



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E
MATERIAIS AVANÇADOS

Luciano Leite de Sousa

Investigação da correlação entre a composição química, insumos de queima e condições operacionais de caldeiras a biomassa na formação de cinzas vitrificadas em refratários

Blumenau
2023

Luciano Leite de Sousa

Investigação da correlação entre a composição química, insumos de queima e condições operacionais de caldeiras a biomassa na formação de cinzas vitrificadas em refratários

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Marcio Roberto da Rocha, Dr.
Coorientador: Prof. Elídio Angioletto, Dr.

Blumenau

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Sousa, Luciano Leite de
Investigação da correlação entre a composição química,
insumos de queima e condições operacionais de caldeiras a
biomassa na formação de cinzas vitrificadas em refratários
/ Luciano Leite de Sousa ; orientador, Márcio Roberto
Rocha, coorientador, Elídio Angioletto, 2023.
107 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em
Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau,
2023.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2.
Máquinas térmicas. 3. Refratários de Caldeiras. 4. Cinzas
de caldeiras. 5. Incrustações em paredes refratárias. I.
Roberto Rocha, Márcio. II. Angioletto, Elídio. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.
IV. Título.

Luciano Leite de Sousa

Investigação da correlação entre a composição química, insumos de queima e condições operacionais de caldeiras a biomassa na formação de cinzas vitrificadas em refratários

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 14 de fevereiro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - PPGMat

Prof. Leonardo Ulian Lopes, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - PPGNPMat

Prof. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior, Dr.
Universidade Federal de Campina Grande - PPGEM

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Marcio Roberto da Rocha, Dr.

Orientador

Prof. Elídio Angioletto, Dr.

Coorientador

Blumenau, 2023.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dr. Márcio Roberto Rocha, que me ajudou a desenvolver esse trabalho, auxiliando-me nas minhas dúvidas e colaborando com meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

Ao Professor Dr. Elídio Angioletto, pelo acolhimento e coorientação durante as análises laboratoriais na Unesc (Universidade do Extremo Sul Catarinense) e as inúmeras reuniões.

Ao Elcio Angioletto, pelo apoio na realização das atividades laboratoriais na Unesc e pelas contribuições no desenvolver das análises do experimento.

Ao João Marcelo, pelo apoio na realização das atividades laboratoriais na UFSC Blumenau, parceria e tolerância.

A todo corpo de professores do PPG em Nanociência, Processo e Materiais Avançados, pelo conhecimento, que sem o qual não teria ampliado o suficiente minha visão no campo de processos e de conhecimento científico.

A empresa SEPAC, pela estrutura e apoio no desenvolvimento deste projeto, em destaque ao Sr. César Pihurski e sua equipe por toda dedicação e auxílio.

A empresa Z-tech Refratários, pelo fornecimento dos materiais base para esse trabalho, orientações técnicas e auxílio na execução de ensaios, em destaque o Mestre Fernando Valenzuela.

A Biocal Burntech pela cessão de horas de trabalho, por todo apoio técnico para elaboração deste trabalho, e em especial ao grande amigo e colega de trabalho Marcos Aurélio Wipprich, pelo apoio técnico e encorajamento nos momentos mais difíceis.

A minha mãe Selma, minhas irmãs Fabrícia e Fabiana, e especialmente minha amada esposa Jamily por toda compreensão à ausência que proporcionei durante o tempo que precisei dedicar a elaboração deste trabalho.

A todos que de forma direta ou indireta, possibilitaram-me a conclusão deste, que foi um dos maiores desafios de minha vida.

As pessoas pensam na educação como algo que podem terminar.

(ISAAC ASIMOV)

RESUMO

A geração de energia térmica é atividade fundamental para a maior parte da indústria de produção, destacando-se os processos de secagem, aquecimento, geração de vapor ou outras utilidades particulares de cada segmento. Atualmente os equipamentos de geração de energia térmica estão gradativamente sendo remodelados com a finalidade de funcionarem com fontes de energia renovável. Nesse sentido, entre os principais equipamentos para geração térmica, se destacam as caldeiras a biomassa, pela sua flexibilidade na utilização de diferentes tipos de combustíveis e pelo baixo custo operacional. A busca por uma maior redução de custos de insumos aliado ao apelo ambiental motiva as indústrias a aproveitarem materiais alternativos como combustível, por exemplo, resíduos florestais advindos de processos de fabricação internos ou externos. Nas reações de combustão no interior da câmara da fornalha as paredes refratárias são as primeiras frentes de contato e, portanto, são bastante sensíveis às variações da composição destes combustíveis. Observa-se que quando são utilizadas algumas biomassas florestais específicas ocorre a formação de incrustações danosas nas paredes refratárias das fornalhas de caldeiras e queimadores, o que causa um aumento no custo de manutenção e redução da via útil dos equipamentos. Desta forma, este trabalho apresenta o estudo do processo de formação e a caracterização da composição destes depósitos em paredes refratárias. O desenvolvimento do projeto envolveu uma pesquisa bibliográfica, a análise dos insumos de biomassa utilizados e as condições operacionais de equipamentos que também apresentam tal formação de depósitos. Estes foram caracterizados por meio de análises termogravimétricas (DSC-TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX), além de análises macroestruturais. As análises físico-químicas indicaram um desequilíbrio na razão de óxidos de sílica (SiO_2) e óxidos de cálcio (CaO), além da presença de óxidos de potássio, que possui baixo ponto de fusão e aglutina-se aos particulados produzidos pela combustão formando incrustações. Com os ensaios experimentais foram identificados dois mecanismos de propagação das incrustações nos tijolos, difusão e capilaridade, as quais causam danos físicos as paredes refratárias. Como trabalhos futuros sugere-se investigar a aplicação de refratários com cromo em ambientes sujeitos a faixas de temperatura superiores aos 1050°C .

Palavras-chave: Cinzas; Combustão; Máquina térmica.

ABSTRACT

The generation of thermal energy is a fundamental activity for most of the production industry, highlighting the processes of drying, heating, steam generation or other particular utilities of each segment. Currently, thermal energy generation equipment is gradually being remodeled in order to work with renewable energy sources. In this sense, among the main equipment for thermal generation, biomass boilers stand out, due to their flexibility in the use of different types of fuels and low operating costs. The search for a greater reduction of input costs combined with the environmental appeal motivates industries to take advantage of alternative materials as fuel, for example, forest residues arising from internal or external manufacturing processes. In the combustion reactions inside the furnace chamber, the refractory walls are the first contact front and, therefore, are very sensitive to variations in the composition of these fuels. It is observed that when some specific forest biomasses are used, harmful encrustations form on the refractory walls of boiler furnaces and burners, which causes an increase in maintenance costs and a reduction in the useful life of the equipment. Thus, this work presents the study of the formation process and the characterization of the composition of these deposits in refractory walls. The development of the project involved a bibliographical research, the analysis of the biomass inputs used and the operational conditions of equipment that also present such formation of deposits. These were characterized by thermogravimetric analysis (DSC-TGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (FRX) and X-ray diffraction (DRX), in addition to macrostructural analyses. The physical-chemical analyzes indicated an imbalance in the ratio of silica oxides (SiO_2) and calcium oxides (CaO), in addition to the presence of potassium oxides, which have a low melting point and bind to the particles produced by combustion, forming incrustations. With the experimental tests, two mechanisms of propagation of incrustations in the bricks were identified, diffusion and capillarity, which cause physical damage to the refractory walls. As future works, it is suggested to investigate the application of refractories with chromium in environments subject to temperature ranges above 1050°C .

Keywords: Ash, Combustion, Heat Engine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquemático do fluxo de calor e fluido térmico em (a) aquecedores de fluido térmico, (b) caldeira flamotubular, (c) caldeira aquatubular e (d) caldeira mista.	21
Figura 2 – Fases da conversão da biomassa em combustível sobre grelha	25
Figura 3 – Ilustração da formação de partículas na combustão da biomassa	26
Figura 4 – Exemplos de incrustações nas paredes refratárias de fornalhas	31
Figura 5 – Matriz de causa de danos em paredes refratárias	32
Figura 6 – Comportamento da escoria no processo de degradação de superfícies refratárias.	35
Figura 7 -Organograma do projeto	40
Figura 8 –Ilustração tridimensional do aquecedor de fluido térmico Biocal BAFT.....	41
Figura 9 – Elementos da fornalha do aquecedor de fluido térmico FTB.	42
Figura 10 – Incrustação na parte inferior da parede da câmara reversa do aquecedor de fluido térmico BAFT	43
Figura 11 – Amostras de resíduos oriundos de parede refratária danificada.	44
Figura 12 – (a) cinza volante dos filtros muticiclones e (b) cinza de fundo da saída da extração de cinzas ao final da grelha.	44
Figura 13 – Vista da parede das portas de alimentação FTB com a presença de incrustados.....	47
Figura 14 – Vista da parede lateral FTB ilustrando a progressão da incrustação em direção ao fim da grelha.	48
Figura 15 – Parede refratária superior FTB.....	48
Figura 16 – Acúmulo de cinzas fundidas no canhão FTB	49
Figura 17 – Paredes internas do FTB com indicação de zonas degradadas	50
Figura 18 – Cinzas de (a) fundo e (b) volante coletadas em campo.	53
Figura 19 – Amostra de tijolos (a) ZTT 38; (b) ZTT 600 e (c) ZTT 380QL.....	53
Figura 20 – Espalhamento da cinza sobre a amostra de refratário para experimentação no forno mufla.	54
Figura 21 – Representação dos pontos de coleta e aferição da temperatura BAFT.	55
Figura 22 – Posicionamento dos termopares <i>in loco</i> no BAFT.....	56
Figura 23 – Localização do ponto de retirada das amostras para execução do MEV/EDS.	58
Figura 24 – Amostras selecionadas do equipamento FTB para análise MEV/EDS.	59

Figura 25 – Blocos ensaiados (a) cinza volantes a 900 °C, (b) cinzas de fundo a 900°C. (c) cinzas de fundo a 1100°C, (d) cinza de fundo a 1200 °C e (e) cinzas volantes a 1200°C	63
Figura 26 – Amostra experimentada de refratário destacando a penetração da incrustação superficial.....	64
Figura 27– heterogeneidade da biomassa utilizada como combustível coletada no pátio da usina do equipamento FTB.....	65
Figura 28 – Diagrama de equilíbrio de fases ternário $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO$	76
Figura 29 – Diagrama de equilíbrio de fases ternário $FeO' - SiO_2 - CaO$	77
Figura 30 – Diagrama de equilíbrio de fases ternário $MgO - SiO_2 - CaO$	78
Figura 31 Macrografias da seção transversal do refratário com 30% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT com ampliação de (A) 6,2x, (B) 10x, (C) 20x e (D) 50x.....	80
Figura 32 Macrografias da seção transversal do refratário com 44% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT com ampliação de (A) 6,2x, (B) 10x, (C) 20x e (D) 50x.....	80
Figura 33 Macrografias da seção transversal do refratário com 62% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT com ampliação de (A) 6,2x, (B) 10x, (C) 20x e (D) 50x.....	80
Figura 34 – Macrografias da seção transversal do refratário com 44% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT.	81
Figura 38 – Macrografias da seção transversal do refratário com 62% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT.	81
Figura 39 – Macrografias da seção transversal do refratário com 62% de Al_2O_3 e cinzas de volante BAFT.....	82
Figura 40 – Amostra (a) camada de incrustação.....	83
Figura 41 – Imagem MEV amostra (a) área (1) 40x.	83
Figura 42 – Imagem MEV amostra (a) área (1) 500x.....	84
Figura 43 – Imagem MEV amostra (a) área (2) 40x.	85
Figura 44 – Imagem MEV amostra (a) área (2) 500x.....	86
Figura 45 – Imagem MEV amostra (a) área (3) 40x.	86
Figura 46 – Amostra (d) região afetada do refratário corte paralelo à superfície	88
Figura 47 – Imagem MEV amostra (d) área (1) 40x.	88
Figura 48 – Imagem MEV amostra (d) área (2) 40x.....	90
Figura 49 – Imagem MEV amostra (d) área (3) 40x.....	90
Figura 50 – Amostra (e) região afetada do refratário corte perpendicular à superfície.	91

Figura 51 – Imagem MEV amostra (e) área (1) 80x	91
Figura 52 – Imagem MEV amostra (e) área (2) 40x	93
Figura 53 - imagem MEV matriz refratária amostra (d)	95
Figura 54 - imagem MEV matriz refratária amostra (e)	96
Figura 55 – Distribuição de tijolos na parede do canhão com variações nos teores de alumina e adição cromo.	97
Figura 56 – Amostras de refratários aplicados no teste de campo com variações nos teores de alumina e adição cromo.	98

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Temperatura Fornalha computador de controle BAFT.....	45
Gráfico 2 – Temperatura Fornalha <i>datalogger</i> /termopares, BAFT.....	46
Gráfico 3 – Análise termogravimétrica da amostra FTB – I.....	67
Gráfico 4 - Análise termogravimétrica da amostra combustível BAFT	67
Gráfico 5 - Análise termogravimétrica da amostra de cinzas de fundo BAFT.	69
Gráfico 6 - Curva TG/DTA para as cinzas volantes BAFT	70
Gráfico 7 - Curva TG/DTA para as cinzas de fundo BAFT	71
Gráfico 8- Análise termogravimétrica amostra FTB Vítreo 1	73
Gráfico 9 - Análise termogravimétrica amostra FTB Vítreo 2	73
Gráfico 10 – Análise termogravimétrica amostra FTB Porosa.....	74
Gráfico 11 - Espectro de resposta EDS amostra (a) área (1) Zona (1).	84
Gráfico 12 - Espectro de resposta EDS amostra (a) área (2) Zona (1).	85
Gráfico 13 - Espectro de resposta EDS amostra (a) área (3) Zona (1).	87
Gráfico 14 - Espectro de resposta EDS amostra (d) área (1) Zona (1).	89
Gráfico 15 - Espectro de resposta EDS amostra (d) área (1) Zona (2).	89
Gráfico 16 – Espectro de resposta EDS amostra (e) área (1) Zona (1)	92
Gráfico 17 - Espectro de resposta EDS amostra (e) área (1) Zona (2).	92
Gráfico 18 - Espectro de resposta EDS amostra (e) área (2) Zona (1).	93
Gráfico 19 - Espectro de resposta EDS amostra (e) área (2) Zona (2).	94
Gráfico 20 - Espectro de resposta EDS amostra (e) área (2) Zona (3).	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da biomassa lignocelulósica de diferentes fontes.	23
Tabela 2 – Composição química elementar de biocombustíveis industriais.	24
Tabela 3 – Composição química das cinzas para diferentes tipos de madeira	27
Tabela 4 – Classificação dos índices de deposição	38
Tabela 5 – Relação das mudanças da composição mineral das cinzas com o aumento da temperatura.	39
Tabela 6 - Ficha técnica dos aquecedores de fluido térmico BAFT e FTB.....	41
Tabela 7 – Áreas, volumes e velocidades FTB	42
Tabela 8 – Variáveis do Experimento.....	51
Tabela 9 – Planejamento experimental das amostras com material refratário e cinzas expostas em diferentes temperaturas e tipos de cinzas.....	52
Tabela 10 – Especificação dos refratários comerciais	53
Tabela 11 – Mapa de análises realizadas	57
Tabela 12 – Sequência de amostras, tipo de refratário, tipo de cinza e temperatura para execução do experimento laboratorial.....	61
Tabela 13 – Análise química das amostras de biomassa utilizadas no equipamento FTB e BAFT, via FR-X.	66
Tabela 14 – Composição amostras cinzas volantes e cinza de fundo dos equipamentos FTB e BAFT.	68
Tabela 15 – Dados do ensaio DTA para as Cinzas Volantes e Cinzas de fundo do equipamento BAFT.	70
Tabela 16 – Composição química das incrustações dos equipamentos BAFT e FTB via FRX.....	72
Tabela 17– Parâmetros analíticos das cinzas das amostras de combustível	79
Tabela 18– Parâmetros analíticos das amostras de cinzas	79
Tabela 19 – Composição elementar amostra (e) área (2) Zona (1), zona (2) e zona (3).	94

