem-se uma mistura rica com combustível em acesso, produzindo bolsas de combustível que podem gerar explosões. Em uma mistura pobre onde $\phi < 1$ há excesso de oxigênio, aumentando a geração de gases poluentes NO_x . A liberação de compostos gasosos poluentes NO_x precisa de redução por parte dos operadores dos fornos e caldeiras, pois são responsáveis pela chuva ácida [18].

Segundo Rossow [18], quanto mais oxigênio houver misturado com o combustível maior é a concentração do radical OH nos gases de combustão.

Este radical gera linhas de emissão no espectro eletromagnético nos comprimentos de onda de luz visível e ultravioleta e, portanto, o monitoramento destas linhas por meio de espectrômetros possibilita controlar a qualidade da combustão ajustando as vazões de combustível e ar (ou oxigênio puro) nos fornos e caldeiras. Portanto, o monitoramento e controle do parâmetro operacional ϕ , objetivando a redução da emissão de NO_x e a manutenção da combustão próxima à proporção estequiométrica, podem ser realizados por meio de medições das linhas de emissão de OH usando métodos de espectroscopia.

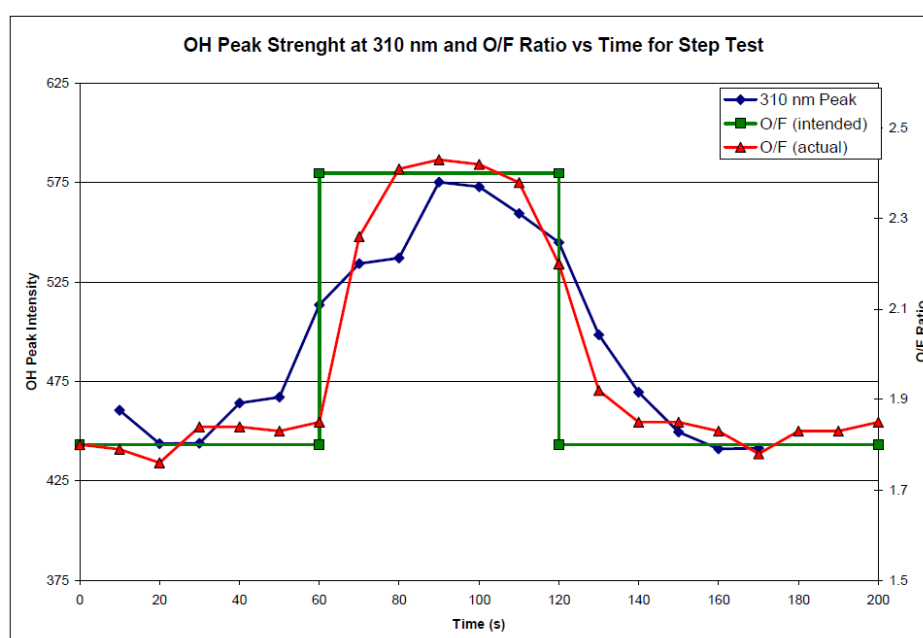


Figura 10 – Linhas emissão OH em função O/F [18]

A figura 10 apresenta resultados obtidos por [18] em experimento realizado em forno piloto para produção de vidro. O experimento teve o objetivo de confirmar o aumento de OH quanto mais oxigênio houver na mistura. Neste experimento foi usada a relação oxigênio/combustível (O/F). Variou-se O/F de 1,8 para 2,4 e retornando para 1,8. Por meio de espectrômetro foram medidos os picos correspondentes às linhas de emissão do OH . O experimento comprova que quanto mais oxigênio na mistura maior são os picos e consequentemente a concentração do radical OH . Este experimento usou a linha de emissão do OH no comprimento de onda de 310nm situado na faixa de luz ultravioleta.

3 Materiais e Métodos

Utilizou-se a Espectroscopia de Emissão de Chama (FES) para estimação das temperaturas e das concentrações de potássio na combustão do bagaço de cana-de-açúcar. Foi feita uma montagem experimental no laboratório de processos térmicos e diagnóstico da combustão da Universidade Santa Cecília. A seguir se apresentam os equipamentos principais da montagem experimental.

3.1 Câmara de Combustão Piloto

Os experimentos para coleta dos espectros eletromagnéticos da combustão do bagaço de cana-de-açúcar foram realizados na câmara de combustão experimental apresentada na figura 11.



Figura 11 – Câmara de Combustão Experimental

A câmara de combustão foi construída utilizando tubos de aço inox de 100 mm de diâmetro com chama produzida por bico de Meker e Gás Liquefeito de Petróleo (GLP). O tubo inferior tem comprimento de 120 mm e uma grelha na parte superior para retenção da biomassa. Furos longitudinais no tubo superior com diâmetro de 10 mm e distância entre centros de 15 mm permitem a inserção da sonda contendo a lente do espectrômetro para coleta dos dados espectrais. Um tubo adicional com as mesmas características do tubo superior pode ser acoplado a este expandindo a altura da câmara.

A figura 12 apresenta desenho esquemático da câmara de combustão

experimental. À esquerda, a visão lateral dos tubos de aço inox com os furos para inserção da sonda do espectrômetro e indicação da posição da grelha. À direita, visão superior da grelha.

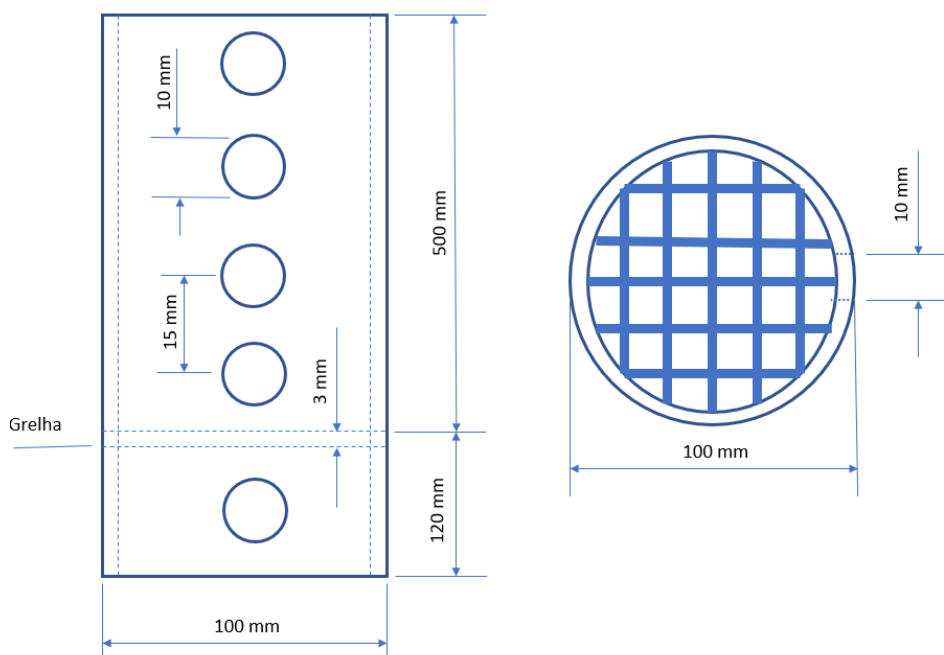


Figura 12 – Desenho esquemático da câmara de Combustão Experimental

3.2 Instrumentação

A figura 13 apresenta o espectrômetro usado para coleta dos espectros eletromagnéticos produzidos pela combustão do bagaço de cana-de-açúcar.

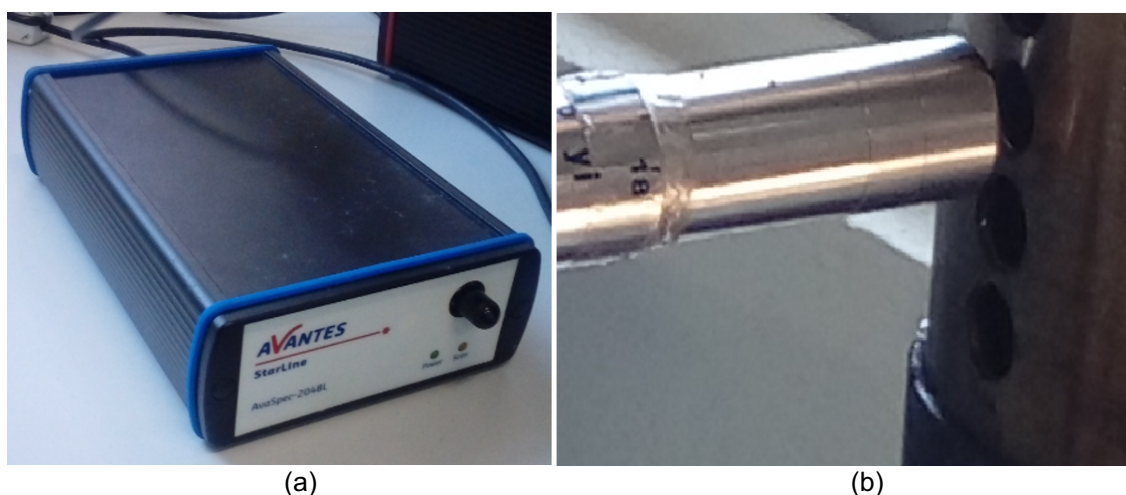


Figura 13 – Espectrômetro (a) e Sonda (b)

O espectrômetro possui sonda com lente colimadora que alinham os feixes de luz proveniente da chama para condução por fibra ótica até o corpo do espectrômetro, onde a intensidade luminosa (contagem de fótons), representada internamente por grandezas elétricas decorrentes de conversão

fotovoltaica, precisa ser convertida para unidades de energia. O espectrômetro desmembra a luz em comprimentos de onda na ordem de nanômetros, disponibilizando para cada comprimento de onda a contagem de fótons e seus respectivos valores em unidades de energia, produzindo espectros eletromagnéticos na faixa da luz visível ao olho humano, do infravermelho próximo e uma porção da faixa ultravioleta.

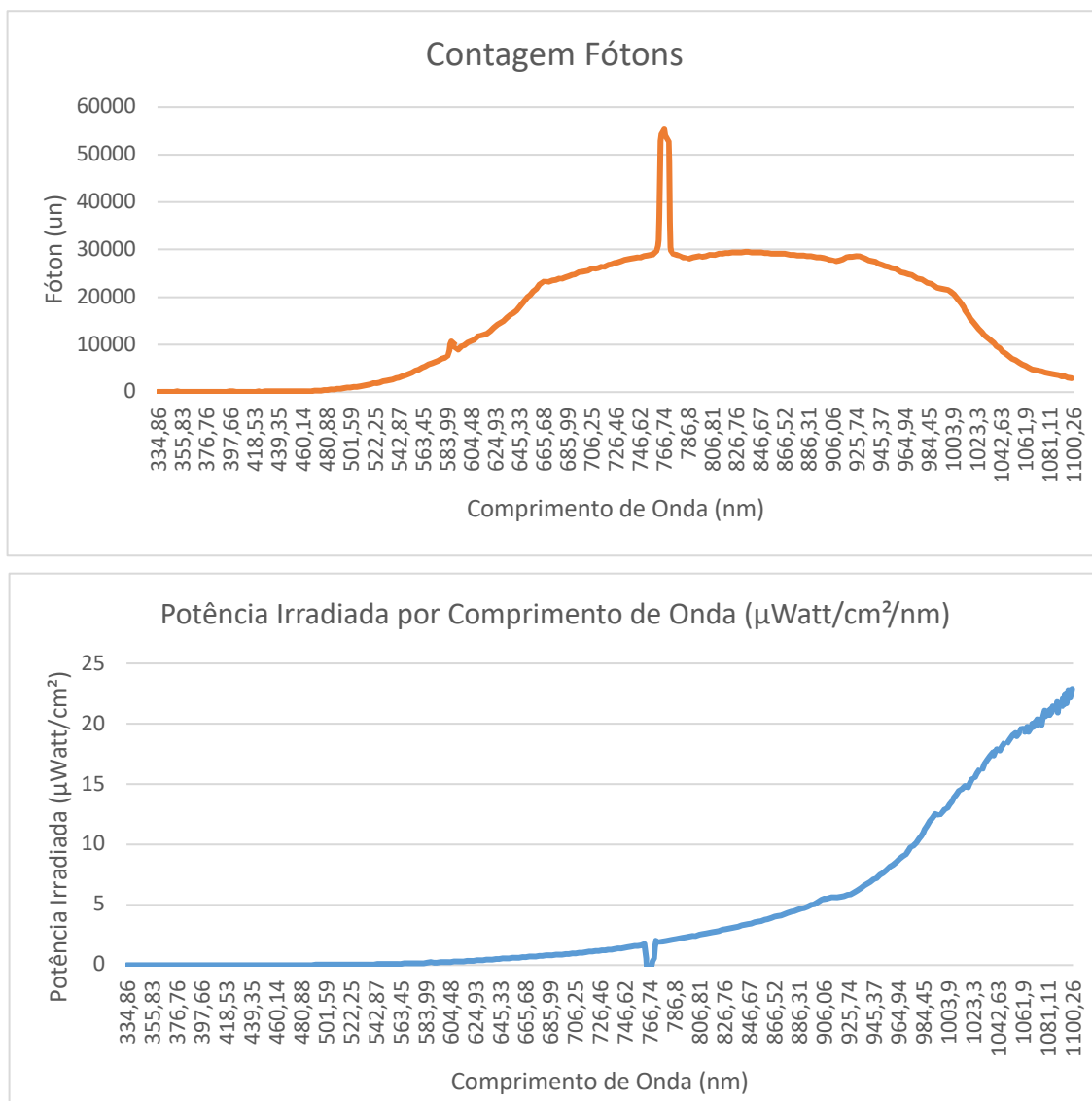


Figura 14 – Espectro Eletromagnético de combustão de bagaço de cana-de açúcar

3.2.1 Conversão da contagem de fótons para unidade de energia

Para conversão de contagem de fótons para unidade de energia é necessário calibrar o espectrômetro conforme descrito em [20], processo realizado em forno onde características de corpo negro estão presentes, permitindo correlacionar as grandezas elétricas do espectrômetro com as