SUMÁRIO

1	Introdução	16
1.1	Objetivos	18
1.1.1	Objetivo geral	18
1.1.2	Objetivos específicos	18
2	Fundamentação	19
2.1	Geradores de calor	19
2.2	Biocombustíveis	21
2.2.1	Bomposição química	23
2.2.2	Bombustão da biomassa	24
2.3	Formação das cinzas	26
2.3.1	Análise físico-química imediata	28
2.4	Materiais refratários utilizados em caldeiras	29
2.4.1	Definições	29
2.4.2	Falhas em refratários	31
2.4.3	Transformação dissolutiva de refratários	33
2.5	Índice de incrustação	36
3	Materiais e métodos	40
3.1	Materiais e dados	43
3.1.1	Cenário do equipamento baft	43
3.1.2	Cenário do equipamento ftb	47
3.1.3	Informações adicionais relevantes	50
3.2	Procedimento experimental	51
3.2.1	Aferição de temperatura <i>in loco</i>	54
3.2.2	Coleta material de diferentes pontos	55
3.3	Análises químicas e ópticas	57
3.3.1	Procedimento do mev/eds	58
3.3.2	Procedimento da microscopia ótica	60
3.4	Modelagem analítica	61
4	Resultados e discussões	62
4.1	Experimento em escala laboratorial	62
4.2	Análises químicas e físicas	65

4.2.1	Combustíveis	65
4.2.2	Cinzas	68
4.2.3	Incrustações.....	71
4.2.4	Comparativo dos resultados	74
4.3	Parametrização analítica.....	78
4.4	Análises dos depósitos sobre as amostras de refratário.....	80
4.5	MEV/EDS.....	82
4.5.1	Amostra (a)	82
4.5.2	Amostra (d)	87
4.5.3	Amostra (e)	91
4.5.4	Considerações gerais	95
4.6	Teste em campo	96
5	Conclusão	100
6	Sugestão para trabalhos futuros	101
	REFERÊNCIAS.....	102

1 INTRODUÇÃO

Desde a primeira revolução industrial a utilização de energia proveniente de equipamentos de geração térmica têm sido fator fundamental para viabilização de processos de larga escala. As indústrias alimentícias, têxtil, madeireira e papel e celulose têm na base de seu processo etapas de secagem, pasteurização e esterilização que utilizam vapor ou fluido térmico oriundo de caldeiras ou queimadores industriais.

Os primeiros conceitos de caldeiras industriais funcionais iniciaram no final do século XIX, com o projeto das caldeiras aquatubulares Babcock & Wilcox, que atualmente são as mais utilizadas para geração de energia elétrica (ROBERTS *et al*, 2017, p.23). Para a geração de vapor para processo o mais comum são equipamentos menores, caldeiras flamotubulares ou mistas, que geram vapor abaixo da temperatura supercrítica. Para aquecimento há os aquecedores de fluidos térmicos, que não possuem regiões sob pressão e o processo de transferência térmica ocorre no geral por um óleo que não deve mudar de fase (SANTOS, 2011, p.9).

Um dos pontos relevantes na operação de caldeiras é a eficiência, a qual deve ser mantida constante e, até aumentada, de forma a reduzir os custos de geração de energia. Neste sentido, além da utilização de derivados de petróleo, também podem ser utilizados outros insumos oriundos da biomassa. Entretanto, a demanda crescente pela utilização de combustíveis de baixo custo, induz as empresas a buscarem alternativas que englobam biomassa de origem secundária, seja de rejeitos de processo industrial e ou agrônômico.

Os combustíveis de origem biológica são dos mais abundantes, por serem renováveis e pelo baixo impacto ambiental gerado. Sua diversificação, ampliação e aplicação geram uma redução de gases do efeito estufa, principalmente o de gás carbônico (FERREIRA, 2015, p.19; HENNE, 2018, p.23). A biomassa é a quarta fonte de energia do mundo, representando aproximadamente 14% do consumo mundial de energia final. Este biocombustível tem uma participação maior do que a do carvão mineral (12%) e comparável à do gás (15%) e da eletricidade (14%). A biomassa é a principal fonte de energia para muitos países em desenvolvimento e a maior parte não comercial (DEMIRBAS, 2005 *apud* HENNE, 2018, p.29).

A utilização de combustíveis de baixo custo e de alta disponibilidade tem levado a ocorrência de problemas nos equipamentos, entre eles os eventos de

depósitos, originados pela queima destes insumos sobre as paredes refratárias. Esses depósitos acabam gerando inconvenientes com o aumento ou a redução da espessura das paredes refratárias, as quais vão perdendo sua estabilidade estrutural, e conseqüente conduz ao colapso de partes ou regiões. Estes danos podem gerar fuga térmica, falhas nas paredes e isolamento do equipamento, o que implica em um alto risco humano, custo de manutenção e perda de eficiência do equipamento.

Nesse sentido, estudos que analisem as características de formação destes depósitos sobre as superfícies dos refratários, são de vital importância para o aumento da eficiência térmica, segurança e redução das dificuldades e custos de manutenção.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos, iniciando por uma breve introdução sobre o tema, seguida pela fundamentação teórica, em que são apresentados os conceitos base processo de geração de energia por biomassa e fatores envolvidos sobre o problema foco deste trabalho. No capítulo três, Materiais e Métodos, tem-se a caracterização dos equipamentos/sistemas referência utilizado para o estudo, metodologia de coleta de dados e ensaios realizados. No quarto capítulo aborda-se os resultados obtidos, por análise e discursão sobre os dados, coletados e pôr fim às considerações finais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar o processo de deposição e formação de camadas vitrificadas sobre paredes refratárias de caldeiras que utilizam biomassa florestal como combustível.

1.1.2 Objetivos Específicos

- i. Estudar as características físico-químicas e de formação dos depósitos formados em caldeira que utiliza biomassa florestal como combustível;
- ii. Investigar a influência da composição da biomassa sobre os depósitos formados sobre as paredes refratárias;
- iii. Examinar o efeito da variação de temperatura e concentração dos subprodutos gerados na queima da biomassa na formação dos depósitos em superfícies refratárias;
- iv. Correlacionar as condições de processo de uma caldeira industrial com os resultados obtidos em laboratório, de modo a contribuir com entendimento do fenômeno e fomentar ações que minimizem a formação de depósitos.

2 FUNDAMENTAÇÃO

Neste capítulo são abordados conceitos básicos sobre os tipos de equipamentos trocadores de calor, biocombustíveis, cinzas e refratários. Apresentando a base de apoio teórico, de modo a auxiliar no entendimento do trabalho.

2.1 GERADORES DE CALOR

A demanda industrial por energia térmica é bastante diversificada, vapor, gás quente e fluido aquecido são exemplos comuns destas demandas. Para o fornecimento de energia térmica, tradicionalmente utiliza-se de caldeiras, queimadores geradores de gás quente e aquecedores de fluido térmico. Estes equipamentos apresentam variações em sua forma construtiva que dependem da capacidade de geração, geometria ótima, fluxo de transformação térmico, tipo de combustível entre outros.

Uma caldeira é, basicamente, um trocador de calor que produz vapor de água sob pressões superiores a atmosférica, a partir da energia térmica obtida da queima de um combustível e de um elemento comburente (ar). Esta é constituída por diversos equipamentos integrados e associados para possibilitar o alcance do maior rendimento térmico possível (BRASIL, 2014).

No caso dos sistemas de caldeiras à biomassa, estas são compostas genericamente por alimentação de combustível; alimentação de água; da câmara de combustão (fornalha); do tambor de vapor; do economizador; do super-aquecedor; do sistema de filtragem dos gases e; da chaminé.

No Brasil para regulamentação de caldeiras à vapor e equipamentos destinados a acumular e produzir vapor sob pressão, seguem as diretrizes definidas pela norma regulamentadora NR-13, que independe da fonte energética (SAMPAIO, 2014. p.9). Os aquecedores e reatores se encaixam na categoria de vasos de pressão, também contemplados pela NR-13 (BRASIL, 2014).

No projeto de caldeiras, a pressão é uma variável que rege diversos parâmetros do equipamento, como as espessuras das chapas, tipos de válvulas e tolerâncias. De uma forma geral, a legislação brasileira classifica as caldeiras em três categorias.

- **Caldeiras da categoria A** são aquelas cuja pressão de operação é igual ou superior a 1960 kPa (19,98 kgf/cm²);
- **Caldeiras da categoria C** são aquelas cuja pressão de operação é igual ou inferior a 588 kPa (5,99 kgf/cm²) e o volume interno é igual ou inferior a 100 (cem) litros; e
- **Caldeiras da categoria B** são todas as caldeiras que não se enquadram nas categorias anteriores.

Os principais equipamentos que utilizam biomassa com fonte energética ainda podem ser divididos segundo suas características construtivas, os principais tipos são os aquecedores de fluido térmico, caldeiras flamotubulares, aquatubulares e mistas.

Os aquecedores de fluido térmico, diferente das caldeiras, não provocam mudança de fase no fluido de trabalho, excluindo assim o risco de explosão. Entretanto, o fluido aquecido pode entrar em chamas caso entre em contato com elemento comburente (SANTOS, 2011). Estes aquecedores elevam a temperatura do fluido de modo a mantê-lo em temperatura compatível com a sua aplicação final. (SANTOS, 2011). Os aquecedores de fluido são compostos por fornalha similar a das caldeiras, com a diferença de não possuírem paredes de água e após a fornalha, serpentinas, por onde passa o fluido a ser aquecido (Fig. 1a).

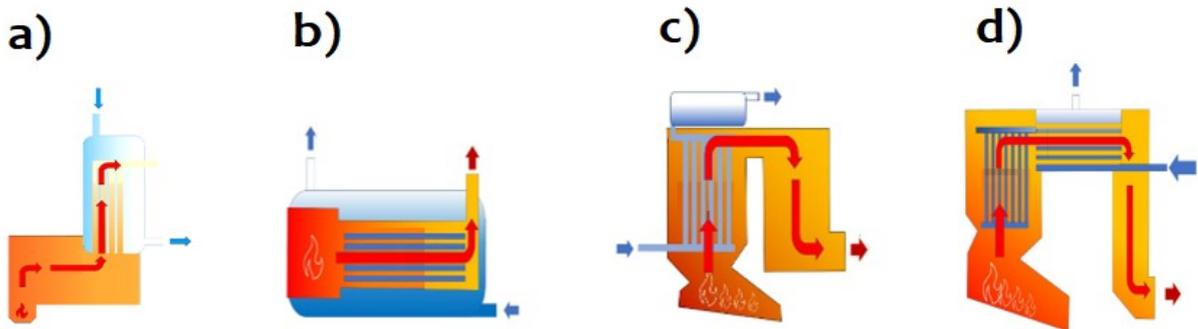
As caldeiras flamotubulares, também conhecidas como “tubos de fogo” ou “pirotubulares”, tem os gases quentes da combustão da fornalha passando pelo interior de tubos que estão imersos em um tambor de água (Fig. 1b). Por possuírem uma construção simples, são equipamentos relativamente comuns, principalmente quando se considera caldeiras de pequeno porte, com baixas vazões ($<10T_{\text{vapor}}$) e baixas pressões ($<10\text{bar}$) (BAGGIO, 2018. p.27). As caldeiras flamotubulares ainda podem ser subdivididas em caldeiras verticais, caldeiras horizontais, caldeiras *cornovagli*, caldeiras multitubulares, caldeiras *lancashire*, caldeiras locomotivas e locomóveis e, caldeiras escocesas.

As caldeiras aquatubulares, diferentemente das caldeiras flamotubulares, são caracterizadas pela circulação dos gases de combustão fora dos tubos (Fig. 1c). Nesta a água nas paredes tubulares internas é aquecida e canalizada para o tambor de vapor superior. Esta configuração permite as caldeiras aquatubulares suportar níveis de pressão mais elevadas que a flamotubular e com maior potencial de geração de vapor (BAGGIO, 2018, p.30). As caldeiras aquatubulares ainda podem ser

subdivididas em caldeiras de tubos retos; caldeiras de tubos curvados; caldeiras com circulação natural e; caldeiras com circulação forçada.

As caldeiras mistas são uma solução híbrida, que une características das flamotubulares e das aquatubulares. Estas, assim como as aquatubulares, são compostas por paredes revestidas de tubos, onde percorre a água a ser aquecida, em combinação com um tambor de vapor similar a uma flamotubular, onde os gases que ainda possuem energia térmica passam antes do sistema de filtragem (Fig. 1d). As caldeiras mistas possibilitam a utilização de combustível sólido (biomassa) de alta umidade em caldeiras de pequena capacidade, pela facilitação da queima pelo sistema de grelha móvel, a qual controla a velocidade do combustível e o tempo de permanência deste nas diferentes zonas de queima. (BAGGIO, 2018, p.30).

Figura 1 – Esquemático do fluxo de calor e fluido térmico em (a) aquecedores de fluido térmico, (b) caldeira flamotubular, (c) caldeira aquatubular e (d) caldeira mista.



Fonte: elaborado pelo autor

Caldeiras e aquecedores de fluido térmico, que operam utilizando biomassa como combustível, possuem variações significativas em sua geométrica e arranjo de fluxo térmico. Mas dispõem de elementos básicos em comum, como a fornalha, fluido térmico, sistema de tratamentos dos gases de combustão, assim como o ciclo de combustão da biomassa. Devido a estas similaridades, existem problemas comuns entre estes equipamentos, em especial aos aspectos relacionados as fornalhas e reações internas de combustão.