intensidades térmicas irradiadas por corpo negro, estabelecidas pela lei de Planck. Para o espectrômetro utilizado, tal calibração foi realizada na *Huazhong University of Science and Technology* - HUST, China, sendo os resultados disponibilizados e inseridos no ajuste por meio de software fornecido junto com o espectrômetro. São usadas temperaturas na faixa de 1.000K a 2.500K com variações de 1K para mais ou para menos [4,5]. A figura 14 apresenta um mesmo espectro em unidade de contagem de fótons e em unidade de energia. Ressalta-se no gráfico de contagem de fótons o pico de intensidade de irradiação nos comprimentos de onda característicos do potássio em 766,490nm e 769,896nm, conforme o banco de dados de espectros do instituto americano NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

3.2.2 Calibração para estimação da concentração de potássio

Para se estimar as concentrações de potássio nos gases da combustão, outra calibração é necessária conforme descrito em [4,5]. Através de nebulizador, concentrações conhecidas de solução salina a base de potássio (por exemplo, cloreto de potássio - KCl), são pulverizadas, em condições operacionais controladas e conhecidas, em chama de temperatura conhecida e controlada. Utilizando o espectrômetro, são feitas medições das intensidades de irradiação em unidades de energia das linhas de emissão características do potássio. O resultado desta calibração é a função f que melhor aproxime a expressão $I = f(C, T)$, considerando todas as medições realizadas na calibração, onde C é a concentração do potássio gasoso na chama, calculado com base na concentração da solução e nas condições operacionais (vazões, pressão e temperatura ambiente), T é a temperatura estimada da chama e I é a intensidade de irradiação medida pelo espectrômetro. Feita esta calibração, ao se obter um espectro de chama de um experimento qualquer, estima-se a temperatura usando o método das duas cores, obtém-se no espectro a intensidade de irradiação para o comprimento de onda característico do potássio (ou de outro elemento químico que se deseje estudar) e, usando a função obtida na calibração, chega-se a concentração do potássio. Tal calibração foi realizada por [5], sendo os resultados disponibilizados por meio de software desenvolvido conforme patente [5].

A função f de calibração usada por [5] para estimação da concentração de potássio descrita no parágrafo anterior é a função polinomial apresentada em EQ8.

$$I = \sum_{m=0}^m \sum_{n=0}^n a_{mn} C^m T^n \quad (EQ8)$$

I , C e T são as mesmas grandezas descritas anteriormente. Os coeficientes a_{mn} são obtidos usando o método do mínimo quadrado aplicado aos dados obtidos na calibração.

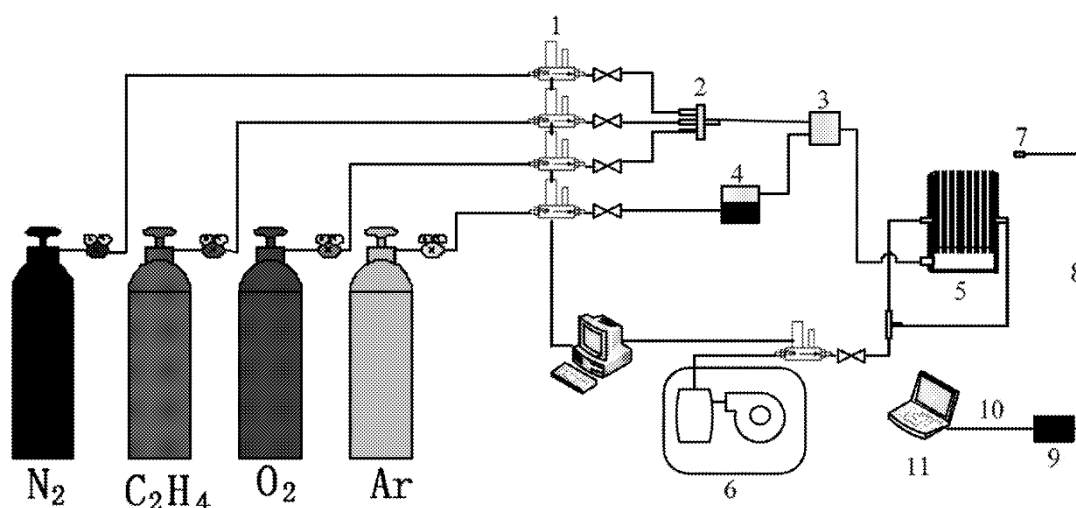


Figura 15– Esquema usado na calibração para concentração de potássio [5]

A figura 15 apresenta a montagem experimental usada para calibração do software que estima a concentração de potássio com base nos espectros eletromagnéticos obtidos com o espectrômetro. O etileno (C_2H_4), o nitrogênio (N_2) e o oxigênio (O_2) são misturados em (3) em quantidade de massa controlada pelo controlador de fluxo de massa (1) e em pressões controladas por válvulas reguladoras de pressão. O argônio (Ar), também com pressão e vazão de massa controlada, é usado para transportar a solução salina de potássio vaporizada pelo atomizador (4) por meio de ondas ultrassônicas. A solução salina de potássio vaporizada é misturada junto com os demais gases provenientes dos cilindros em (3) e a mistura homogeneizada é encaminhada para a tubulação do queimador (5). Ar também é fornecido para o queimador por compressor (6), com pressão e vazão de massa controlada. A sonda contendo a lente colimadora (7), cabo de fibra ótica (8), o corpo do

espectrômetro (9) e um computador (11), para armazenamentos dos espectros eletromagnéticos coletados, completa o sistema de calibração [5].

Os gases gerados pela chama produzida pelo queimador do sistema de calibração apresentado na figura 15 terão concentração de potássio variando conforme os parâmetros operacionais de vazão mássica dos reagentes e demais gases injetados no queimador. Os picos de intensidade de irradiação nos comprimentos de onda característicos do potássio, medidos pelo espectrômetro, são necessários para determinação dos coeficientes de calibração a_{mn} , conforme exposto anteriormente.

No processo de calibração, são usadas soluções salinas com diferentes teores de potássio, mantendo-se constante a temperatura por meio da manutenção das vazões mássicas de combustível e comburente. A temperatura é estimada usando-se o método das duas cores a partir dos espectros eletromagnéticos capturados pelo espectrômetro.

A relação entre a concentração de potássio na solução em ppm (C_s) e a concentração vaporizada na chama (C_{vc}) é apresentada pela equação EQ9 [5].

$$C_{vc} = \frac{f_m C_s v_s}{M} \frac{R \cdot T_r}{P(v_{O_2} + v_{N_2} + v_{C_2H_4})} \quad EQ9$$

onde:

C_{vc} é a concentração de potássio vaporizado na chama (ppm);

f_m é a fração molar do potássio no soluto (%) (*);

C_s é a concentração do soluto (ppm);

v_s é a vazão mássica da solução ($\frac{g}{s}$);

M é a massa molar do potássio ($\frac{g}{mol}$);

R é a constante dos gases ideais ($\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}$);

T_r é a temperatura ambiente (K);

P é a pressão (atm);

$v_{O_2}, v_{N_2}, v_{C_2H_4}$ são as vazões volumétricas dos gases oxigênio, nitrogênio e etileno ($\frac{L}{s}$).

(*) – Corresponde ao percentual de potássio misturado à água da solução vaporizada e ao argônio.

3.3 Procedimentos

Para estimação da temperatura de chama e de concentração de potássio, foram realizados experimentos em duas etapas: (i) coletas pontuais com posterior seleção visual de alguns espectros eletromagnéticos obtidos durante a fase de maior intensidade luminosa da chama de combustão do bagaço de cana-de-açúcar para estimação preliminar da temperatura máxima da chama nas condições operacionais da câmara de combustão utilizada, permitindo eliminar dos resultados finais valores espúrios decorrentes de ruídos e falhas operacionais; (ii) coleta final contínua de espectros eletromagnéticos durante a combustão das amostras, produzindo massa de dados contendo as estimativas para as temperaturas e concentrações do potássio liberado nos gases.

Os experimentos foram realizados conforme o seguinte planejamento:

- Primeira etapa: coleta de quinze espectros eletromagnéticos da chama na fase inicial da combustão em que a intensidade de radiação e temperatura é máxima (fase de volatilização). Seleção visual dos três espectros com maior intensidade de radiação sem ocorrência de saturação da intensidade (extrapolação da escala do espectrômetro). A saturação decorre do uso de tempo de integração elevado (tempo de abertura do obturador). Estes espectros foram capturados um a um e tratados com software fornecido pelo fabricante do espectrômetro.
- Segunda etapa: coleta contínua de espectros eletromagnéticos da chama durante a combustão (do início ao término) de dez amostras de bagaço de cana-de-açúcar com estimação instantânea da temperatura e concentração de potássio por meio de software fornecido pelos autores da patente [5]. Uso do tempo de integração médio dentre os obtidos nos três espectros selecionados na primeira etapa.

Os experimentos da primeira e segunda etapa foram realizados em dias diferentes. Considerou-se a temperatura e umidade ambiente sem influência significativa sobre os resultados do trabalho, uma vez que a temperatura de combustão do bagaço de cana-de-açúcar (1.700K, aproximadamente) é muito

superior à temperatura ambiente (inferior a 315K na cidade de Santos – São Paulo – Brasil, onde se localiza a Universidade Santa Cecília) e a umidade dentro da câmara de combustão é praticamente inexistente quando a biomassa inicia a combustão, tendo em vista que a fase de evaporação do vapor de água anterior à ignição da chama.

Nos experimentos realizados, entre 3g e 5g de biomassa de bagaço de cana-de-açúcar, sem qualquer tipo de acondicionamento, foram inseridas pelo topo da câmara de combustão pré-aquecida até o ponto em que a grelha apresentava a cor vermelho fraco, que, em tratamento térmico, corresponde à temperatura aproximada de 800K [24].

Após inserção da biomassa na câmara de combustão, a chama do bico de Meeker era apagada para não influenciar nos resultados dos experimentos e não consumir o oxigênio do ar necessário para a combustão da biomassa. Passados aproximadamente 15s, período em que a umidade restante era vaporizada, a biomassa entrava em combustão e os espectros de irradiação térmica foram coletados pelo espectrômetro.

Para a primeira etapa deste estudo, temperaturas de chama foram estimadas pelo método das duas cores usando comprimentos de onda distantes entre si 10nm, 15nm, 20nm, 25nm e 30nm, objetivando verificar em qual destas distâncias as estimativas das temperaturas eram mais estáveis.

Ainda referente à primeira etapa deste estudo, usou-se o “Critério de Chauvenet” para descartar estimativas de temperatura atípicas, evitando distorção da média e desvio padrão. O “Critério de Chauvenet” estabelece que, para medições que estatisticamente seguem a distribuição normal, caso das estimativas de temperaturas, são valores atípicos (*outliers*) medições de temperatura t tal que $|t - \mu| > C\sigma$, onde μ é a média; σ o desvio padrão amostral e C corresponde ao número de desvios padrão tal que a probabilidade dos *outliers* seja inferior a $1/2n$, onde n é o tamanho da amostra. Neste trabalho, aplicamos o “Critério de Chauvenet” às amostras de temperaturas estimadas usando diferentes distâncias entre os pares de comprimentos de onda. Das amostras de temperatura iniciais foram removidos os *outliers* uma primeira vez. Para as amostras remanescentes, o processo foi repetido e assim sucessivamente totalizando cinco ciclos de remoção de *outliers*. A cada ciclo

calculamos a média e o desvio padrão para as temperaturas estimadas restantes na amostra e removemos os *outliers*. Verificamos que após cinco ciclos, a quantidade de outliers removidos da amostra foi igual ou muito próxima de zero. Devido ao tamanho das amostras serem de 1330 temperaturas, corresponde a resolução de comprimentos de onda do espectrômetro utilizado, e o tamanho mínimo nunca ter sido inferior a 1000 com a retirada dos *outliers*, usamos para C o valor de 3,48, conforme tabela disponível em [25].

Para realização dos experimentos da segunda etapa, foram coletados espectros de forma contínua que foram analisados por software responsável por estimar a temperatura e a concentração de potássio nos gases de combustão do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando, respectivamente, o método das duas cores para estimação da temperatura e a função de calibração para concentração de potássio, ambos descritos anteriormente neste texto. Os dados disponibilizados pelo software foram tratados estatisticamente e os resultados estão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

4 Resultados

4.1 Estimação preliminar da temperatura da chama

Foram coletados, selecionados e analisados três espectros eletromagnéticos obtidos durante a combustão para estimativa preliminar da temperatura máxima da chama, com uso do “Critério de Chauvenet” para eliminação de *outliers*.

As figuras de 16 a 33 apresentam gráficos dos espectros eletromagnéticos em unidades de energia para três experimentos selecionados e gráficos com variações das temperaturas estimadas pelo método das duas cores. Há cinco gráficos de temperatura para cada experimento, em cada gráfico foi utilizada à distância diferente entre os pares de comprimento de ondas: 10nm, 15nm, 20nm, 25nm e 30nm. Nos gráficos dos espectros eletromagnéticos, os valores dos comprimentos de onda estão no eixo X e no eixo Y a potência irradiada em $\mu W/cm^2$ por intervalo de comprimento de onda em nm. Os gráficos de temperaturas relacionam as temperaturas estimadas em K para os comprimentos de onda λ e $\lambda + \Delta\lambda$, onde $\Delta\lambda$ é igual 10nm no primeiro gráfico, 15nm no segundo, 20nm no terceiro, 25nm no quarto e 30nm no quinto.

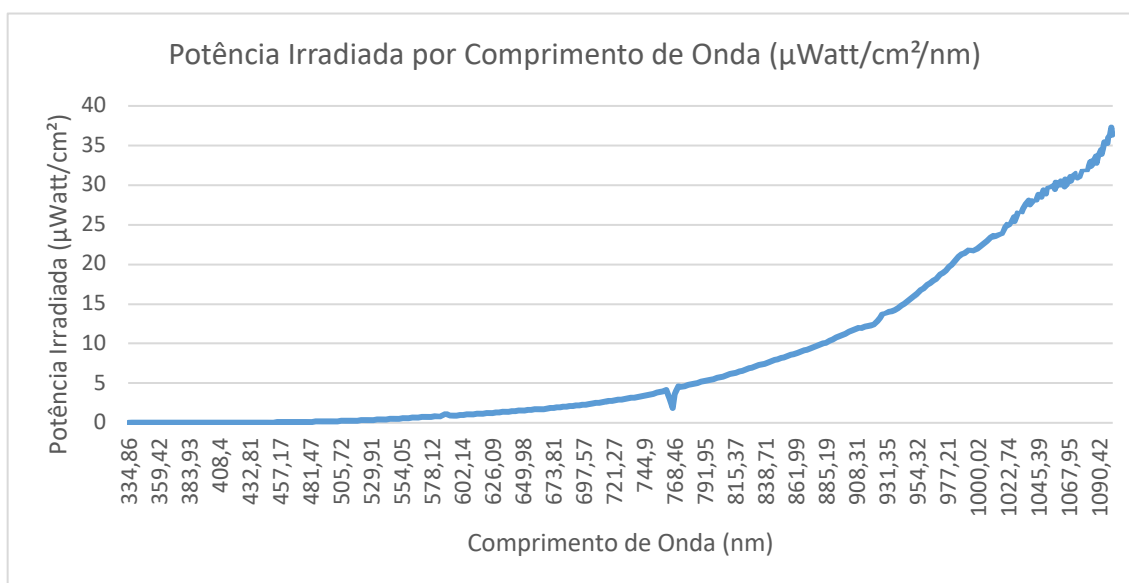


Figura 16 – Espectro Eletromagnético – Experimento 1

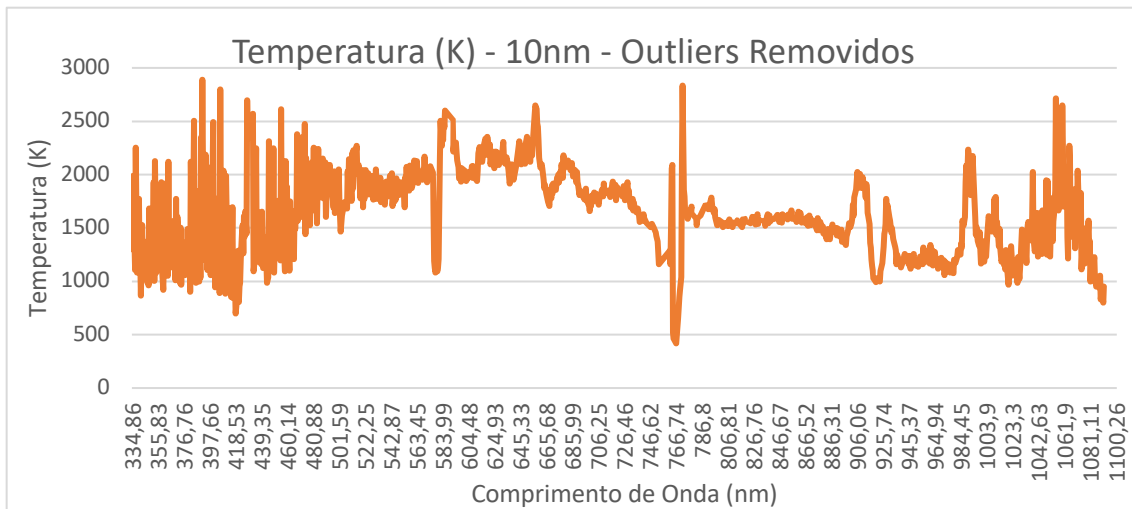


Figura 17 – Temperatura estimada utilizando distância de 10nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1

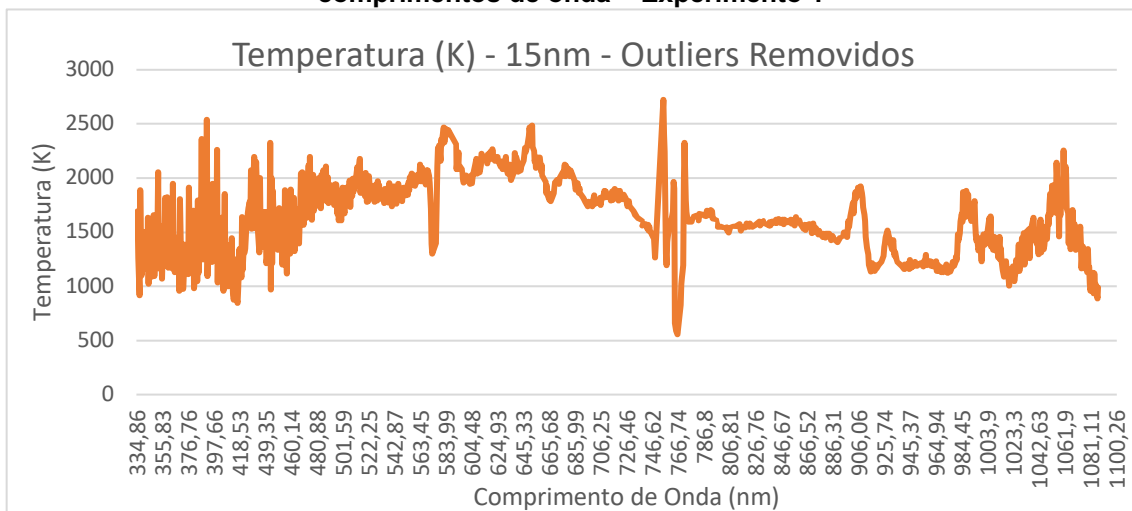


Figura 18 – Temperatura estimada utilizando distância de 15nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1

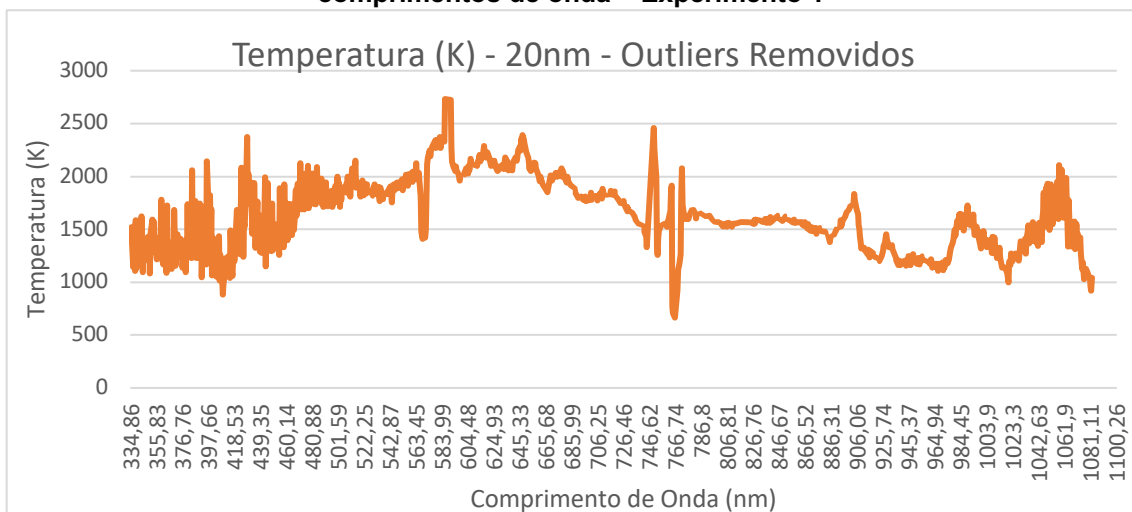


Figura 19 – Temperatura estimada utilizando distância de 20nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1

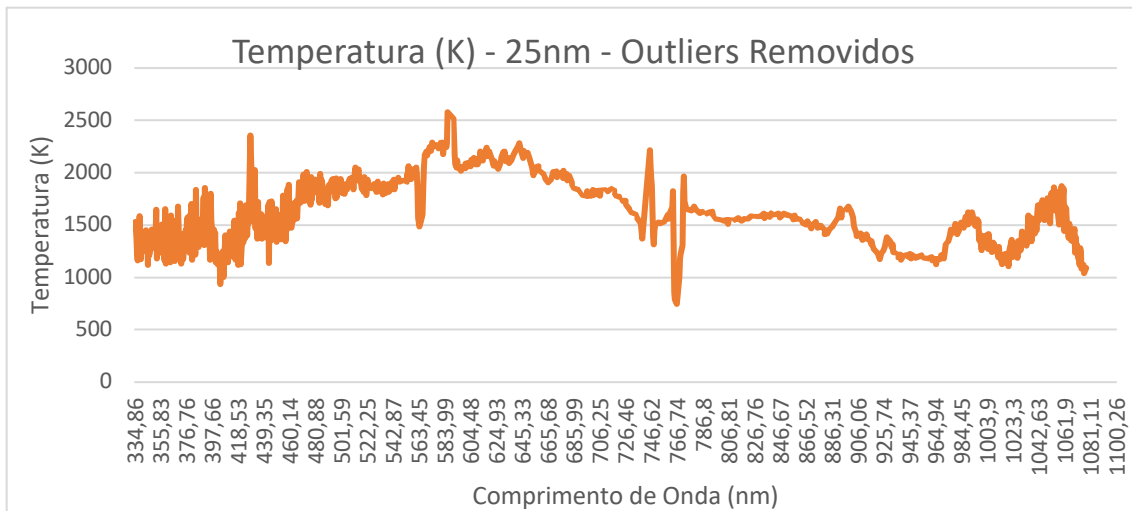


Figura 20 – Temperatura estimada utilizando distância de 25nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1