2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

Biomassa é todo material orgânico, não fóssil, que tenha conteúdo de energia química no seu interior, o que inclui todas as vegetações aquáticas ou terrestres, árvores, lixo orgânico, resíduos de agricultura, esterco de animais e outros tipos de

restos industriais. Indica-se também que a biomassa de madeira inclui todo o material da árvore, ou seja, tronco, ramos, folhas, casca e raízes (BNDS, 2011, p.266).

Medeiros (2016) caracteriza a biomassa como fonte renovável de energia por estar disposta de modo inesgotável na natureza, por ter a possibilidade de se recompor em pouco tempo, em detrimento das não renováveis como o petróleo, o carvão e o gás natural. Farra (2004) aponta que no uso da biomassa, o carbono emitido na queima é capturado novamente pelas plantas em crescimento, sendo um processo com ausência de enxofre que é um elemento de alto impacto ao meio ambiente.

No sentido de geração de biomassa legal, as florestas de eucalipto se destacam com 71,8%, as quais servem de insumo para indústria da celulose e papel, seguida por pinus com 20,5% e de outras espécies. Os estados de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso se destacam na produção de eucaliptos, enquanto Santa Catarina e Paraná na produção de pinus. Como exemplo, estima-se que a indústria de celulose e papel em florestas plantadas tenham um estoque de 578 milhões de toneladas de CO₂eq (MEDEIROS, 2016, p.34).

Para o beneficiamento da madeira florestal, no sentido de torná-lo biocombustível de alta qualidade, são necessários processos de tratamento que em suas várias etapas favorece a geração de rejeitos como folhas, cascas, que por não poderem ser aproveitados, ou diminuam o rendimento do material, trazem problemas de logística de transporte para destinação final adequada, evidenciado pelo seu alto volume. (FARRA, 2004, p.7)

A biomassa residual de fábricas de celulose e papel pode ser um recurso energético potencial de baixo custo para aproveitamento energético e, ao mesmo tempo, contribuir para redução do impacto ambiental, uma vez que evita-se a destinação de resíduos celulósicos para aterros industriais. Por utilizar madeira de florestas plantadas, as fábricas de celulose e papel geram resíduos florestais, tanto na floresta, durante o processo de desbaste e colheita das árvores, quanto na indústria, durante o processo de descascamento das toras de madeira. (FERREIRA, 2015, p.8)

Quando tratamos a madeira em termos químicos, esta é composta por uma rede interligada de celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de extrativos e materiais inorgânicos, estruturada em um biopolímero tridimensional. É de conhecimento geral que a mesma varia em função da localização geográfica, espécie e parte da planta, então é de fundamental importância para a compreensão do comportamento da biomassa em combustão (MACEDO, 2012, p.15).

2.2.1 Composição química

A biomassa possui celulose, hemicelulose e lignina em sua composição química estrutural. Na biomassa florestal, em frente das diferentes fontes e características biológicas da vegetação de origem, estas podem sofrer significativas variações de composição, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química da biomassa lignocelulósica de diferentes fontes.

Biomassa Lignocelulósica	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
Gimnospermas	24,40	45,80	28,00	1,70
Angiospermas	31,30	45,30	21,70	2,70
Material Residual	29,20	50,60	24,70	4,50
Madeira Coníferas	21,20	50,80	27,50	0,50
Madeira Fagáceas	31,80	45,80	21,90	0,40
Biomassa	20-40	40-60	10-25	NA

Fonte: Adaptado de Henne [2018. p.33].

Com os dados da composição química dos combustíveis a base de biomassa é possível identificar o quanto o combustível é agressivo para o meio ambiente, para os materiais utilizados nos equipamentos e qual a energia disponível. A composição química, assim como estrutural, é inerente e dependente da origem e tipo do combustível. Nesse aspecto, indicações quantitativas de N, S e Cl regem o potencial de contaminação do ar, para além dos limites mínimos exigidos pela legislação ambiental, ao mesmo tempo que o C, H e O as estimativas do poder calorífico do combustível. (SAITUR *et al*, 2011 *apud* HENNE, 2018). Na Tabela 2 são apresentadas as composições químicas de alguns biocombustíveis industriais.

Henne (2018) para ilustrar e delinear as variações características dos tipos biomassa utilizadas como combustível elaborou a Tabela 2, onde apresenta a composição química elementar para diferentes fontes de biomassa comuns na produção de energia térmica na industrial.

Tabela 2 – Composição química elementar de biocombustíveis industriais.

Combustível	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)
Galhos de Poda de Pinus	51,90	6,30	41,30	0,50	0,01	-
Cavaco <i>Pinus</i>	49,66	5,67	38,07	0,51	0,076	0,06
Cavaco Biomassa	49,59	5,79	28,87	2,43	0,74	0,09
Carvão Mineral	71,00	4,85	1,53	0,60	10,66	0,01
Carvão Vegetal	81,60	3,29	14,89	0,18	0,04	-

Fonte: Adaptado de Henne [2018. p.33]

Macedo (2012) elenca três subdivisões da madeira: a celulose que é a parte mais substancial, sendo um polissacarídeo de alto peso molecular composto por monômeros de glucose ($C_6H_{12}O_2$), que são moléculas completamente lineares; a hemicelulose que diferente da celulose é composta por cadeiras moleculares muito curtas e bastante ramificadas, que compõe entre 20 e 30% da base seca da madeira, as plantas folhosas apresentam um teor maior de hemicelulose; a homocelulose é a combinação de celulose com hemicelulose.

2.2.2 Combustão da Biomassa

A combustão é a reação química que produz luz e calor, alterando e convertendo termicamente o combustível. O processo de decomposição térmica da biomassa é dividido em pirólise, combustão e gaseificação. Para Medeiros (2016, p.25) a composição química da biomassa é um dos principais fatores que influenciam na determinação da aplicabilidade como combustível.

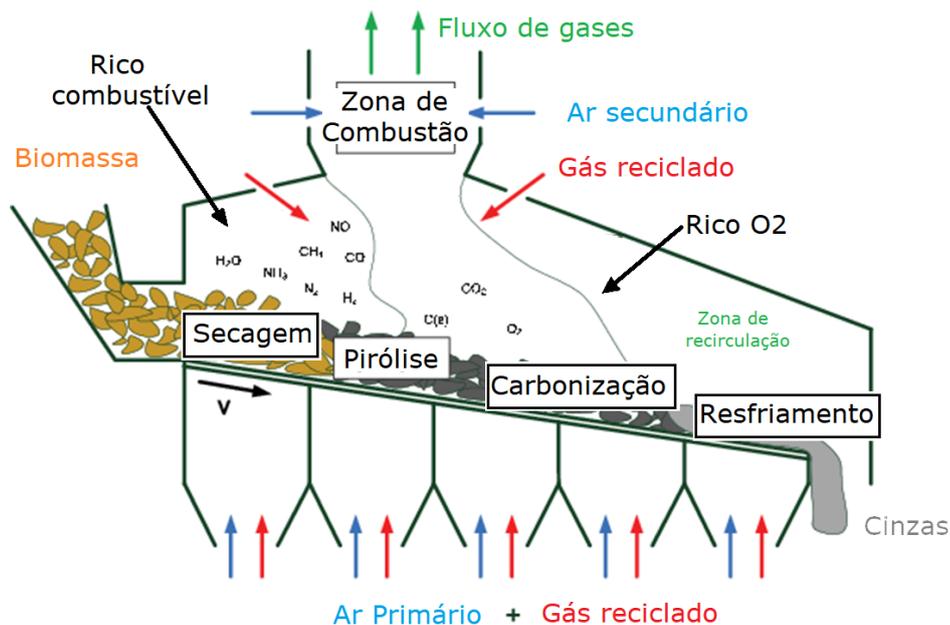
Para a análise do processo de combustão em máquinas térmicas, Henne (2018, p.32) e Ferreira (2015, p.43) indicam como principais fatores os seguintes pontos:

- Análise da composição química estrutural das cinzas e do combustível;
- Análise elementar orgânica e inorgânica, composição química imediata das cinzas e do combustível;
- Análises das cinzas do combustível, tanto em temperaturas baixas como em altas temperaturas;
- Poder calorífico da biomassa escolhida.

Nas caldeiras que utilizam a tecnologia de grelhas, as faixas de reação são bem definidas. A Figura 2 elucida o processo e a sequência de reações que correm dentro da fornalha. Kozek e Paces (2015) destacam inicialmente o caminho sob a grelha realizado pela biomassa, que passa pelas etapas de secagem, perda da humidade; pirólise, reações de gaseificação; carbonização, degradação térmica; e resfriamento. O segundo destaque para as quatro regiões internas da câmara da fornalha:

- i. Zona rica em NH_3 , N_2 , H_2 , NO , CO e H_2 ;
- ii. Zona rica em CO , CO_2 e O_2 ;
- iii. Zona de recirculação rica em O_2 ;
- iv. Zona de combustão (ar secundário)

Figura 2 – Fases da conversão da biomassa em combustível sobre grelha

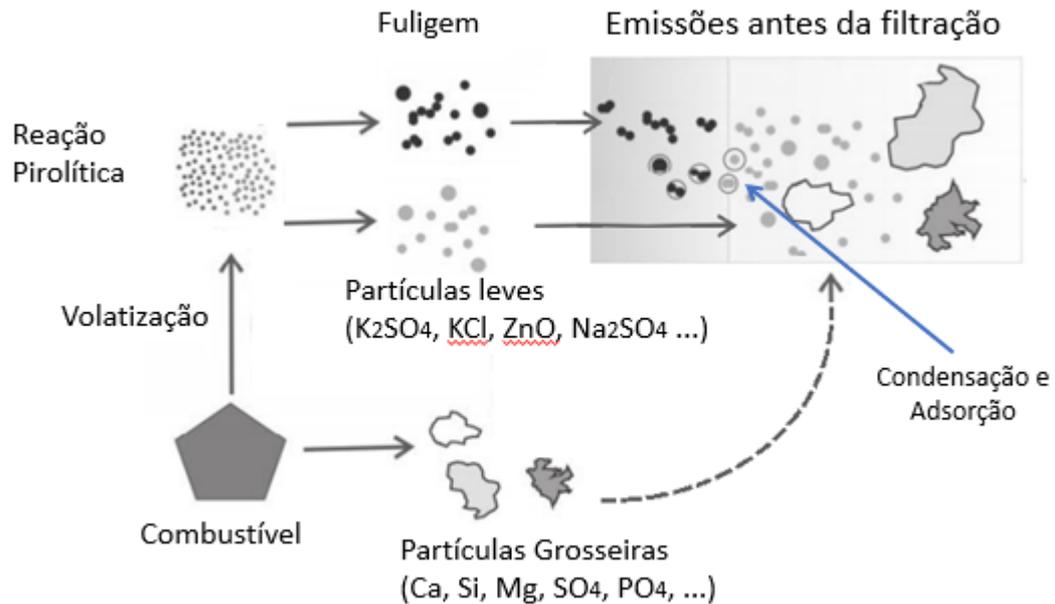


Fonte: adaptado de Kozek e Paces [2015]

Grelhas móveis reciprocantes, controlam a velocidade do combustível, o que somando ao controle das entradas de ar permitem a otimização das faixas de reação dentro da fornalha.

Fagerstron (2015) ilustra sequência de formação do particulado gerado no processo de combustão (Fig.3), complementando a representação esquemática apresentada por Kozek e Paces (2015).

Figura 3 – Ilustração da formação de partículas na combustão da biomassa



Fonte: adaptado de Fagerstron [2015, p.15].

2.3 FORMAÇÃO DAS CINZAS

A biomassa possui em sua composição substâncias inorgânicas distribuídas uniformemente em sua massa em forma granular. A quantidade e composição dessa cinza dependem diretamente da parte da planta, solo de origem, fertilizantes e condições climáticas. Os teores de fósforo, cloro, sódio e potássio, são fortemente influenciados por estas condições (SAIDUR *et al.*, 2011).

Deboni (2017) em sua pesquisa analisou o histórico de 10 anos de biomassa florestal utilizada como combustível em uma caldeira de cogeração, nos aspectos de umidade, poder calorífico, origem e teor de cinzas. Cascas, cavaco florestal, cavaco, maravalha, serragem e *blend*, foram registrados no intervalo estudado, assim como variações consideráveis nos quantitativos estudados.

A qualificação preliminar das cinzas por sua composição pode pelos teores de SiO₂ e CaO, e mais detalhadamente com a consideração dos óxidos de Mg, Al, K e P. Cinzas de plantas com longos períodos reprodutivos, tem uma composição mineral muito diferente do que as plantas que são colhidas várias vezes por ano. É comum nessas que proporcionam múltiplas colheitas anuais a presença de grandes quantidades de óxidos de baixo ponto de fusão, particularmente o K e P, assim como

níveis baixos de metais pesados (HENNE, 2018, p.32). Na Tabela 3 são apresentadas as composições químicas para diferentes tipos de madeira utilizadas em caldeiras.

Tabela 3 – Composição química das cinzas para diferentes tipos de madeira

Combustível	Cavacos Pinus¹ %	Cavacos Pinus² %	Mistura biomassa%	Pellets Madeira%	Casca Coníferas%	Resíduo Florestal%
Cl	0,6	0,06	0,09	NA	-	-
SiO₂	45,8	67,8	34,6	4,3	4,8	11,6
Al₂O₃	4,6	7,0	11,3	1,3	2,8	2,0
Fe₂O₃	2,9	5,4	10,4	1,5	1,5	1,8
Mn	-	-	-	5,9	-	-
Mn₃O₄	-	0,3	0,2	-	-	-
MgO	3,6	2,4	2,3	8,5	5,2	4,8
CaO	25,7	7,9	13,1	55,9	45,0	40,0
Na₂O	0,6	1,2	1,2	0,6	0,9	0,6
K₂O	8,2	4,5	3,1	16,8	8,0	9,2
TiO₂	0,3	0,6	0,95	0,1	-	-
P₂O₅	3,4	1,6	18,0	3,9	4,2	4,4
SO₃	4,2	1,2	4,6	1,3	-	-
Outros	-	-	-	-	27,6	25,6

Fonte: Henne, [2018, p.33]

O cavaco de pinos¹ citado por Henne (2008) é oriundo de Nunes *et al.* (2016) e o cavaco de pinos² é proveniente do trabalho realizado por Masía *et al.* (2007). Apesar de possuírem o mesmo tipo de madeira como fonte, possuem significativas diferenças em sua composição, reforçando a variabilidade identificada nos estudos realizados, Deboni (2017). Então, para este trabalho consideramos biomassa florestal como material genérico de composição diversa.