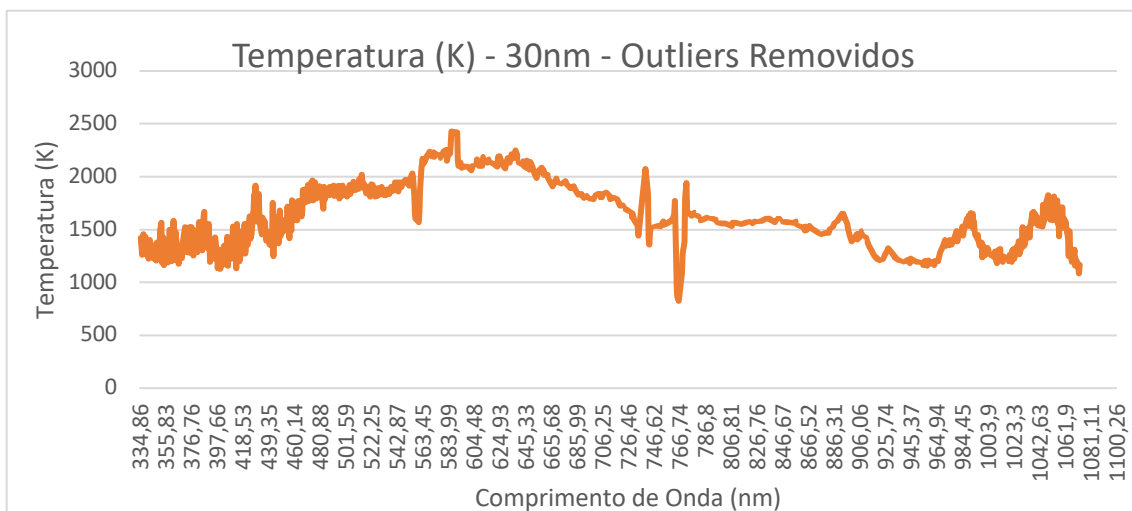


Figura 21 – Temperatura estimada utilizando distância de 30nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 1



Figura 22 – Potência Irradiada – Experimento 2

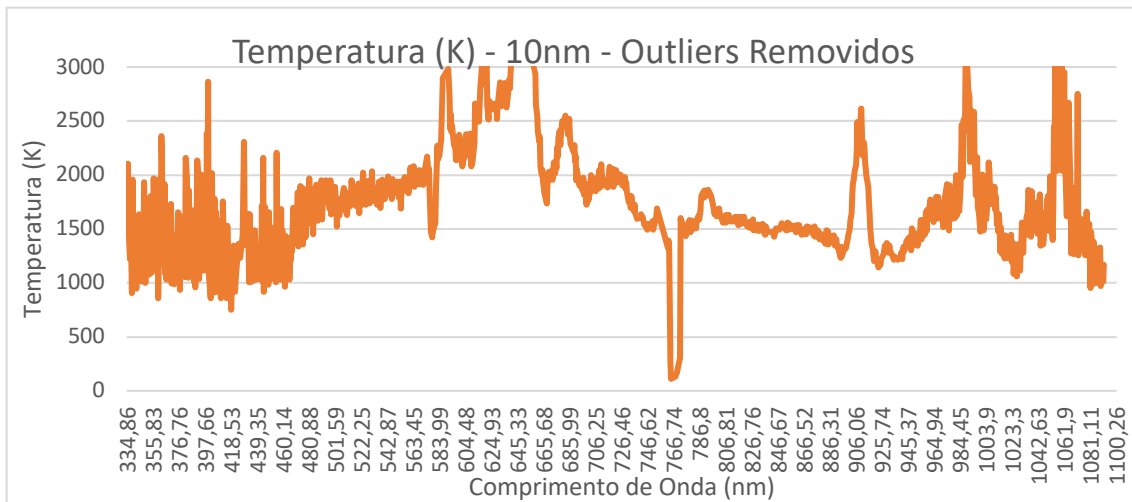


Figura 23 – Temperatura estimada utilizando distância de 10nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 2

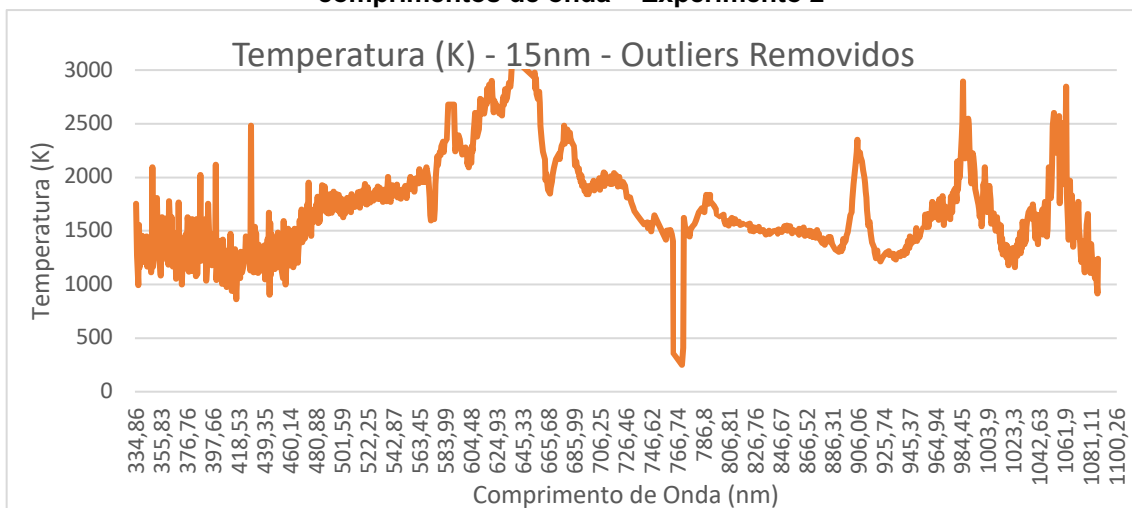


Figura 24 – Temperatura estimada utilizando distância de 15nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 2

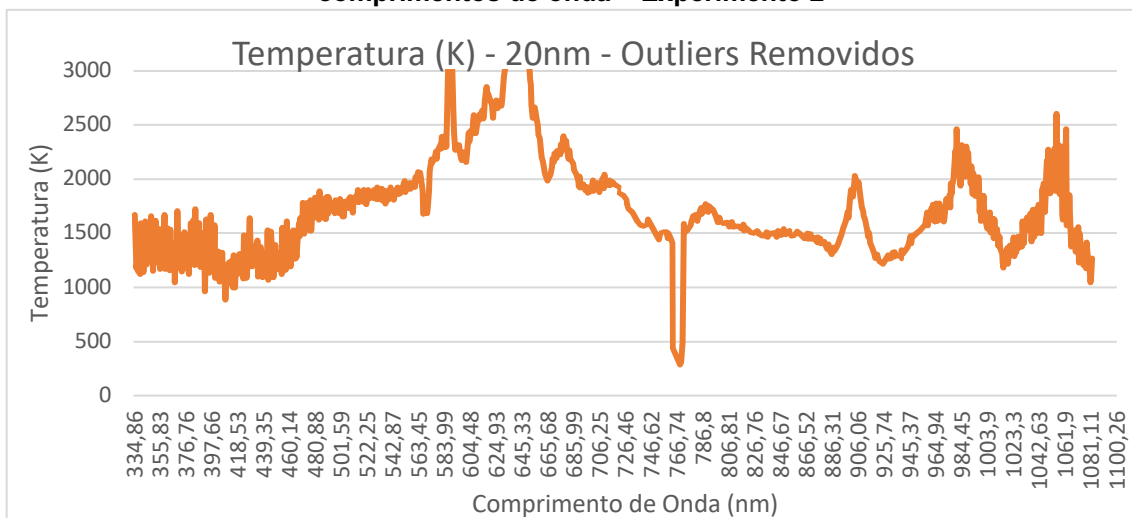


Figura 25 – Temperatura estimada utilizando distância de 20nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 2

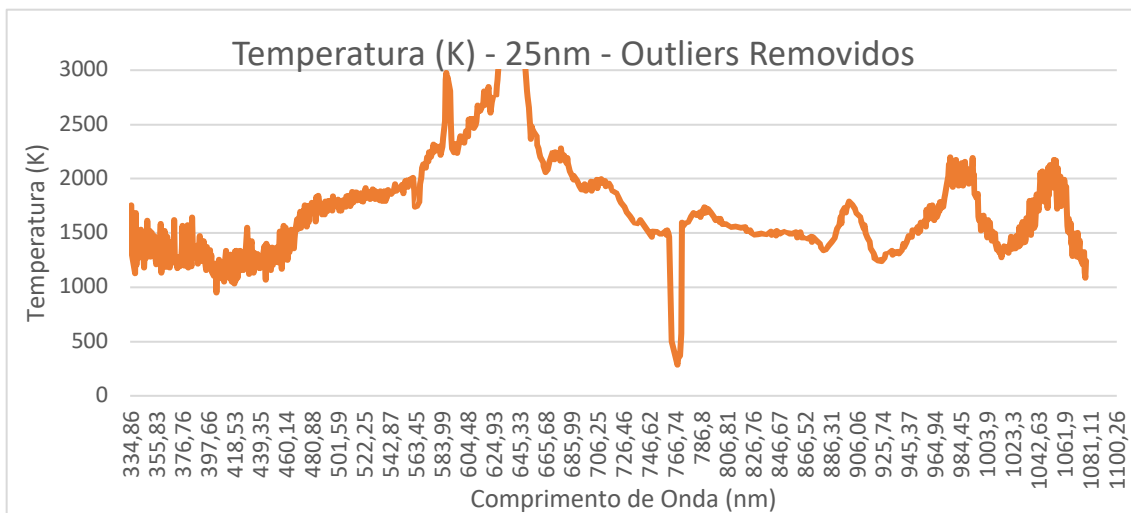


Figura 26 – Temperatura estimada utilizando distância de 25nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 2

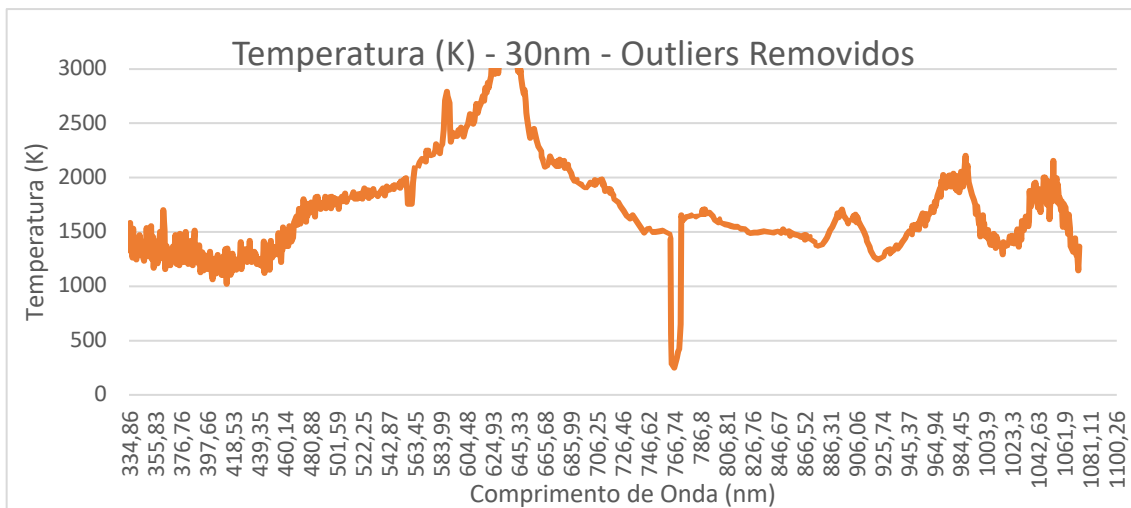


Figura 27 – Temperatura estimada utilizando distância de 30nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 2



Figura 28 – Potência Irradiada – Experimento 3

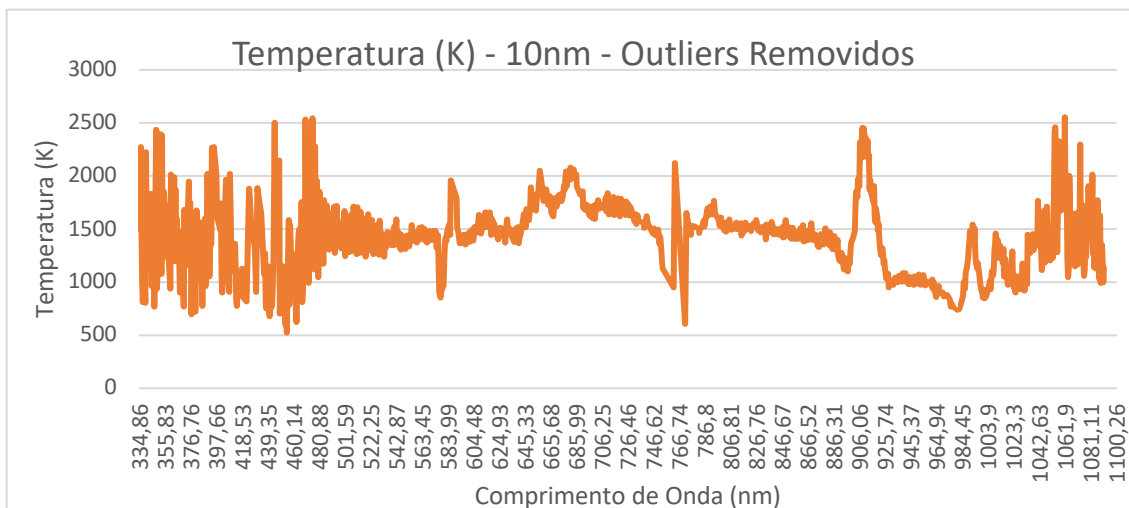


Figura 29 – Temperatura estimada utilizando distância de 10nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3

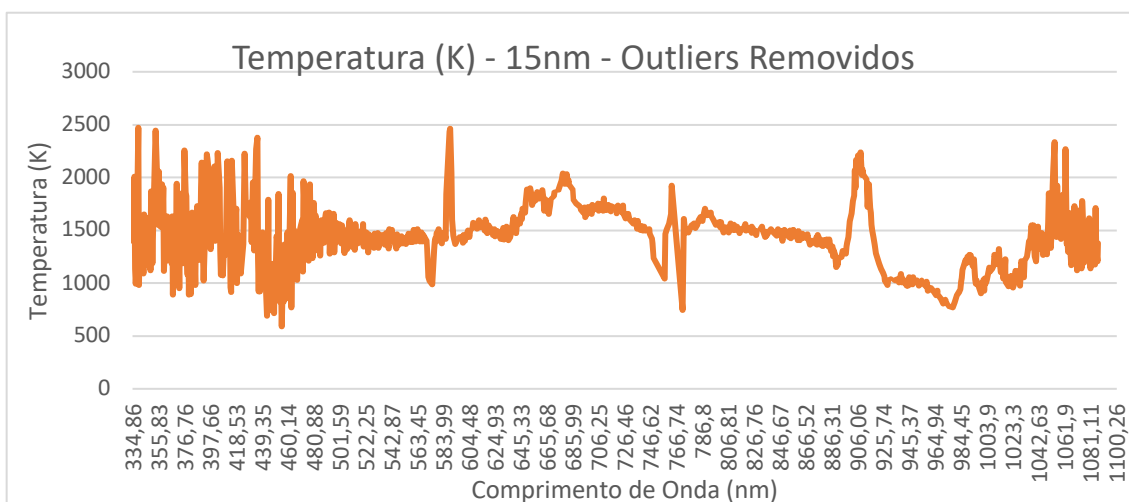


Figura 30 – Temperatura estimada utilizando distância de 15nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3

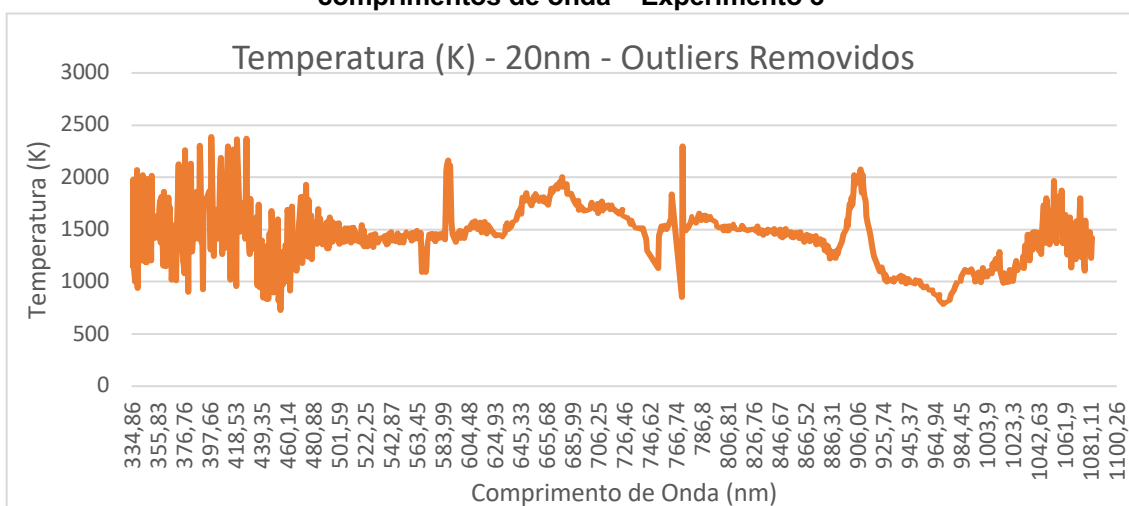


Figura 31 – Temperatura estimada utilizando distância de 20nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3

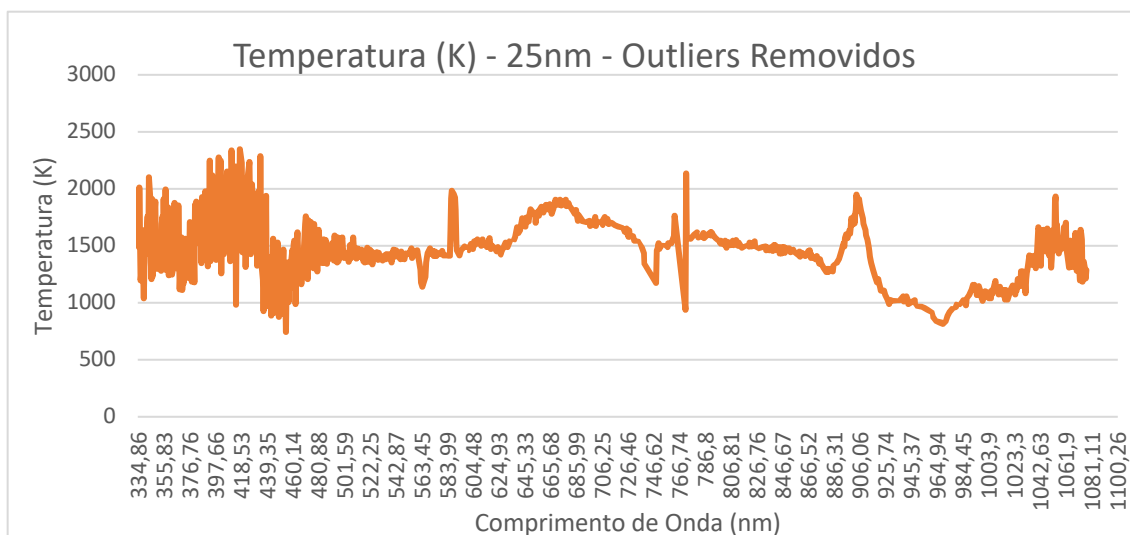


Figura 32 – Temperatura estimada utilizando distância de 25nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3

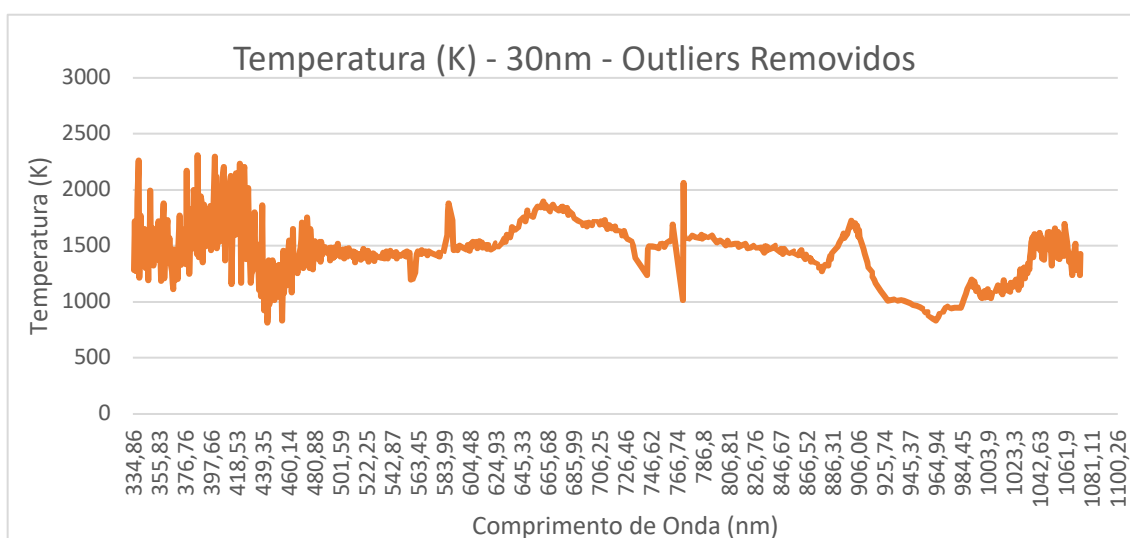


Figura 33 – Temperatura estimada utilizando distância de 30nm entre cada par de comprimentos de onda – Experimento 3

4.2 Estimação da Concentração de Potássio

A tabela 1 apresenta a concentração de potássio durante a combustão do bagaço de cana-de-açúcar, correspondente a etapa 2 deste estudo. A primeira coluna se refere às faixas de temperaturas definidas em consonância com os resultados da etapa 1 deste estudo, conforme discutido no próximo capítulo. A segunda até a oitava colunas apresentam valores estatísticos referentes aos resultados obtidos nos cento e quinze experimentos (espectros eletromagnéticos coletados) considerados nesta etapa do estudo, distribuídos pelas faixas de temperaturas nas quantidades indicadas na última coluna.

Para elaboração da tabela 1, foram removidos, do total de 181 (cento e oitenta e um) experimentos realizados, 66 (sessenta e seis) que apresentaram pontos fora da curva (*outliers*) em relação à concentração de potássio liberado na combustão do bagaço de cana-de-açúcar, resultando os 115 (cento e quinze) apresentados na tabela. Foram usados dois critérios para a remoção:

- a) Retirados 10% dos experimentos com menores valores de concentração de potássio e 10% dos experimentos com maiores valores;
- b) Retirados, complementarmente, experimentos considerando os quartis e o espalhamento dos valores de concentração de potássio em relação à mediana do conjunto, usando o seguinte procedimento:
 - i. Calcular o primeiro quartil (Q1), correspondente à mediana dos 50% menores valores;
 - ii. Calcular o terceiro quartil (Q3), correspondente à mediana dos 50% maiores valores;
 - iii. Calcular: $E = Q3 - Q1$, que é uma medida do espalhamento dos valores em relação à mediana de todo o conjunto;
 - iv. Retirar os experimentos com concentração de potássio inferior a $Q1 - 1,5 \times E$;
 - v. Retirar os experimentos com concentração de potássio superior a $Q3 + 1,5 \times E$.