Ordinariamente as cinzas das caldeiras são divididas em dois grupos, o primeiro, encontrado imediatamente abaixo e no final das grelhas, são particulados grosseiros resultantes do processo de queima de teor característico mineral (Ca, Si, Mg, S e P). O segundo grupo, chamadas de cinzas volantes, são partículas finas que ficam depositadas nos sistemas de filtragem dos gases, e são carregadas pelo fluxo de gases que além das partículas minerais possuem em sua composição vapores inorgânicos condensados (KOH, KCl, Zn, NaOH ...) (FAGERSTRON, 2015).

A quantidade de cinzas das grelhas e a quantidade volatizada, estão relacionadas a volatilidade intrínseca do biocombustível e as incrustações e escorrimentos estão relacionados com o ponto de fusão das cinzas. (HENNE, 2018, p.35). A análise do ponto de fusão das cinzas fornece informações necessárias para a compreensão do comportamento de deposições e incrustações no interior das caldeiras, no sentido da propensão formação de depósitos de escórias ou cinzas de vitrificação, seja nas grelhas ou nas superfícies das paredes das caldeiras (NUNES *et al.*, 2016).

A identificação dos mecanismos de formação dos compostos minerais em função da caracterização do ponto de fusão das cinzas da biomassa, é de suma relevância para prever e prevenir incrustações nas paredes e sistemas internos dos equipamentos de queima. A deposição/fusão das cinzas geram problemas de baixa transferência térmica, redução do espaço da câmara de combustão e rupturas do refratário.

Quanto à biomassa ainda, Medeiros (2016, p.30), sugere também a análise imediata para a determinação de teores de carbono fixo, matérias voláteis, cinzas e umidade; do poder calorífico (PCI/PCS).

Henne (2018, p.24) aponta mais especificamente que as cinzas devem ser analisadas quanto a presença e teores de C, O, H, S, N, Si, Al, Fe, Ca, S, Mg, K, Ti, Na, P, Mn, Cl.

2.3.1 Análise Físico-Química Imediata

A análise imediata é realizada na biomassa base seca e divide-se em quatro ensaios, relacionados ao percentual de massa: umidade, de material volátil, de carbono fixo e de cinzas. A umidade é fator importante, pois a qualidade da queima e potencial energético presente no combustível está ligado a quantidade de água, já os voláteis fazem parte do material gaseificado, esses podem ser não-combustíveis e combustíveis, sendo fator importante para determinação do potencial de queima. O teor de cinzas provém do material inorgânico resultante, após a combustão, quanto menor esse teor menor o risco de incrustações no equipamento. O carbono fixo é o carbono presente no particulado após a liberação dos voláteis, sendo parâmetro para determinar taxa de velocidade de queima e rendimento da biomassa. (MEDEIROS, 2016, p.31)

2.4 MATERIAIS REFRAATÓRIOS UTILIZADOS EM CALDEIRAS

2.4.1 Definições

As caldeiras utilizam materiais cerâmicos refratários como blindagem térmica no interior da fornalha, onde ocorrem as maiores temperaturas, por estarem nas zonas das reações de combustão. Os gases oriundos do processo de combustão de biomassa, que arrastam cinzas e outros compostos, interagem com as suas superfícies. Sendo assim, é importante a compreensão da composição básica destes materiais, como também, as formas possíveis de sua interação com os produtos de queima.

Os materiais refratários podem ser classificados como um tipo específico de material cerâmico, sólido não metálico, formados por substâncias inorgânicas. A principal característica dos materiais refratários é sua capacidade de suportar altas temperaturas normalmente acima dos 1200 °C, permanecendo com suas propriedades físico-químicas inalteradas. Outras características como resistência a solicitações mecânicas, elétricas, ataques químicos, choque térmico e estabilidade dimensional são essenciais para aplicações nas máquinas térmicas industriais (VICTORIA, 2020, p.1; NOVO, 2012, p.5).

Os materiais refratários são classificados levando-se em consideração diversos fatores como a natureza composicional, nível de porosidade, forma e aplicação (VICTORIA, 2020). No mercado de venda de refratários esses usualmente são denominados apenas pela natureza composicional, sendo identificados como: refratários silicosos, sílico-aluminosos, de alta alumina, magnesianos, cromíticos-magnesianos, cromíticos, grafitosos, de zircônia-magnésia e, de carbetos de silício (ABCERAM, 2021).

Tijolos refratários de alumina (Al_2O_3 entre 50% e 75% em peso) são produzidos a partir do processo de calcinação e pelo seu maior grau de pureza, o “chamote” pode ter pontos de fusão superiores aos de 1500°C. (VICTORIA, 2020, p.14).

Os tipos de tijolos refratários para a aplicação em caldeira à biomassa tem sua principal variável a quantidade de alumina, para aplicações especiais também é usual a utilização de tijolos com percentuais de cromo ou zircônia. A avaliação de possíveis mudanças de comportamento das incrustações nos tipos mais comercializados de tijolos refratários para caldeiras a biomassa pode ser orientativo

para uma possível solução ou redução do problema, como a utilização de tijolos com maior ou menor teor de alumina.

Na base composicional e reativa, os refratários ainda são agrupados em quatros grandes grupos (VICTORIA, 2020, p.2):

- Refratários ácidos: compostos basicamente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Tendem a reagir com materiais básicos em altas temperaturas;
- Refratários básicos: compostos basicamente por magnésia (MgO) ou doloma (MgO e CaO). Tendem a reagir com materiais ácidos em altas temperaturas;
- Refratários neutros: aqueles que não reagem com outros materiais, normalmente contendo óxidos de cromo (Cr_2O_3), carbono (C), carbetos de silício (SiC) etc.;
- Refratários especiais: tipos mais puros, formados por outros componentes, tais como titânia (TiO_2), zircônia (ZrO_2), nitretos de alumínio ou sílica (AlN , Si_3N_4) etc.

De modo correspondente, a biomassa como combustível, possui compostos inorgânicos tais como óxidos alcalinos e sais, que podem gerar ou agravar problemas de aglomeração, deposição e corrosão. A formação de fases fundidas nas paredes refratárias das caldeiras depende diretamente da composição das cinzas, dos parâmetros térmicos, físicos e químicos locais, para se evitar tais problemas as cinzas devem permanecer secas e pulverizadas. (MASIÁ et al., 2007 *apud* HENNE, 2018, p.44).

A degradação do isolamento térmico refratário pelas cinzas do combustível pode ocorrer quando estas entram em contato com o refratário a altas temperaturas, quando a fluidez das cinzas é intensificada pela presença de óxidos metálicos (V e Mo) e sais de enxofre. A formação de incrustações pode acarretar a deterioração do refratário, pelo menos de três modos diferentes (IBP, 2020, p.42):

- Fusão e conseqüente escoamento;
- Ação química;
- Penetração.

O efeito danoso de redução de espessura do refratário, pode provocar falhas na sua estrutura e nas chaparias de sustentação, provocando o colapso das paredes refratárias, sendo este um tipo de falha grave que pode gerar danos permanentes ao equipamento e aos operadores (Fig. 04). (IBP, 2020, p.42).

Figura 4 – Exemplos de incrustações nas paredes refratárias de fornalhas

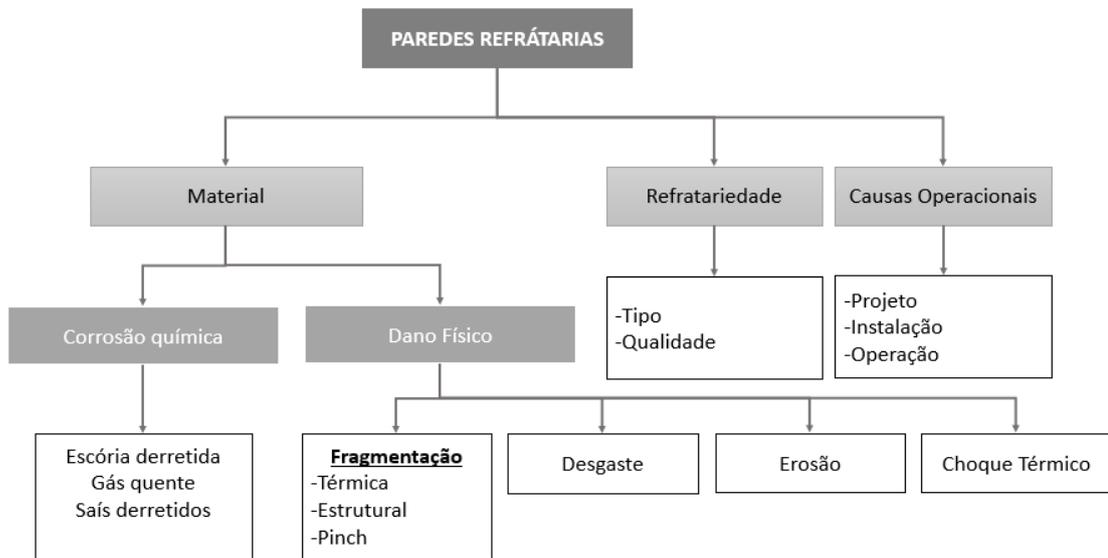


Fonte: acervo Biocal Burntech

2.4.2 Falhas em refratários

Alta temperatura de operação, formação de incrustações e choque térmicos são as ocorrências mais evidentes no âmbito da fragilização da integridade dos materiais refratários presentes nas indústrias. Bennett *et al* (2005) apresenta um mapa de possíveis falhas em paredes refratárias (Fig.5).

Figura 5 – Matriz de causa de danos em paredes refratárias



Fonte: adaptado de BRENNET *et al.* [2005, p.2]

A matriz indica de modo bem amplo os possíveis geradores de falhas, os quais podem ocorrer de forma isolada, associadas ou em decorrência deles.

A corrosão química envolve a dissolução ou a penetração pelos poros de escória nos refratários (BRENNETT, 2005). Acrescenta-se que as velocidades das reações de corrosão estão ligadas as propriedades e concentrações dos reagentes (refratário e escória) e das temperaturas (BRAGANÇA, 2010). Estes ocorrem acentuadamente na faixa próximo a face quente do refratário. A dissolução muda as propriedades mecânicas do refratário, fragilizando-o. A penetração de escórias pode gerar trincas e rompimentos superficiais pela diferença de dilatação entre escória/refratário (BANERJEE, 2004).

Na maior parte dos casos o processo de dissolução ocorre em reações de contato líquido com a fase sólida. Também podendo ocorrer pela penetração de vapores e líquidos pelos poros. A natureza da dissolução pode ser calculada por diagramas de equilíbrio de fases. (BANERJEE, 2004).

Os danos operacionais relacionados ao projeto do equipamento estão ligados a incompatibilidade do tipo de tijolo à faixa térmica e agressividade ambiental interna ao equipamento. Em relação a instalação, a falta de atenção para com as tolerâncias dimensionais de dilatação ou contração que o tijolo pode sofrer quando posto em operação, pode causar avarias severas na região refratada pelo acúmulo de tensão ou abertura de fendas (AMICO *et al.*, 2017).

A resistência ao choque térmico é uma propriedade importante para revestimentos refratários em caldeiras, pois fazem parte das rotinas de operação do equipamento. Os danos causados por choque térmico estão relacionados a rotinas de parada ou partidas de operação, realizadas fora das curvas de resfriamento e aquecimento, respectivamente. (BANERJEE, 2004).

A escória derretida pode afetar as paredes refratárias reagindo e ou se acumulando sobre a superfície, Rebbing *et al.* (2020) relaciona a composição do combustível como principal fator para formação desta escoria, atribuindo as concentrações de Si, Ca, Al e Na.

Os processos de desgaste físico são diretamente relacionados a variáveis de projeto e condições de operação do equipamento. Velocidade dos gases e arraste de particulados são condições definidas no dimensionamento do equipamento, assim como os ciclos térmicos seguem o regime de operação do equipamento. (SENGUPTA, 2020, p.12)

2.4.3 Transformação dissolutiva de refratários

O fenômeno da formação de incrustações em fornos e caldeiras é uma área bem explorada no contexto acadêmico, mas a abrangência das condições de causa e de como o processo pode gerar fenômeno, tornam esse estudo relevante. Nesse sentido há um desafio e possibilidade para desenvolvimento de conceitos e potenciais soluções.

Dentro da caldeira tem-se dois fluxos de massa que se conectam energeticamente, primeiro o de combustão e o segundo do fluido térmico (que pode ser água ou óleo), este trabalho se concentra no fluxo de combustão, mais precisamente na fornalha onde ocorre a combustão e as principais reações químicas.

O fluxo de combustão se dá inicialmente pela entrada de combustível sobre a grelha, na parte inferior há a injeção de ar (ar primário), sobre a grelha ocorrem os processos já apresentados de secagem, pirolise, carbonização e resfriamento (ver Fig.2). O material que é colocado sobre a grelha é combusto, gerando cinzas, parte destas ficam sobre a grelha e são conduzidas por gravidade para a extração de cinzas, compondo as cinzas de fundo. Outra parte das cinzas é arrastada pelo fluxo dos gases sendo capturada pelos filtros de gases, estas compõem as cinzas volantes.

Então há o material particulado e os gases, estes podem estar sob variação de temperatura e composição química, podem condensar nas paredes, as quais

podem possuir uma temperatura menor que aquelas do gás, por ser uma superfície de troca térmica. As partículas em suspensão, por possuírem baixo ponto de fusão, podem estar em fase “úmida” (*melt*) e continuamente aderirem as paredes refratárias e outras partes da caldeira. O acúmulo de material nas paredes refratárias pode ser acelerado por possíveis “partículas capturadas”, visto que, por padrão, os filtros dos gases de equipamentos que queimam biomassa acumulam particulados, as chamadas cinzas volantes.

O acúmulo de material incrustante na superfície dos refratários gera processos físicos e químicos degradantes. Brosnan (2004, p.4) classifica temporalmente o mecanismo de corrosão superficial dos refratários por escórias.