Tabela 1 – Potássio na combustão do bagaço de cana-de-açúcar

Temperatura (K)	Média Potássio (ppm)	DesvPad Potássio (ppm)	Mínimo (ppm)	Máximo (ppm)	Mediana (ppm)	Quartil Inf (ppm)	Quartil Sup (ppm)	Experimentos (un)
1000-1050	0,434	0,472	0,020	1,540	0,295	0,205	0,420	8
1050-1100	0,681	0,669	0,020	1,800	0,485	0,088	1,240	12
1100-1150	0,475	0,536	0,030	1,820	0,290	0,090	0,630	17
1150-1200	0,511	0,603	0,020	1,610	0,270	0,070	0,520	9
1200-1250	0,382	0,520	0,020	1,830	0,110	0,060	0,515	12
1250-1300	0,250	0,444	0,010	1,300	0,060	0,045	0,158	8
1300-1350	0,150	0,184	0,010	0,380	0,020	0,020	0,320	5
1350-1400	0,515	0,658	0,050	0,980	0,285	0,283	0,748	2
1400-1450	0,450	0,622	0,010	1,800	0,230	0,070	0,465	11
1450-1500	0,273	0,397	0,010	1,090	0,100	0,030	0,180	9
1500-1550	0,449	0,458	0,030	1,160	0,253	0,113	0,758	8
1550-1600	0,117	0,122	0,020	0,360	0,100	0,025	0,145	7
1600-1650	0,263	0,356	0,010	0,670	0,110	0,060	0,390	3
1650-1700	0,465	0,376	0,170	1,000	0,336	0,223	0,588	4
Geral	0,410	0,502	0,010	1,830				115

Os valores coloridos são referenciados na discussão.

A figura 34 reproduz graficamente a média e a mediana das concentrações de potássio em função das faixas de temperaturas apresentadas na tabela 1.

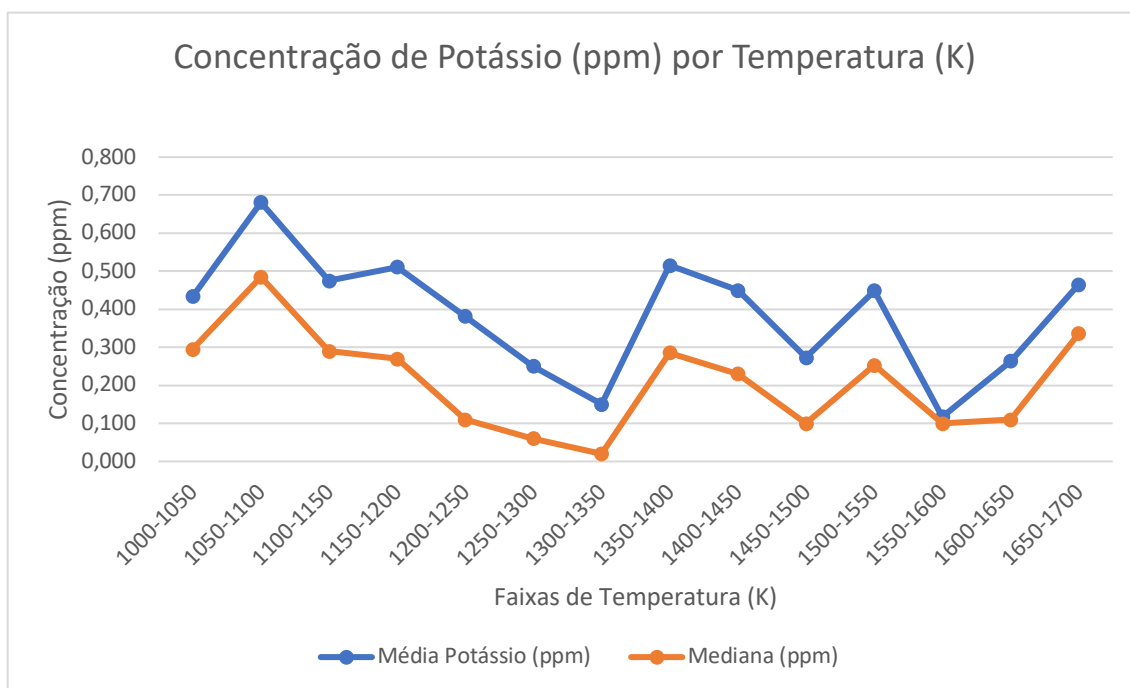


Figura 34 – Concentração de Potássio (ppm) por Temperatura (K)

5 Discussão

Para facilitar as análises, alguns dos resultados da etapa 1 do trabalho estão reapresentados nas figuras 35 e 36 e na tabela 2 em formato que permite melhor comparação. Eles se referem à estimação preliminar da temperatura da chama nas condições operacionais dos ensaios, usada na etapa 2 para estabelecer as faixas de temperaturas para as quais as concentrações de potássio foram distribuídas. Os experimentos da etapa 2 do trabalho com temperaturas estimadas fora das faixas da tabela 1 definidas com base nos resultados da etapa 1 foram retirados das análises, considerando suas temperaturas inconsistentes e decorrentes de ruídos e falhas operacionais.

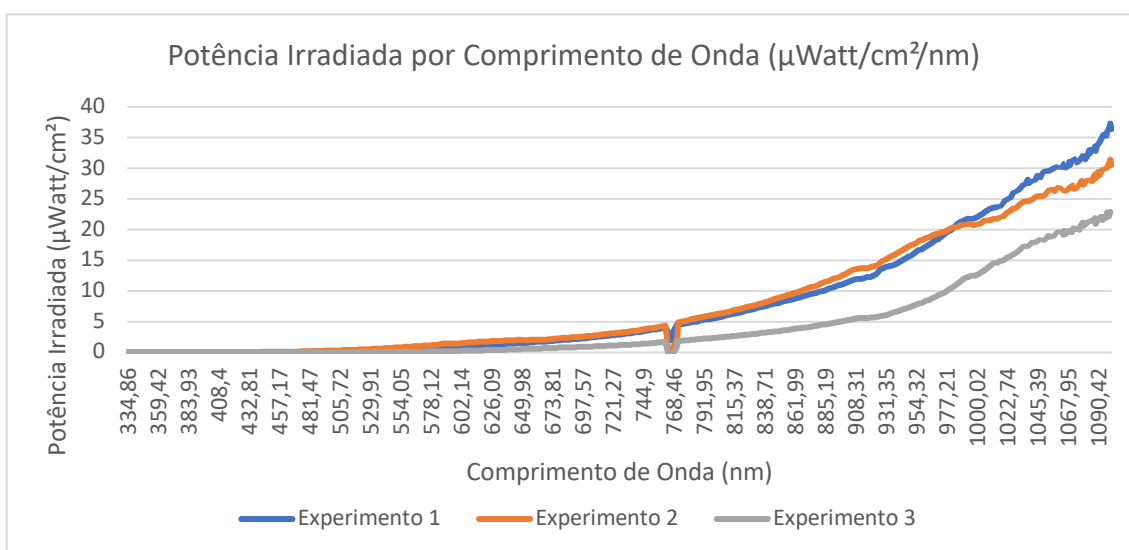


Figura 35 – Espectros de irradiação térmica na combustão de bagaço de cana-de-açúcar

A figura 35 reapresenta os três espectros eletromagnéticos usados na etapa 1, coletados e selecionados visualmente, relativos a combustão de bagaço de cana-de-açúcar. No eixo horizontal, têm-se os comprimentos de onda em nanômetros (nm). No eixo vertical, têm-se as intensidades de irradiação em $\frac{\mu W}{\frac{cm^2}{nm}}$. Quanto maiores as inclinações das curvas, maior é a temperatura correspondente, considerando que, pela lei de Planck, comprimentos de onda menores são mais energéticos; o que indica ser menor a temperatura do experimento três e maior a do experimento um.

A figura 36 apresenta as temperaturas calculadas para os três espectros da figura 35 usando o método das duas cores para pares de comprimento de

onda λ e $\lambda + \Delta\lambda$, com $\Delta\lambda$ igual a 30nm. A escolha de $\Delta\lambda = 30nm$ se deveu a maior estabilidade das temperaturas estimadas se comparadas com valores menores de $\Delta\lambda$. As temperaturas foram estimadas para todo o intervalo de comprimentos de onda provido pelo espectrômetro. Estimativas de temperaturas muito divergentes em relação à média (*outliers*) foram removidas estatisticamente utilizando o “Critério de Chauvenet”, conforme explicado anteriormente neste texto.

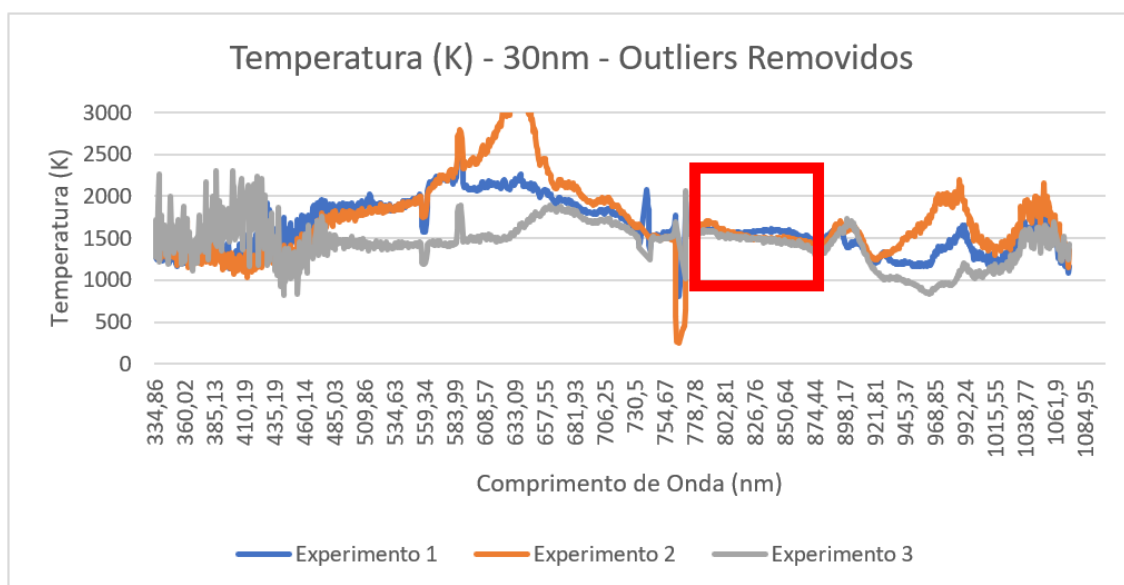


Figura 36 – Temperatura estimada utilizando $\Delta\lambda$ de 30nm

Na figura 36, tem-se os comprimentos de onda no eixo horizontal e valores de temperaturas em K no eixo vertical para os três experimentos de combustão de bagaço de cana-de-açúcar da etapa 1. Para cada experimento foi calculada a temperatura média e o desvio padrão na faixa entre 775nm e 860nm, indicada pelo retângulo vermelho na figura 36. Tal faixa inicia logo após os comprimentos de onda característicos das linhas de emissão do potássio, evitando-se assim que as intensidades de irradiação nestes comprimentos de onda distorcessem a estimativa da temperatura. Nota-se que nesta faixa há estabilidade nas temperaturas calculadas e proximidade entre as temperaturas dos três experimentos. As distorções nas curvas de temperatura estimada para os comprimentos de onda menores podem ser explicadas pelos baixos valores da potência irradiada, em que pequenas variações da potência fornecida pelo espectrômetro geram variações abruptas na temperatura estimada pelo método das duas cores.

Na tabela 2 estão tabuladas temperaturas médias e desvios padrão correspondentes aos três experimentos da figura 36, considerando a faixa de comprimento de onda entre 775nm e 860nm.

Tabela 2 – Médio e desvio padrão das temperaturas estimadas na faixa de 775nm a 860nm

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Temperatura Média em K (M)	1.581,6	1.557,7	1.509,6
Desvio Padrão em K (DP)	25,6	70,0	48,4
Desvio % (DP / M x 100)	1,6%	4,5%	3,2%

Na etapa 2 deste trabalho, foram estimadas as temperaturas pelo método das duas cores e concentrações de potássio para vários experimentos (espectros eletromagnéticos). Para eliminar valores espúrios de temperatura, foi usada a temperatura máxima de 1.700K, definida com base nos resultados apresentados na tabela 2. A temperatura mínima para a tabela 1 foi estabelecida em 1.000K, tendo em vista os resultados obtidos por [4] nos estudos com madeira de cânfora e casca de arroz.

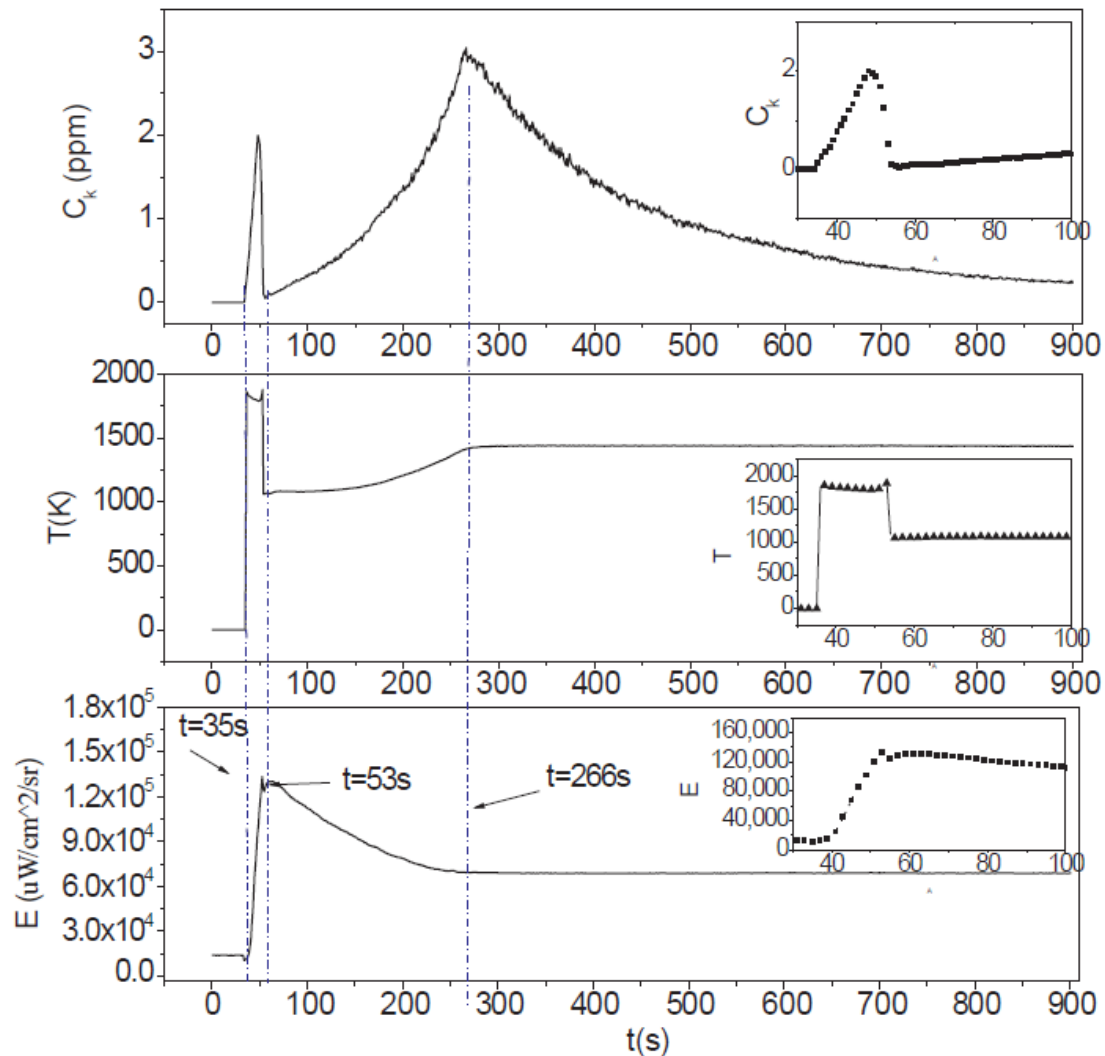


Figura 37 – Combustão de madeira de cânfora [4]

Como descrito em [4], a combustão de biomassa pode ser separada em três fases, com variações na concentração de potássio nos gases liberados e nas temperaturas. As figuras 37 e 38 apresentam graficamente temperatura e concentração de potássio liberado na combustão de madeira de cânfora e casca de arroz em função do tempo, apresentando as variações na temperatura e na concentração de potássio em três fases da combustão: volatilização, combustão do carvão e formação de cinzas.

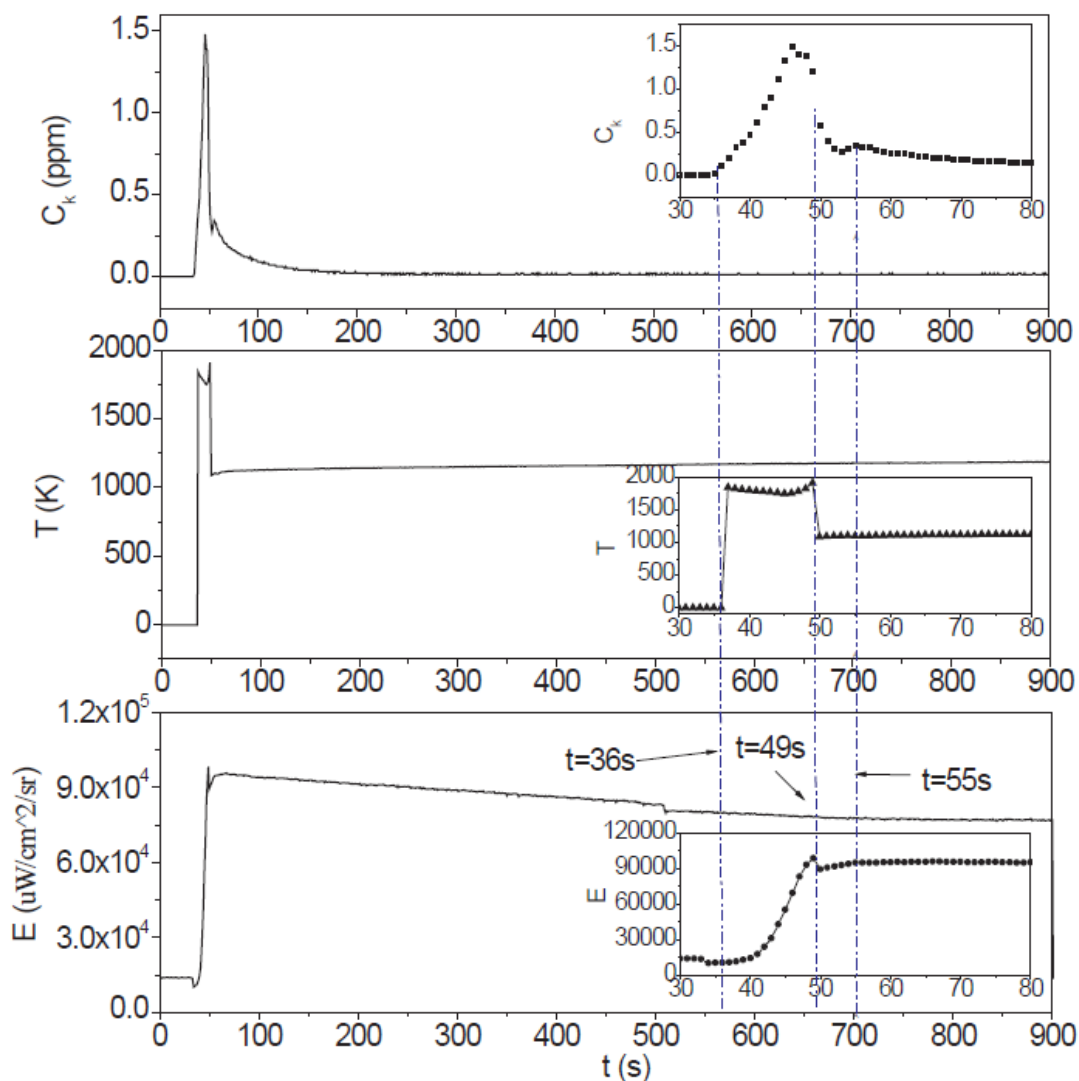


Figura 38 – Combustão de casca de arroz [4]

Nos gráficos de combustão de madeira de cânfora apresentados na figura 37, a ignição da biomassa se dá aos 35s após exposição ao queimador, a partir do qual há um pico de temperatura na ordem de 1.800K referente à fase de volatilização, havendo também variação na concentração de potássio gasoso entre 0,2ppm e 1,96ppm. A fase de volatilização dura 19s aproximadamente, sendo que, após seu encerramento, a temperatura baixa para aproximadamente 1.100K. Segue-se a fase de combustão do carvão que dura 213s aproximadamente e com variação na concentração de potássio entre 0,2ppm e 3,05ppm, havendo aumento da temperatura chegando a 1.440K. Aos 266s inicia-se a fase de formação de cinzas em que a temperatura fica estável e a concentração de potássio declina lentamente, havendo significativa emissão de potássio nesta fase [4].

Nos gráficos de combustão de casca de arroz apresentados na figura 38, a fase de volatilização é semelhante ao da madeira de cânfora, chegando à temperatura de 1.700K com variação de 0,2ppm a 1,48ppm na concentração de potássio nos gases de combustão. A fase de combustão do carvão, entretanto, é curta, 5s, devido ao baixo teor de combustíveis e a grande quantidade de cinzas. Na fase de formação de cinzas, após 55s, em que a temperatura permanece próxima aos 1.100K, à concentração de potássio gasoso cai rapidamente a zero, decorrente da elevada presença de SiO_2 (96,36% em cinzas) que reage com o potássio formando silicatos de potássio e reduzindo sua concentração nesta fase. Na madeira de cânfora, a presença de SiO_2 é menor (10,38% em cinzas) e a maior parte reage com CaO (53,77% em cinzas), o que explica a maior concentração de potássio gasoso liberado nesta biomassa comparada com a de casca de arroz [4].

Na tabela 3, tem-se a comparação em termos de percentuais em massa de voláteis, cinzas e carbono fixo no bagaço de cana-de-açúcar em relação às biomassas de madeira de cânfora e casca de arroz.

Tabela 3 – Análises imediatas de biomassas

Biomassa	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	79,29	4,55	16,14
Madeira de cânfora	87,93	0,89	11,18
Casca de arroz	69,12	16,2	14,69

Fontes: Bagaço de cana-de-açúcar [26]. Madeira de Cânfora e casca de arroz [4]

Na tabela 4, tem-se a comparação em termos de percentuais em massa de SiO_2 e CaO no bagaço de cana-de-açúcar em relação às biomassas de madeira de cânfora e casca de arroz.

Tabela 4 – Presença de óxidos em cinzas (% em massa)

Biomassa	SiO_2 (%)	CaO (%)	K_2O (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	60,96	5,97	9,02
Madeira de cânfora	10,38	53,77	7,99
Casca de arroz	96,36	0,88	1,8

Fontes: Bagaço de cana-de-açúcar [26]. Madeira de Cânfora e casca de arroz [4]

Não foi possível gerar neste trabalho análise temporal de temperatura e concentração de potássio como os realizados por [4] para madeira de cânfora e casca de arroz. Entretanto, comparativamente, o comportamento temporal da queima do bagaço de cana-de-açúcar nas fases de volatilização, combustão do

carvão e formação de cinzas, pode ser estimado por meio das seguintes considerações:

- a) A fase de volatilização do bagaço de cana-de-açúcar deve durar entre 14s (duração para a casca de arroz) e 19s (duração para a madeira de cânfora), tendo em vista que o percentual de voláteis do bagaço de cana-de-açúcar é intermediário em relação às duas outras biomassas. Estimamos a duração desta fase para o bagaço de cana-de-açúcar em 17s, considerando proporcional o tempo da fase em relação ao percentual de voláteis das biomassas. A temperatura máxima atingida nesta fase deve ser similar às das outras biomassas, na faixa de 1.700K (casca de arroz) a 1.800K (madeira de cânfora). Na tabela 1 de concentrações de potássio por faixa de temperaturas produzida neste estudo, há pico de 1ppm na faixa de temperaturas de 1.650K a 1.700K, indicando corresponder à fase de volatilização. Devido à reduzida quantidade de experimentos nesta faixa de temperaturas, valores esperados superiores para a concentração de potássio podem não ter sido observados neste trabalho, uma vez que há maior presença de K_2O nas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar do que nas cinzas da casca de arroz e há maior quantidade de voláteis no bagaço [4]. Sendo nestas características o bagaço mais próximo à madeira de cânfora, estimamos que a concentração máxima de potássio gasoso na fase de volatilização do bagaço se posicione entre 1,48ppm (casca de arroz) e 1,96ppm (madeira de cânfora).
- b) O menor percentual de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar em relação à casca de arroz, nos permite estimar que a fase de combustão do carvão é de duração maior [4]. Usando a mesma relação de causa e efeito, estima-se que a fase de combustão de carvão do bagaço de cana-de-açúcar tenha duração próxima, mas inferior ao da madeira de cânfora. Estimamos que a duração da fase de carvão para o bagaço de cana-de-açúcar seja de 163s, considerando proporcional a variação do tempo em função da variação dos percentuais de cinzas das biomassas.