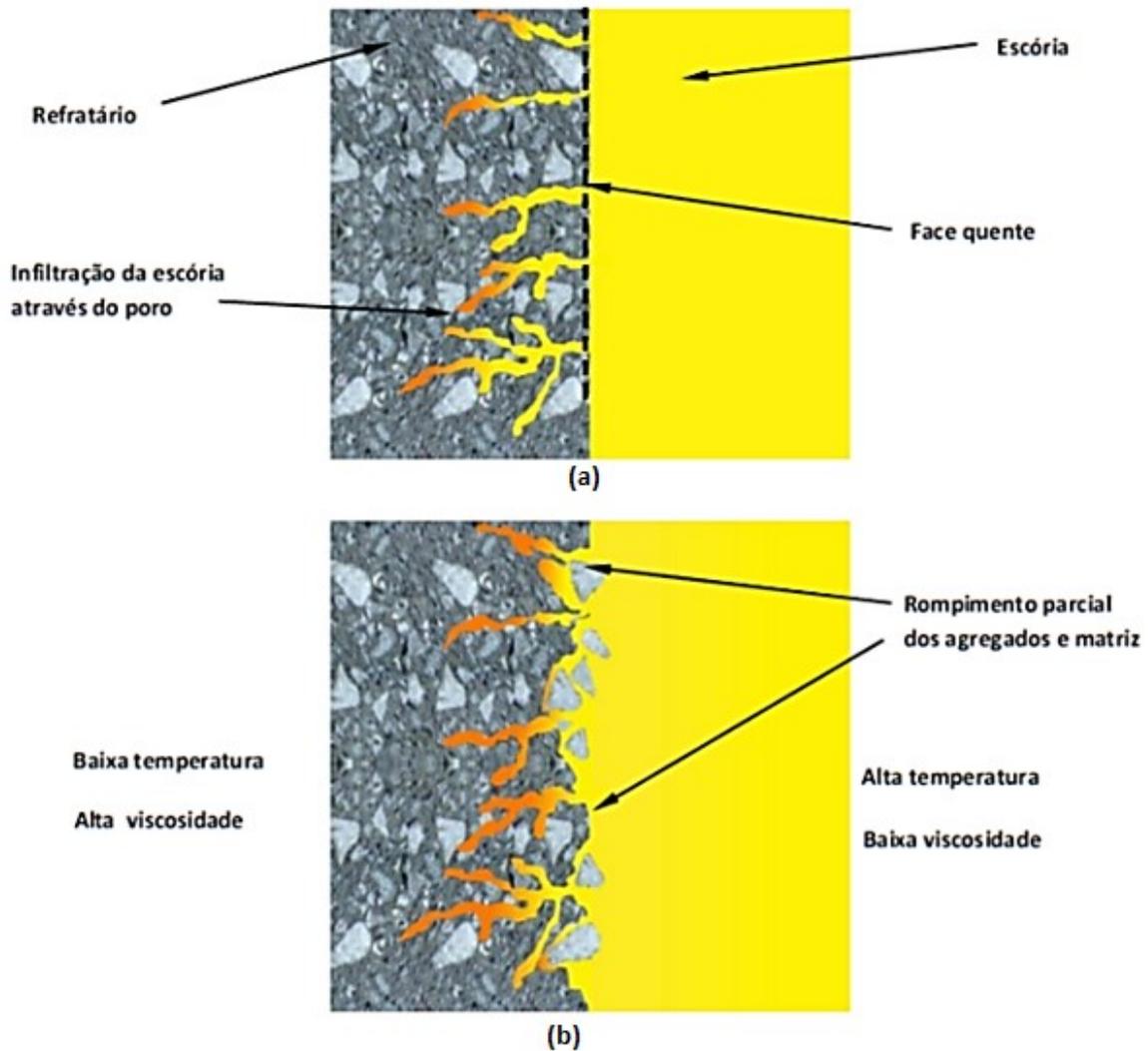
Observando um padrão no processo de degradação, Brosnan (2004, p.6) divide o processo de corrosão dissolutiva dos refratários em três estágios:

Estágio I – Com a superfície quente do refratário coberta por escória fundida, esta penetra nos poros, por sucção capilar, conduzindo a escória em direção ao interior do refratário (Fig.6, (a)), progredindo para o Estágio II. A profundidade de penetração depende, entre outros fatores de grau e tipo de porosidade do refratário.

Estágio II – Após a penetração, a escória começa a interagir química e fisicamente com o refratário. A afinidade química e térmica parte do refratário, ampliando a área de contato e corroendo parte da matriz. As diferenças no gradiente de dilatação podem gerar trincas e desprendimentos (Fig.6 (b)). As fornalhas no geral sofrem oscilações térmicas no interior no regime de operação, mas em paradas operacionais ou para manutenção, a variação térmica é significativa.

Estágio III – Com o acúmulo de escória de alta viscosidade na superfície, em que os fragmentos de refratários ficam imersos.

Figura 6 – Comportamento da escória no processo de degradação de superfícies refratárias.



Fonte: adaptado de MOTA [2017. p.50].

No acúmulo de escória de baixa viscosidade a quente ocorre a formação de uma camada que blinda a superfície do refratário da erosão, o que é benéfico para o equipamento, quando não promove a aglomeração de partículas, aumentando demasiadamente o volume desta camada. Entretanto há de ser considerado a deposição da escória em outras partes da caldeira, principalmente nas tubulações que realizam a troca de calor. Uma camada desse material diminui sensivelmente a troca de calor, além de alterar a geometria elevando a velocidade com que os gases se deslocam no equipamento,

A profundidade de penetração depende da viscosidade da escória e do gradiente de temperatura entre a face externa à câmara de combustão e a face

exposta ao processo de combustão. Como uma das funções do refratário é justamente promover o isolamento térmico, então tem-se uma diferença acentuada de temperatura entre as duas faces do refratário (SENGUPTA, 2020. p.284).

Outro fator que impacta na capacidade de penetração da escória fundida é a porosidade, esta que pode ser classificada por tipo de poros como abertos (conectados) ou fechados (isolados), ou por tamanho dos poros como microporos, mesoporos e macroporos (GIMENEZ *et al*, 2004.). Na condição em que há a predominância de poros conectados tem-se que resistência a erosão e penetração por líquidos e gases é menor.

2.5 ÍNDICE DE INCRUSTAÇÃO

A qualificação da influência da composição dos combustíveis com o fenômeno de incrustação por meio de parametrização é bastante utilizada no meio acadêmico, o modelo apresentado inicialmente por Gupta *et al*. (1998) e citados por Brand *et al* (2021), Henne (2018), Niu *et al* (2016), Zhu *et al* (2014), Pronobis (2005) e Brosnan (2004).

O modelamento proposto por Gupta *et al* (1998) é um modelo desenvolvido para investigação de fornos que utilizam carvão como combustível, por fazer uma abordagem sobre a composição química do combustível este modelo pode ser estendido para outros combustíveis, utilizando as devidas considerações. A deposição absoluta de escória e ou incrustação também está relacionada a forma construtiva e os parâmetros operacionais do equipamento. (HENNE, 2008, p.46)

Fagerstron (2015, p.20) explica que o teor de Si, tanto o inerente ao combustível quando via contaminação, influencia na formação de escória por meio de reações com os compostos alcalinos, levando a formação de partículas fundidas de álcali-silicatos. Como a composição majoritária para as cinzas são de Ca, Si e K, e vestígios de outros elementos, tem-se que para os casos em que não existam precisão a avaliação da proporção de Ca/Si pode dar um indicativo inicial sobre o grau de severidade de formação de escória.

O fenômeno de incrustação segundo Zhu *et al* (2014), considerando a composição das cinzas, estão estreitamente ligados a presença de elementos como Na, Cl e K, e elementos funcionais como Si, Al, S. Na fornalha a biomassa, os elementos Cl e K se combinam formando KCl (g), o qual condensa nas superfícies

quentes por mecanismos como difusão, eletroflorescência, termoflorescência, impactação inercial e gravidade.

A alta concentração de K na biomassa tende a ter como resultado da formação de componentes de baixo ponto de fusão, o que leva a vários problemas envolvendo o acúmulo de escória, como o acúmulo nas paredes da chaminé ou nas superfícies quentes. O KCl(g) condensa nas superfícies quentes formando incrustação, o que limita severamente a utilização da biomassa. (ZHU, 2014)

As parametrizações sobre a fração de cada composto presentes nas cinzas proposta por Gupta *et al*, (1998), estão representadas nas equações, 1, 2, 3, 4 e 5, e fornecem os índices ponderáveis na Tabela 4.

Equação 1. Índice de deposição (R).

$$R (B/A) = (Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O) / (SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3) \quad (1)$$

B = (Fe₂O₃ + CaO + MgO) Elementos de baixa temperatura de fusão.

A = (SiO₂ + Al₂O₃ + TiO₂) Elementos de alta temperatura de fusão.

Equação 2. Índice de escória (Rs)

$$R_s = R * S^d \quad (2)$$

S^d = % de S no combustível seco.

Equação 3. Índice de incrustação (Fu).

$$F_u = (B/A) * (Na_2O + K_2O) \quad (3)$$

Equação 4. Índice de viscosidade (SR).

$$S_R = (SiO_2 * 100) / (SiO_2 + MgO + CaO + Fe_2O_3) \quad (4)$$

Equação 5. Índice de álcali (Al):

$$Al = (Na_2O + K_2O) \text{ kg/GJ} \quad (5)$$

Equação 6. Índice de deposição R (+P).

$$R (+P) = (B + \%P_2O_5) / (A) \quad (6)$$

Tabela 4 – Classificação dos índices de deposição

Índice	Valores limites	Potencialidade
Índice de escória	$R_S < 0,6$	Baixa escória
	$R_S \geq 0,6 - 2,0$	Média
	$R_S \geq 2,0 - 2,6$	Alta
	$R_S \geq 2,6$	Extremamente alta
Índice de incrustação	$F_u \leq 0,6$	Baixa
	$40 > F_u > 0,6$	Alta
	$F_u \geq 40$	Extremamente alta
Índice de viscosidade	$S_R > 72$	Baixa
	$72 \geq S_R > 65$	Média
	$S_R \leq 65$	Alta
Índice de álcali	$0,17 < AI < 0,34$	Provável ocorrência
	$AI > 0,34$	Ocorre

Fonte: Gupta *et al.* [1998]

Índice de deposição é a medida usada para avaliar a taxa de deposição de material sobre a superfície, este índice tem como resposta a dinâmica de deposição superficial. Já o índice de escória é a medida utilizada para avaliar a intensidade de formação de escória. O índice de incrustação está relacionado a capacidade de aglomeração das escórias e o índice de viscosidade é baseado na medida da resistência interna ao fluxo, que indica maior ou menor fluidez do material incrustado. Esses índices são medidos em unidades específicas e comparados entre grupos de amostras, indicado qualitativamente tendências de ocorrência e intensidade de formação de incrustações.

A parametrização proposta por Gupta *et al* (1998) não aborda diretamente o fator temperatura no processo de formação das incrustações, o que é um fato limitante para uma análise representativa do fenômeno. Niu, *et al* (2016) elenca as principais reações de síntese de componentes minerais de cinzas de biomassa em relação as temperaturas (Tab. 5).

Tabela 5 – Relação das mudanças da composição mineral das cinzas com o aumento da temperatura.

Temperatura(°C)	Mudanças de composição	Reações
400	SiO ₂ , KCl, K ₂ SO ₄ , K ₂ Ca(CO ₃) ₂ , K ₃ FeO ₂ , MgO	
600	entrada: CaSi ₂ , Ca ₂ SiO ₄ saída: K ₂ Ca(CO ₃) ₂ , CaCO ₃	MgCO ₃ →MgO+CO ₂ 2SiO ₂ +CaO+5C→ CaSi ₂ +5CO SiO ₂ +2CaO→Ca ₂ SiO ₄
815	entrada: KAlSiO ₄ , K(AlSi ₂ O ₆) saída: KCl	2KCl+Al ₂ O ₃ +2SiO ₂ +H ₂ O→2KAlSiO ₄ +2HCl 2KCl+Al ₂ O ₃ +4SiO ₂ +H ₂ O → 2K(AlSi ₂ O ₆) + 2HCl
1000	entrada: Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ , Ca ₇ Mg(SiO ₄), CaSiO ₃ saída: MgO, CaSi ₂	2CaSi ₂ +5O ₂ →2CaSiO ₃ +2SiO ₂ 2CaSiO ₃ +MgO→Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ 2CaSi ₂ +MgO+5O ₂ →Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ +2SiO ₂ 14CaSi ₂ +2MgO+35O ₂ →2Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄ +20SiO ₂ 14CaSiO ₃ +2MgO+21O ₂ →2Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄ +6SiO ₂
1200	entrada: K ₄ CaSi ₃ O ₉ , SO ₂ saída: CaSiO ₃ , K ₂ SO ₄	CaSiO ₃ +2K ₂ SO ₄ +2SiO ₂ →K ₄ CaSi ₃ O ₉ +2SO ₂ +O ₂
1400	SiO ₂ , Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ , KAlSiO ₄	

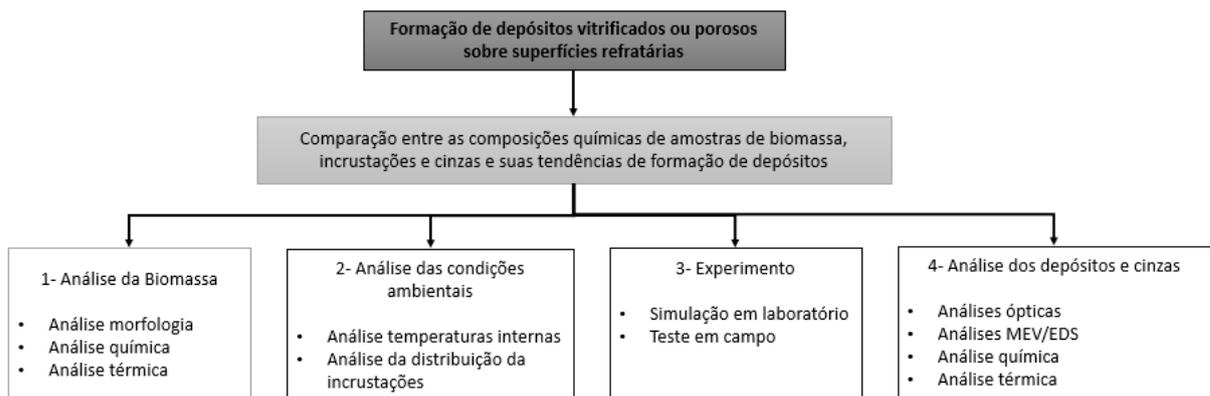
Fonte: adaptado de Niu, *et al* [2016, p. 16]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A motivação para o início deste estudo sucedeu-se a recorrentes eventos registrados por clientes da empresa Biocal Burntech que indicaram a princípio uma notável variação na eficiência do equipamento onde foram registradas a formação de incrustações nas paredes internas das fornalhas. Conjuntamente observaram a redução da vida útil das paredes refratárias e aumento dos custos da operação de manutenção causados pela queda de refratários por estarem “pesados”, lascamento, rachaduras e estrangulamento de passagem do fluxo de gás.

O presente projeto foi estruturado conforme a Figura 7, e dividido em caracterização do sistema, pela coleta de dados de temperatura de operação, combustível, condições de processo e material refratário; segundo pela caracterização do problema, pelas incrustações identificadas e material refratário danificado; terceiro por análises químicas e ópticas, FRX, DRX, TGA/DSC, MEV, EDS e Microscopia; quarto por experimentos, permeabilidade e simulação em ambiente laboratorial; e quinto teoricamente pelos índices de incrustabilidade proposto por Gupta *et al* (1998). Todas as etapas foram amparadas por pesquisa e análises bibliográficas.

Figura 7 -Organograma do projeto



Este trabalho foi desenvolvido utilizando os dados de dois equipamentos que apresentaram incrustação de escória na parede dos refratários, ambos são aquecedores de fluido térmico (Fig.8). O primeiro instalado na cidade de Mallet- PR (BAFT) e o segundo instalado na cidade de Blumenau (FTB), ambos utilizam como combustível biomassa florestal. Na Tabela 5 são indicadas as características principais dos equipamentos.

Figura 8 –Ilustração tridimensional do aquecedor de fluido térmico Biocal BAFT



Fonte: Acervo Biocal Burntech.

Tabela 6 - Ficha técnica dos aquecedores de fluido térmico BAFT e FTB.

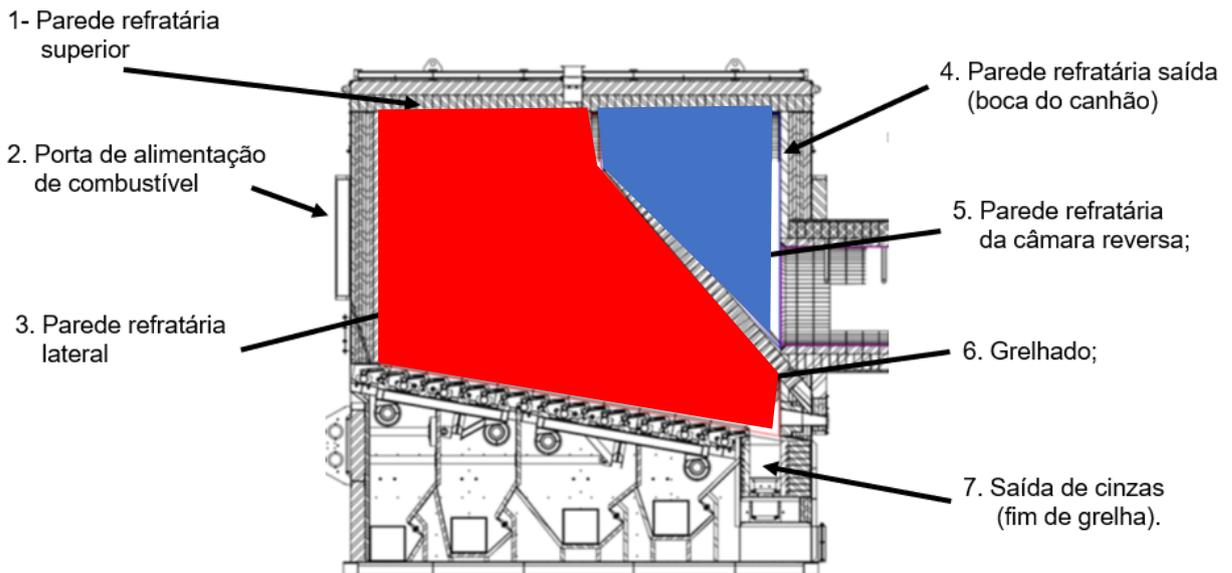
Equipamento/ Modelo	Aquecedor/ BAFT	Aquecedor/ FTB
Categoria	NR-13 III	NR-13
Código de Projeto	DIN – 4754	A
Temperatura de entrada	310 °C	260 °C
Temperatura de saída	350 °C	280 °C
Temperatura de projeto	380 °C	300 °C
Fluido térmico	Óleo Sintético	Óleo Mineral
Capacidade térmica	5.000.000 kcal/h	6.000.000 kcal/h
Ano de Fabricação	2004	2022

Fonte: acervo Biocal Burntech

Ambos os equipamentos possuem como área de combustão, uma fornalha, com sistema de grelha móvel, paredes revestidas com refratários e câmara reversa. A fornalha por ser a região onde ocorre a combustão, também é onde são concentradas as maiores temperaturas e reações do sistema. Nas fornalhas são observados os fenômenos de formação de incrustações, e por isso são o principal sistema de estudo para este trabalho.

A temperatura de operação indicadas na Tabela 5 são referentes a temperatura de saída do fluido térmico, que são relativamente baixas em relação as temperaturas de fornalha, há regiões internas que trabalham com temperaturas bem maiores. A Figura 9 ilustra os principais elementos e regiões de estudo abordados neste trabalho:

Figura 9 – Elementos da fornalha do aquecedor de fluido térmico FTB.



Fonte: Adaptado de acervo Biocal Burntech

O tempo é um fator relevante em processos térmicos, então os tempos de residência dos gases e os volumes são relevantes para a compreensão do fenômeno. As regiões assinaladas em vermelho (câmara de combustão) e em azul (câmara de pós queima) na A Figura 9 e a Tabela 6 indicam as áreas de superfície expostas, volume das câmaras e velocidades do fluxo de gases.

Tabela 7 – Áreas, volumes e velocidades FTB

	Câmara Comb. (1)	Câmara pós queima (2)	Total
Área 2D- superfície refratária	56 m ²	32 m ²	88 m ²
Volume	42 m ³	13 m ³	55 m ³
Tempo residência 100MCR (cavaco 50%H₂O)	1,40 seg	0,43 seg	1,83 seg
Tempo residência 50MCR (cavaco 50%H₂O)	3,08 seg	0,95 seg	4,03 seg

Fonte: elaborado pelo autor

O MCR (*Maximum Continuous Rating*) são os regimes de operação do equipamento, 100MCR corresponde a operação em 100% da carga e 50MCR corresponde a operação a 50% da carga.

3.1 MATERIAIS E DADOS

3.1.1 Cenário do Equipamento BAFT

A Figura 10 apresenta o interior da fornalha do aquecedor de fluido térmico BAFT, não é possível identificar um padrão de concentração já que o equipamento possui um histórico de mais de 1 ano em operação contínua, então o acúmulo aparentemente camufla etapas de formação, percebe-se que a fornalha já está bastante afetada pelas incrustações.

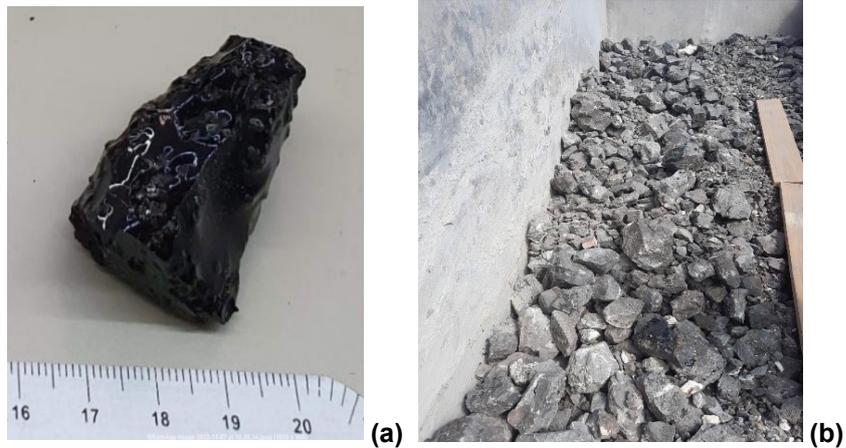
Figura 10 – Incrustação na parte inferior da parede da câmara reversa do aquecedor de fluido térmico BAFT



Fonte: acervo Biocal Burntech

Na Figura 11 são apresentadas amostras de refratários com deposições das cinzas, em condições diferentes. Na Figura 11 (a) pode ser observada uma amostra com natureza porosa e na Figura 11 (b), uma amostra com depósito com características vítreas, com alta dureza e fragilidade (comparada à porosa). Estas amostras foram fornecidas pelos operadores do equipamento, em pontos diferentes, não sendo possível indicar a sua posição original na caldeira. De qualquer modo, indicam as variações nos tipos de depósitos formados. Já a amostra vítrea foi retirada de pontos de escoamento ao fundo (fim de grelha).

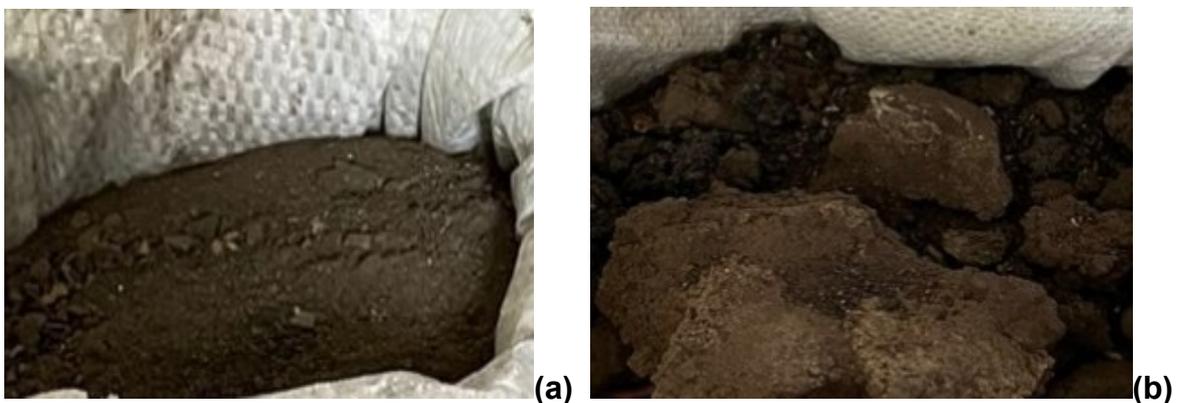
Figura 11 – Amostras de resíduos oriundos de parede refratária danificada.



Fonte: (a) autor (b) acervo Biocal Burntech

A segunda coleta foi realizada em campo pelo autor, na mesma ocasião de instalação dos termopares e coleta dos dados de temperatura (Fig. 12), onde as amostras apresentaram características parecidas. Pelo equipamento estar em operação não foi possível fazer coletas de matéria adicional da parte interna. Um fator importante a destacar no equipamento BAFT é que os depósitos formados sobre os refratários são formados a partir de biomassas de composição variada, uma vez que a alimentação está atrelada a qualidade de diferentes fornecedores. Isto dificultou a identificação de um padrão único de composição do material queimado e, que poderia facilitar a identificação dos fatores contribuintes na formação dos depósitos. Ainda, destaca-se que esta não é uma situação incomum, já que muitos equipamentos térmicos trabalham em condições de alimentação semelhantes.

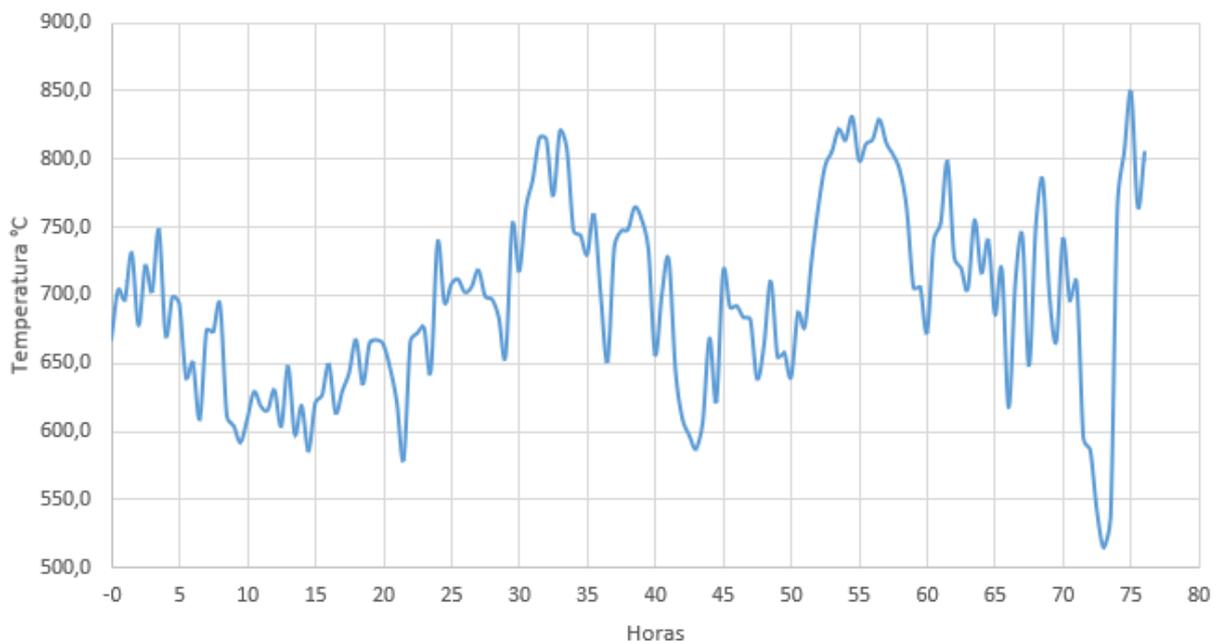
Figura 12 – (a) cinza volante dos filtros muticiclones e (b) cinza de fundo da saída da extração de cinzas ao final da grelha.



Fonte: Autor, julho de 2021.

Para a verificação das temperaturas na qual as cinzas foram submetidas, foi feita a verificação das temperaturas em diferentes partes do equipamento, as quais são indicadas nos Gráficos 1 e 2. O primeiro indica que nas condições operacionais do equipamento, próximo a região de saída dos gases (afastada dos queimadores), possui as temperaturas máximas de 850°C (medidas a partir dos termopares do próprio equipamento) e em média em ficam torno de 700°C. Porém, quando se verificam as temperaturas na fornalha (próximo da câmara onde estão instalados os queimadores), as temperaturas médias ficam em torno de 1060°C, com picos de temperaturas superiores a 1120°C. Tais variações são decorrentes de oscilações do processo da indústria, que refletem em retomadas e interrupções de consumo energético. Isto causa uma variação importante na forma do depósito, de poroso para temperaturas mais baixas, até vítreo, para as temperaturas mais altas. Observa-se aqui também que as maiores temperaturas, mesmo que não promovam a fusão do material, promovem uma maior coesão no agregado formado sobre os refratários, o que em uma manutenção futura, dificulta a remoção dos depósitos sobre os refratários.