Utilizando-se como referência o comportamento temporal da combustão da madeira de cânfora em que na fase de combustão do carvão as temperaturas variam entre 1.100K e 1.440K, estimamos pelas temperaturas apresentadas tabela 1, que para o bagaço de cana-de-açúcar a variação de temperatura nesta fase inicia em temperatura na faixa de 1.000K a 1.050K e encerra em temperatura na faixa de 1.500K a 1.550K, levando em consideração as médias, medianas e o quartil superior. Foram desconsideradas nesta análise as faixas de temperatura em que a quantidade de experimentos é igual ou inferior a três, devido à baixa representatividade. Para estimação do valor para o ponto máximo de concentração de potássio nesta fase da combustão, considerando o padrão da curva em que a concentração de potássio aumenta junto com a temperatura até atingir o máximo, consideramos os maiores valores de concentração dos quartis inferior e superior entre 1.000K e 1.550K. Portanto, estimamos que a concentração de potássio no ponto mais alto da curva na fase de combustão do carvão esteja no intervalo entre 0,205ppm e 1,240ppm.

- c) O potássio reage com SiO_2 formando silicatos insolúveis, reduzindo a concentração de potássio gasoso na fase de formação de cinzas [4]. Tendo em vista as diferenças percentuais de SiO_2 em massa de cinza das biomassas e considerando-as proporcionais a duração do tempo em que a concentração de potássio é maior que zero na fase de formação de cinzas, estimamos que para o bagaço de cana-de-açúcar a emissão de potássio gasoso durante 306s, iniciando na concentração máxima atingida na fase anterior e declinando até zero decorrido o tempo estimado. A maior presença de CaO no bagaço de cana-de-açúcar em relação à casca de arroz, que contribuiria para aumentar os 306s estimados, devido ao CaO reagir com SiO_2 em vez do potássio [4], não foi considerado nas estimações devido à dificuldade em correlacionar a taxa desta reação, mantendo-se, portanto, o tempo de 306s.

6 Conclusão

Os resultados obtidos nos experimentos conduzidos neste estudo sobre a combustão de bagaço de cana-de-açúcar e analisados comparativamente com resultados obtidos com outras biomassas disponíveis na literatura, conforme explanado no tópico discussão anteriormente neste texto, permitem estimar que a temperatura nas fases de volatilização, combustão do carvão e formação de cinzas variam na faixa de 1.000K a 1.700K e que a concentração de potássio gasoso liberado comporta-se e está compreendida entre as curvas inferior e superior apresentadas na figura 39, em que no eixo horizontal se tem o tempo em segundos e no vertical a concentração em ppm.

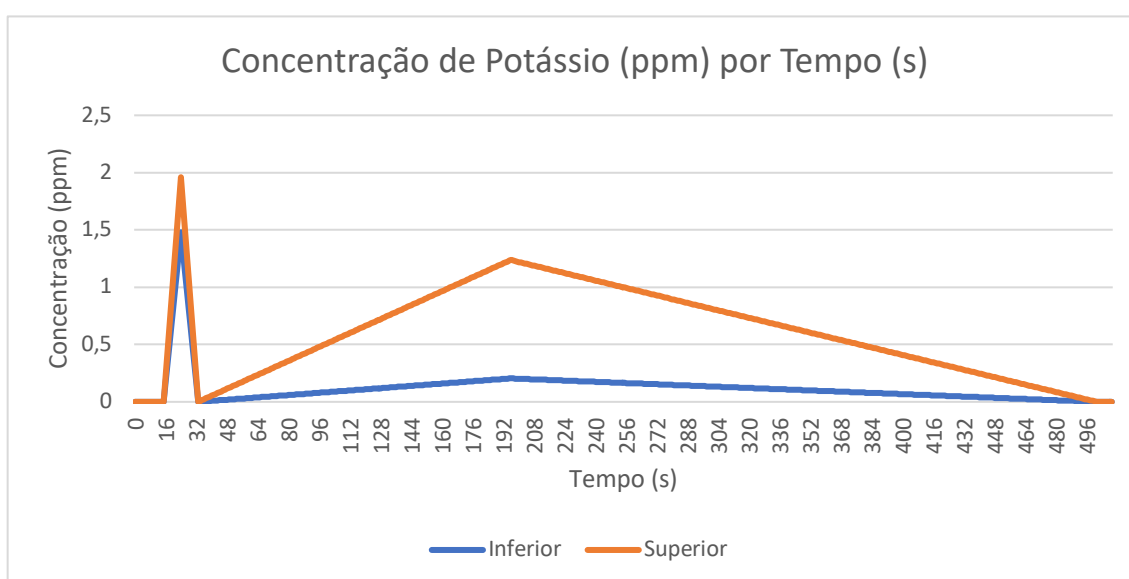


Figura 39 – Perfil da concentração de potássio – bagaço cana-de-açúcar

Na figura 39, distinguem-se as três fases da combustão: volatilização com duração de 17s e com pico de concentração ente 1,48ppm e 1,96ppm; combustão do carvão que inicia aos 33s e tem duração 163s, atingindo o segundo pico no encerramento desta fase com concentração entre 0,205ppm e 1,240ppm e pôr fim a fase de cinzas em que a concentração de potássio decai até zero em 306s. As taxas de crescimento e decaimento da concentração de potássio foram consideradas lineares devido a não ter sido possível a determinação do correto padrão.

Estima-se a concentração média ponderada considerando as variações nas concentrações de potássio durante as fases de combustão do bagaço de

cana-de-açúcar, calculada a partir das curvas apresentadas na figura 39, em um valor entre 0,126ppm e 0,631ppm.

A margem entre as curvas de limite inferior e superior apresentados na figura 39 e, conseqüentemente, na concentração média de potássio gasoso liberado na combustão do bagaço de cana-de-açúcar pode ser reduzida minimizando as oscilações nas medições dos espectros eletromagnéticos gerados em virtude do tipo de chama turbulenta produzida pelo processo de combustão utilizado. Novos trabalhos que modifiquem o processo de combustão e de acondicionamento do bagaço em péletes, visando produzir chamas laminares, em que os fluxos dos gases de combustão se dispõem em linhas paralelas seguindo os contornos da biomassa, possivelmente minimizarão as oscilações nos espectros eletromagnéticos, reduzindo as margens dos resultados obtidos neste estudo. Poderão contribuir também para o aprimoramento do formato da curva de concentração de potássio em função do tempo delineado neste trabalho, permitindo levantamento contínuo dos pontos da curva e das transições de fases da combustão, similarmente as disponíveis na literatura para outras biomassas, como a madeira de cânfora e casca de arroz usado comparativamente na discussão dos resultados deste estudo.

7 Referências

1. Ribeiro MCP, Nadal CP, da Rocha WF, Fragoso RMD, Lindino CA. Institutional and Legal Framework of the Brazilian Energy Market: Biomass as a Sustainable Alternative for Brazilian Agribusiness. Sustainability. 2020;12(4):10.
2. dos Santos PSB, Ramos RAV. Increased Energy Cogeneration In The Sugar-Energy Sector With The Use Of Sugarcane Straw, Electrification Of Drives, And High-Drainage Rollers In The Extraction. Engenharia Agricola. 2020;40(2):249-57.
3. Dayton D. A Summary of NOx Emissions Reduction from Biomass Cofiring. National Renewable Energy Laboratory. 2002; NREL/TP-510-32260.
4. He ZL, Lou C, Fu JT, Lim M. Experimental investigation on temporal release of potassium from biomass pellet combustion by flame emission spectroscopy. Fuel. 2019;253:1378-84.
5. Lou C, Tian Y. Online Detection Method Of Concentration In Boler Burning. United States Patent No.: US 9,651,48. 2017.
6. Barisic V, Mahanen J, Zabetta EC. Role of Sodium vs. Potassium on Agglomeration and Corrosion in CFB Boilers. 2016, Prague, Czech Republic. Impacts Of Fuel Quality On Power Production, the 26th international conference September 19-23, 2016, Prague, Czech Republic.
7. Bashir MS, Jensen PA, Frandsen F, Wedel S, Dam-Johansen K, Wadenback J, et al. Suspension-Firing of Biomass. Part 1: Full-Scale Measurements of Ash Deposit Build-up. Energy & Fuels. 2012;26(4):2317-30.
8. Silveira MAG, Vitusso L, Medina NH. Distribuição de Potássio em Cana-de-Açúcar. Brazilian Journal Of Radiation Sciences. 2015.
9. Almeida, HJ. Nutrição potássica em soqueira de cana-de-açúcar colhida sem queima [Tese Doutorado]. Campinas: Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista; 2013.
10. Ushima AH, Franca GP. Emissão de compostos clorados na combustão, gaseificação e pirólise de palha de cana-de-açúcar. Revista IPT. 2018; 2(8).
11. Salinas CT, Pu Y, Lou C, dos Santos DB. Experiments for combustion temperature measurements in a sugarcane bagasse large-scale boiler furnace. Applied Thermal Engineering. 2020;175:12.

12. Yan WJ, Lou C, Cheng Q, Zhao P, Zhang XY. In Situ Measurement of Alkali Metals in an MSW Incinerator Using a Spontaneous Emission Spectrum. *Applied Sciences-Basel*. 2017;7(3).
13. Muller B, Renz U. Development of a fast fiber-optic two-color pyrometer for the temperature measurement of surfaces with varying emissivities. *Review of Scientific Instruments*. 2001;72(8):3366-74.
14. Governo Federal do Brasil. Safra-Etanol 2019/2020. 2020 [acessado em 3 de março de 2021]. Disponível em:
<https://www.gov.br/pt-br/noticias/agricultura-e-pecuaria/2020/04/brasil-alcanca-a-maior-producao-de-etanol-da-historia>
15. dos Santos DB. Análise Térmica De Operações De Caldeira De Bagaço De Cana-De-Açúcar Baseado Em Dados De Monitoramento Real [Dissertação de Mestrado]. Santos: Universidade Santa Cecília; 2019.
16. Rendeiro G, Nogueira MFM, Brasil ACM, Cruz DOA, Guerra DRS, Macêdo NM, Ichihara JA. Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida - Soluções Energéticas para a Amazônia. Ministério de Minas e Energia do Brasil; 2008.
17. Ridenti MA, Amorim J, Pino AD. Termodinâmica das reações químicas aplicada à combustão e à física de plasmas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 2018;40(3):e3307. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2017-0300>
18. Rossow, RA. Blackbody temperature calculations from visible and near-ir spectra for gas-fired furnaces [Tese Doutorado]. Columbia: Faculty of the Graduate School University Of Missouri-Columbia; 2005.
19. ÇENGEL, Yunus A.; GHAJAR, Afshin J. Transferência de calor e massa. 4.ed. Porto Alegre, Brasil: AMGH; 2012.
20. Sun YP, Lou C, Zhou HC. A simple judgment method of gray property of flames based on spectral analysis and the two-color method for measurements of temperatures and emissivity. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011;33:735-41.
21. Sampaio RP. Estudo de caso dos possíveis efeitos deletérios causados pelo combustível derivado de resíduo (CDR) em caldeiras voltadas a produção de energia elétrica queimando principalmente bagaço de cana [Dissertação de Mestrado]. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo; 2014.
22. Chávez JGV. Modelagem de um Leito Fluidizado Borbulhante de Grande Escala para Combustão de Biomassa [Dissertação de Mestrado]. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas; 2017.

23. Agência Nacional de Energia Elétrica. Boletim de Informações Gerenciais - 1º trimestre de 2019. 2019 [acessado em 2 de novembro de 2020]. Disponível em:
<https://www.aneel.gov.br/documents/656877/14854008/Boletim+de+Informa%C3%A7%C3%B5es+Gerenciais+-+1%C2%BA+trimestre+de+2019/b860054f-79ec-6608-951a-fb2288701434?version=1.1>
24. KREITH, Frank; MANGLIK, Raj M.; BOHN, Mark S. Princípios de transferência de calor. 7.ed. São Paulo, Brasil: Cenpage Learning; 2014.
25. Soares M. Informações Técnicas: Critério de Chauvenet [acessado em 28 de setembro de 2019]. Disponível em:
<http://www.mspc.eng.br/tecdiv/med200.shtml>
26. Arantes DC. Bagaço de cana-de-açúcar: análise térmica e energética de biomassa [Dissertação de Mestrado]. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia; 2014.