Gráfico 1 – Temperatura Fornalha computador de controle BAFT



Fonte: elaborado pelo autor

Gráfico 2 – Temperatura Fornalha *datalogger*/termopares, BAFT.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os Gráficos 1 e 2 apresentam oscilações na temperatura, que usualmente em equipamentos é definida como uma faixa de temperatura. Tem-se que para o ponto 1, termopar do próprio equipamento, o intervalo de temperatura fica entre os 520°C e os 850°C. Para o ponto 2, utilizando termopares instalados, a faixa de temperatura variou pouco entre o primeiro e o segundo, mais interno em tom rubro e o mais próximo a superfície em tom azul, as faixas de temperatura se apresentam maiores que as registradas na fornalha. Os registros apontam entre 940 °C e os 1140 °C. Essa diferença pode ser justificada pelo estágio de combustão em que os gases se encontram. Com estes dados verifica-se que as temperaturas prováveis de formação do incrustado fica entre os 850°C e os 1140°C.

Além da coleta de material foram realizados questionamentos aos operadores, que indicaram:

- Variação da composição do combustível de entrada a depender da origem do carregamento, falta de homogeneidade gravimétrica;
- Adição de óxido de magnésio 25 kg/dia;
- Regime operacional estável, com baixa oscilação de consumo;
- Idade do equipamento avançada.

As variações de composição do combustível são uma barreira para o estudo do material que pode dar origem ao processo, e fazer uma análise por amostragens e

estudo estatístico no equipamento BAFT se demonstrou inviável. A adição do óxido de magnésio pelos operadores só é realizada quando o equipamento apresenta o problema, então espera-se que apareça vestígios na incrustação, mas não nas cinzas coletadas. O regime operacional dentro de certos limites é estável e contínuo, o que indica que as temperaturas coletadas são representativas para utilização no experimento.

3.1.2 Cenário do Equipamento FTB

No aquecedor de fluido térmico FTB é possível visualizar os sinais primários de formação das incrustações e “estágios” com maior clareza, o equipamento FTB opera em ciclos de paradas semanais. A Figura 13 apresenta as portas de alimentação do combustível, nesta é possível ver o princípio de formação de incrustação porosa na região superior aos pontos de saída das roscas alimentadoras.

Figura 13 – Vista da parede das portas de alimentação FTB com a presença de incrustados



Fonte: acervo Biocal Burntech

A Figura 14 mostra a parede lateral onde é possível ver a redução do volume de incrustações conforme o combustível é deslocado em direção ao final da grelha. A região “suja” é devido ao fluxo de gases do processo de pirólise, carbonização e combustão, na parte limpa é onde ocorre o processo de resfriamento das cinzas, onde não há material volátil. (Ver Fig. 2)

Figura 14 – Vista da parede lateral FTB ilustrando a progressão da incrustação em direção ao fim da grelha.



Fonte: acervo Biocal Burntech

Na Figura 15 expõe a parede refratária superior, a parte inferior da câmara reversa, onde é possível ver que existe uma faixa de transição entre as regiões de formação de incrustação porosa e a fase de formação de incrustações vítreas.

Figura 15 – Parede refratária superior FTB.



Fonte: acervo Biocal Burntech

A Figura 16 apresenta o interior e a entrada do canhão, nas imagens é possível ver o acúmulo de material fundido e o escoamento deste pelas paredes, similar ao que foi relatado no BAF, o fundido se solidifica em uma forma vítrea de alta dureza.

Figura 16 – Acúmulo de cinzas fundidas no canhão FTB



Fonte: acervo Biocal Burntech

O destaque está para a condição inicial encontrada no interior da fornalha apresentado na Figura 15. É possível visualizar de modo bem definido tipos diferentes de comportamento do fenômeno da incrustação dentro da fornada. Na Figura 17 em (1), na primeira metade do teto da fornalha, tem-se a presença do que seria um estágio inicial de formação dos depósitos incrustados sobre as paredes refratárias, região similar ao encontrado na Figura 14 do equipamento BAFT. Em (2), segunda metade do teto da forna e parede do canhão, tem-se uma região de incrustação vitrificada, similar ao encontrado no fim de grelha do BAFT. E em (3), abaixo da câmara reversa, tem-se uma região livre de incrustação, o que é plausível já que as temperaturas voláteis não são atuantes nessa região da fornalha.

Figura 17 – Paredes internas do FTB com indicação de zonas degradadas



Fonte: acervo Biocal.

Essa sequência de formação do incrustado está relacionada a temperatura das regiões, fluxo de voláteis e o tempo de residência sobre as superfícies refratárias. Estes estágios abrangem os estágios apresentados por Brosnan (2004). Ainda pode-se apontar que na parte superior do equipamento no início da primeira metade do teto, onde é apresentada a incrustação porosa, tem-se a injeção de ar de combustão, o que pode tanto resfriar a primeira parte do teto quanto contribuir para o aumento da temperatura na segunda metade como comburente para completar a combustão dos voláteis.

Em relação a coleta de temperaturas, inicialmente o termopar padrão do equipamento estava instalado no teto da fornalha, apresentando temperaturas inferiores aos 550 °C, verificou-se que ele estava sob influência do ar secundário. O que motivou a alteração do local, então o termopar padrão foi colocado no canhão. Então tem-se dados de temperatura similares aos aferidos no equipamento BAFT.

3.1.3 Informações adicionais relevantes

Para a análise dos parâmetros que contribuem para a formação dos depósitos vítreos sobre as superfícies refratárias, é relevante monitorar a fornalha do equipamento referência observando os ciclos de temperatura durante a sua operação utilizou-se equipamento *data-logger* e termopares inseridos dentro da fornalha nas

zonas de maior formação dos depósitos. Estes dados definem as faixas de temperatura e tempos residência que as amostras devem ser submetidas no experimento.

Em relação ao material de amostragem do equipamento referência, é fundamental a coletada de:

- Amostras das incrustações nas paredes refratárias;
- Amostra do combustível;
- Amostras de cinzas fim de grelha;
- Amostra de cinzas volantes.

Ainda no âmbito da caracterização do equipamento referência e do processo, além da coleta de material durante a visita em campo a consulta aos operadores, foi realizado o registro fotográfico e descritivo da rotina de operação.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a avaliação das variações químicas e físicas da biomassa na formação das incrustações sobre os materiais refratários, foi realizado um experimento em forno mufla de laboratório, variando as temperaturas e diferentes composições de refratários (composições comerciais) (Tab. 8).

Tabela 8 – Variáveis do Experimento

Variáveis Nível	-1 Nível	Nível 0	Nível +1
Temperatura °C	900	1100	1200
% Alumina no tijolo	30	62	44
Tipo de Cinza	Fundo	Volante	-

Fonte: elaborado pelo autor

As temperaturas de 900 e 1100°C foram obtidas a partir de dados coletados em campo. Como não foi possível obter uma amostra que representasse fielmente todo o interior da câmara de combustão durante a coleta de dados, houve a necessidade de replicar uma temperatura maior (1200°C)

Com informações das análises dos resultados obtidos dos materiais coletados das características térmicas e de velocidade obtidos do equipamento referência foi realizado o planejamento das sequências do experimento a ser executado no laboratório.

Para isso foram variados os parâmetros de temperatura, composição de refratário e cinza conforme pode ser observado no planejamento experimental mostrado na Tabelas 9. O tempo em todos os experimentos foi mantido constante de 8 horas (480 minutos).

Tabela 9 – Planejamento experimental das amostras com material refratário e cinzas expostas em diferentes temperaturas e tipos de cinzas

N° do Ensaio	Temperatura °C	Teor de alumina	Tipo de Cinza
01	900	30%	Fundo
02	900	44%	Fundo
03	900	30%	Volante
04	900	44%	Volante
05	900	62%	Volante
06	900	62%	Fundo
07	1100	30%	Fundo
08	1100	44%	Fundo
09	1100	30%	Volante
10	1100	44%	Volante
11	1100	62%	Volante
12	1100	62%	Fundo
13	1200	30%	Fundo
14	1200	44%	Fundo
15	1200	30%	Volante
16	1200	44%	Volante
17	1200	62%	Volante
18	1200	62%	Fundo

Fonte: autor

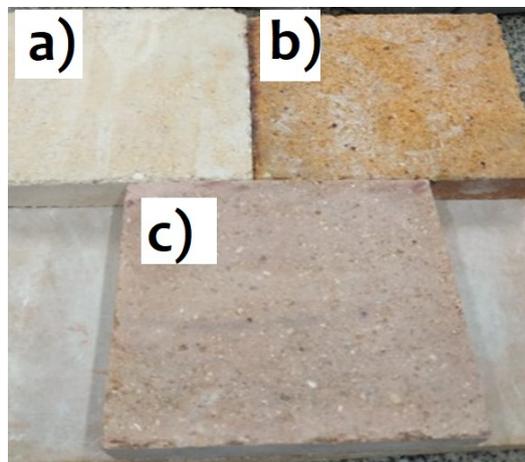
Para realização do experimento foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais: cinzas de fundo e volante coletadas em campo. (Fig. 18); amostras de tijolos refratários 30% alumina, 62% alumina e 44% de alumina ligada (Fig. 19) (Tab.10); forno mufla e máquina de corte para cerâmicas com disco de corte diamantado; peneira granulométrica; estereomicroscópio; balança de precisão e politriz metalográfica.

Figura 18 – Cinzas de (a) fundo e (b) volante coletadas em campo.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 19 – Amostra de tijolos (a) ZTT 38; (b) ZTT 600 e (c) ZTT 380QL



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 10 – Especificação dos refratários comerciais

Produto	Temperatura Máxima de Uso (°C)	Massa Específica Aparente (110°Cx24h) (g/cm ³)	Análise Química (%)			
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
ZTT 38	1200	2,00	30,0	62,0	2,1	-
ZTT 380 QL	1400	2,25	44,0	51,0	1,6	-
ZTT 600	1650	2,45	62,0	22,0	1,5	3,8

Fonte: adaptado de Ztech.

A primeira etapa foi a separação do material a ser experimentado, 18 blocos de refratário 110x110x40 mm, fracionados a partir de um bloco de tijolo comercial, sendo 6 respectivos a cada espécie de refratário, ZTT 38, STT 380 QL e ZTT 600. Moagem e peneiramento granulométrico das cinzas de fundo e cinzas volantes, as quais foram separadas em frações de 80 gramas. Espalhadas de forma homogênea sob a

superfície dos blocos (Fig.20). Os quais foram alocados em grupos de 4 nas bandejas e introduzidos no forno mufla. Onde foram aquecidos até a temperatura planejada, ficaram 8 horas nesta temperatura. Após esse tempo o forno foi desligado e esperado o tempo de resfriamento das peças. Realizada a observação inicial, dos quais foram separadas as peças que foram para a próxima etapa.

Figura 20 – Espalhamento da cinza sobre a amostra de refratário para experimentação no forno mufla.



Fonte: autor

Os ensaios em que não ocorreram alterações significativas e não apresentaram visualmente efeito relevante, foram descartados.

3.2.1 Aferição de temperatura *in loco*

As reações de mudança de fase dos materiais são influenciadas diretamente pela variação de temperatura, então é essencial identificar o ponto de provável maior temperatura no equipamento referência, de modo a encontrar os intervalos de temperatura de trabalho e temperatura a ser aplicada no ambiente de simulação.

Em vermelho (Fig.21), as aferições de temperatura:

1. Câmara de combustão (2° passe);
2. Saída da fornalha para a serpentina de recuperação térmica.

3.2.2 Coleta material de diferentes pontos

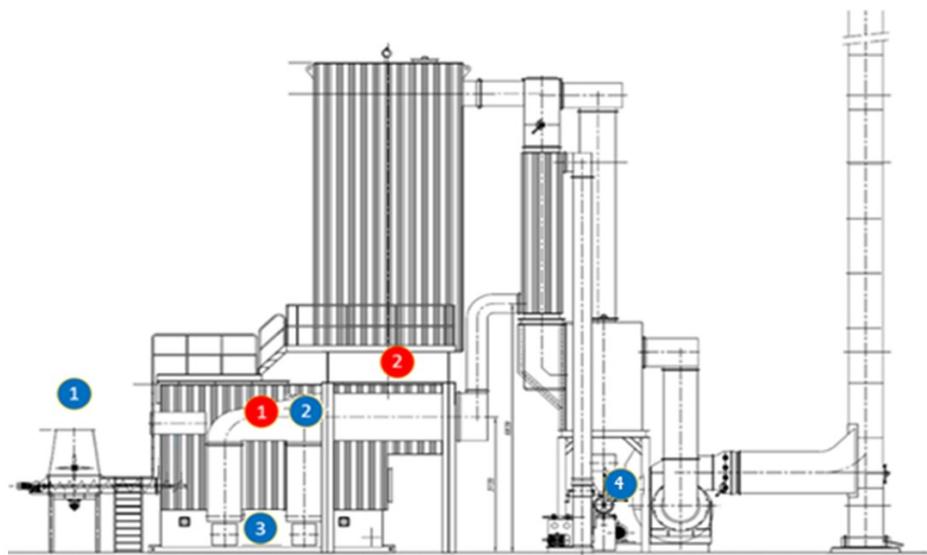
A coleta do material a ser analisado do equipamento BAFT foi produzida em dois momentos. A amostra vítrea do material e a amostra porosa, foram obtidos em primeiro momento a partir de uma operação de manutenção no equipamento, o material apresentou alta resistência mecânica a extração, observou-se também que o fracionamento das amostras apresentou dificuldade para ser realizado.

No processo de combustão em caldeiras comumente são produzidos três tipos de rejeitos, cinzas de fundo, cinzas volantes e as emissões gasosas, estas últimas lançadas para a atmosfera pela chaminé. As cinzas de fundo e volantes constituem uma amostra representativa do combustível utilizado no equipamento e influenciam de sobremaneira as incrustações que são as frações que irão causar danos ao sistema. Portanto a caracterização destes elementos é fundamental para desenhar o processo.

Em azul (Fig.21), as coletas de amostra de material.

1. Combustível de entrada;
2. Material refratário contaminado;
3. Cinzas volantes;
4. Cinzas do fundo.

Figura 21 – Representação dos pontos de coleta e aferição da temperatura BAFT.



Fonte: Acervo Biocal Burntech (indicações do autor)

Para a coleta dos dados de temperatura foi feita a coleta pelo termopar presente no equipamento, dentro da fornalha na parte superior, item 1 em vermelho na Figura 21, extraíndo-se do registro do computador de controle, e por aferições realizadas no segundo ponto pré-definido, por meio do *Data-logger* da marca *Novus* modelo *FieldloggerV2.2xB* e por termopares “Tipo K 60cm 1370°C” alta temperatura.

Nesta foram colocados termopares no mesmo ponto de entrada, com uma diferença de 25 cm em direção ao interior do equipamento (Fig.22).

Figura 22 – Posicionamento dos termopares *in loco* no BAFT.



Fonte: Autor, julho de 2021

Com a variação de distância obtém-se a temperatura mais próxima a superfície de troca térmica e outro na região de maior fluxo de gases.

Os procedimentos realizados no equipamento FTB foram a coleta de material para análise, coleta de temperaturas, ajuste de temperaturas. O fator relevante neste equipamento é que este possui intervalos de parada semanal, apesar de não ser possível acessar o interior do equipamento em paradas de 48h, foi possível fazer intervenções, e planejar paradas pontuais de 72h, em que foi possível ter acesso ao interior do equipamento.

3.3 ANÁLISES QUÍMICAS E ÓPTICAS

Na Tabela 11 tem-se a lista das análises realizadas neste trabalho.

Tabela 11 – Mapa de análises realizadas

	MATERIAL	Origem	FRX	DRX	TGA/DSC
01	Incrustação vítrea	BAFT	X	X	X
02	Incrustação porosa	BAFT	X	X	X
03	Cinzas volantes	BAFT			X
04	Cinzas fim de grelha	BAFT	X		X
05	Combustível Amostra	BAFT	X		
06	Combustível Amostra 01	FTB	X		X
07	Combustível Amostra 02	FTB	X		
08	Combustível Amostra 03	FTB	X		
09	Incrustação vítrea	FTB	X		X
10	Incrustação porosa	FTB	X		X
11	Cinzas Volantes	FTB	X		
12	Cinzas Fim de grelha	FTB	X		

Fonte: elaborado pelo autor

As amostras de incrustação porosa foram retiradas do interior das fornalhas onde o resfriamento foi lento, demorando cerca de 6 horas entre o desligamento do equipamento e as condições para entrada e realização da retirada do material. Já as amostras vítreas foram retiradas do final da grelha, zona onde há a entrada de ar e consequentemente um resfriamento mais lento.

Para avaliação da estrutura cristalina dos materiais refratários, análises de DRX foram executadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas da UFSC (equipamento Rigaku, mod. *Miniflexx600*). As avaliações FRX foram realizadas no LACOR (Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais) da UFRGS, em um equipamento de fluorescência de raio-X (*ThermoFisher Cientific*, mod. Niton XL3T.) e no LABSATC da SATC, em um equipamento de fluorescência de raios-X (Shimadzu, mod. EDX7000), onde foi ensaiada as amostras coletadas dos equipamentos BAFT e FTB, respectivamente. Para as avaliações TGA/DSC, as amostras BAFT foram realizadas em um Analisador Termogravimétrico Simultâneo. (NETZSCH, mod. STA 449F1 *Jufter*) e para o FTB o LABSATC pelo equipamento *TA Instruments*, modelo Discovery SDT 650). Estas realizadas em atmosfera de ar sintético onde a temperatura foi elevada de 25 para

1200°C a uma taxa de 20°C/min. Para o tratamento dos dados foi empregado o *Software Trios*.

3.3.1 Procedimento do MEV/EDS

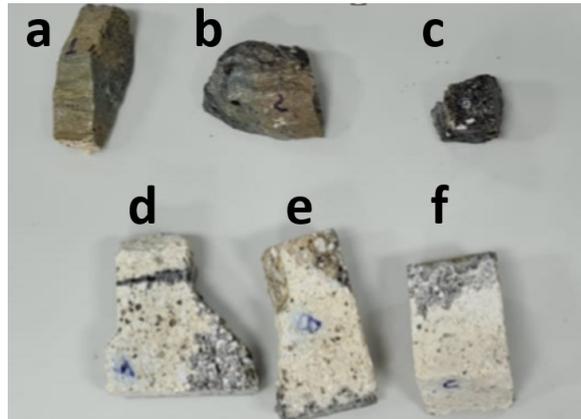
Foram definidas as amostras do equipamento FTB para serem analisadas. A coleta foi realizada em loco, no decorrer de uma parada operacional do equipamento, foram retidas amostras de várias partes do equipamento próximo ao canhão (Fig. 23), do teto, fim de grelha, paredes laterais e válvulas. No entanto, observou-se um padrão característico, de cor aparência, textura e princípio de formação. Então foram selecionadas as mais representativas e separadas em dois grupos: Os refratários e os incrustados (Fig.24), nestas verificou-se, aparentemente, a sequência de Estágios propostos por Brosnan (2004) que nortearam a sequência de pontos de coleta de imagens.

Figura 23 – Localização do ponto de retirada das amostras para execução do MEV/EDS.



Fonte: Acervo Biocal Burntech

Figura 24 – Amostras selecionadas do equipamento FTB para análise MEV/EDS.



Fonte: autor

Os pontos e regiões planejadas para captura de imagens do MEV e análise EDS, das amostras apresentadas na Figura 24, foram:

- i. (a) Amostra da camada de incrustação, onde é visível diferentes cores e concentração de poros ao decorrer do perfil.
- ii. (b) Amostra da camada de incrustação, onde é visível diferentes cores na superfície, nesta foi realizada análise pontual da superfície.
- iii. (c) Amostra da camada incrustada de aparência vítrea escura com pontos brancos, foi realiza a análise pontual na matriz escura e dos pontos claros.
- iv. (d) Amostra de refratário danificado retirado de corte paralelo a superfície. Neste foram três regiões de análise. Na região do refratário íntegro onde são visualizados pontos escuros. Na região de interface da incrustação. E na região da fenda entre duas faces.
- v. (e) Amostra do refratário danificado retirado de corte perpendicular a superfície, neste foram analisadas duas regiões de interface.
- vi. (f) Amostra de refratário danificado, retirado do corte perpendicular a superfície, neste foi realizada análise da região de interface.

A partir das amostras e regiões de interesse selecionadas, iniciou-se a preparação das amostras. Devido à limitação do porta-amostra do MEV, as amostras foram cortadas com uma serra de precisão de disco diamantado para não danificá-las, já que são cerâmicas e apresentam elevado nível de fragilidade. As amostras foram reduzidas a espessuras menores que 5mm e diâmetros menores que 25mm.

Não foi necessário realizar o embutimento das amostras, pois já possuíam tamanho adequado para manipulação. A superfície de interesse foi limpa com água corrente desmineralizada e metalizada com ouro, sem necessidade de polimento prévio. Em seguida, as amostras foram levadas ao equipamento MEV/EDS, onde foram realizadas imagens nas escalas de 40x, 100x, 250x, 500x, 1000x e 2500x e análises EDS em duplicata nas regiões selecionadas com parâmetro de tensão de aceleração de 15,0 kv.

3.3.2 Procedimento da microscopia ótica

As amostras coletadas na caldeira, foram cortadas nas dimensões de 30x30x30mm, com serra circular diamantada (Norton. mod. TT 200m), tendo sido identificadas como 1 a 12. Foram então lixadas em lixas d'água com grãos de 80, 120, 320, 600 e 1200, e polimento com aplicação de alumina em suspensão de tamanho de partícula de 1 μ m, foram feitos ciclos de 5 minutos de cada etapa em cada peça na politriz metalográfica. Não foi necessário o embutimento das amostras, visto que, devido a sua composição cerâmica e tamanho, não houve aquecimento nem dificuldades ao manuseá-las. Após o lixamento e polimento as peças foram levadas ao estereomicroscópio, e realizada ampliações de 6.2x, 10x, 20x e 50x, as quais foram registradas por fotografias em câmera de 64 MP, f/1.8, 0.7 μ m, HDR.

As análises foram realizadas sobre as amostras produzidas a partir do experimento realizado. Foram executadas quatro observações das 12 amostras (Tab.12). Destas foram selecionados as três mais representativas, amostra 7, amostra 10 e amostra 12.

Tabela 12 – Sequência de amostras, tipo de refratário, tipo de cinza e temperatura para execução do experimento laboratorial.

Amostra	Refratário	Cinza	Temperatura (°C)
1	30% de alumina	Volante	1100
2	30% de alumina	Volante	1200
3	30% de alumina	Fundo	1100
4	30% de alumina	Fundo	1200
5	44% de alumina quimicamente ligado	Fundo	1100
6	44% de alumina quimicamente ligado	Fundo	1200
7	44% de alumina quimicamente ligado	Volante	1200
8	44% de alumina quimicamente ligado	Volante	1100
9	62% de alumina	Fundo	1100
10	62% de alumina	Fundo	1200
11	62% de alumina	Volante	1200
12	62% de alumina	Volante	1100

A obtenção de imagens foi feita conforme a sequência proposta, nas figuras são apresentadas as ampliações (A) 6,2x, (B) 10x, (C) 20x e (D) 50x.

Procurou-se identificar os mecanismos de degradação do tijolo refratário em relação a exposição a incrustação sob as temperaturas de processo aplicadas no experimento observando a região da zona afetada.

3.4 MODELAGEM ANÁLITICA

Para o modelamento matemático do fenômeno foram utilizadas as equações de Gupta *et al* (1998) e o Software *Microsoft Excel 360*. No Excel foram especificadas as variáveis em uma primeira tabela de entrada, e após a parametrização das equações em células, as quais geram o resultado como o índice a ser correlacionado com a tabela de classificação.

Para validação foram inseridos os dados da literatura. Então, imputamos os dados dos equipamentos em estudo para qualificação dos índices de incrustação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

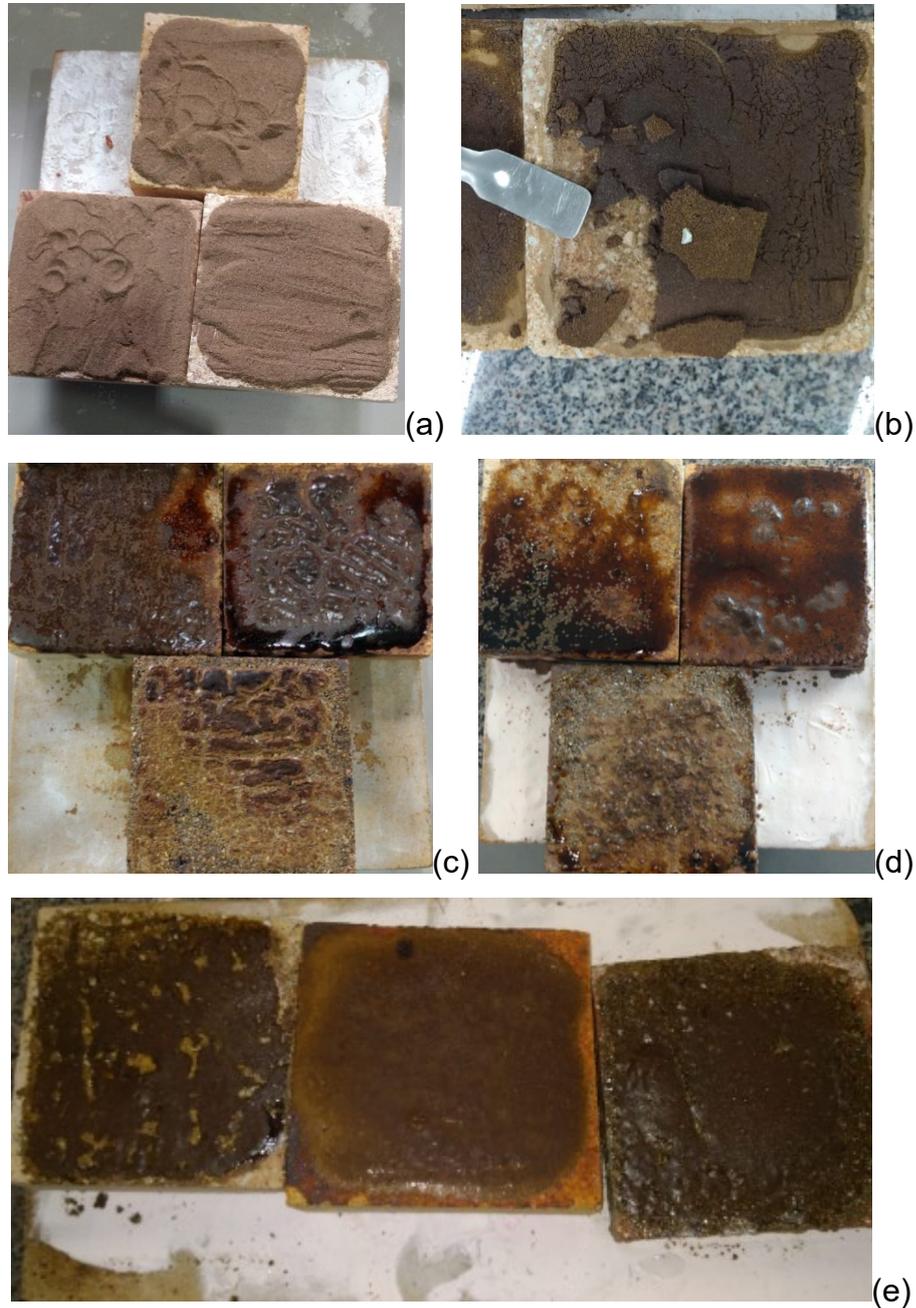
Neste capítulo concatenamos as informações obtidas pela literatura, análises e experimentos de modo a estruturar e organizar a compreensão sobre o problema proposto. Deste modo este capítulo foi dividido em cinco blocos: iniciando pelos materiais e dados, na qual apresenta-se resultados e discussão sobre os dados coletados em campo. A seguir apresenta-se os resultados do ensaio experimental, neste foram utilizados dados e materiais obtidos da coleta de campo, e desenvolvido o experimento em escala laboratorial. Terceiro, fez-se as análises químicas e físicas, sob a caracterização dos materiais por análises TGA/DSC e FRX. No quarto o desenvolvimento do estudo sobre os índices de incrustação. No último bloco apresenta-se as análises óticas e MEV/EDS.

4.1 EXPERIMENTO EM ESCALA LABORATORIAL

Para o experimento foram identificados os principais fatores relacionados a formação de incrustações. O material base utilizado no experimento foram as cinzas de volantes e cinzas fundo coletadas do equipamento BAFT. Estas foram distribuídas sobre amostras de refratários, levados ao forno mufla. As temperaturas de experimentação utilizadas foram os limites de temperatura aferidas em campo, 900°C, 1100°C e 1200°C.

A partir das análises da composição química e térmica das amostras e, da determinação das temperaturas máximas de processo, foram preparadas amostras de cinzas sobre amostras de refratários com 30%, 44% e 62% de Al_2O_3 . A Figura 25 apresenta as características dos depósitos após a exposição a temperatura, por um tempo de 6h. Como pode ser observado nas amostras ao executar os ensaios com as cinzas volante e de fundo na temperatura de 900°C estas aparentam visualmente uma secagem do material (Fig. 25 (a)), quando as cinzas volantes foram expostas à temperatura de 1100 °C, estas apresentaram apenas um leve amolecimento (Fig. 25 (b)), o que implicou na irrelevância de prosseguimento dos ensaios para estas temperaturas. Para os demais ensaios ocorreu a fusão das cinzas tanto as volantes quanto as de fundo, conforme indicado na Figura 25 em (c) cinzas de fundo 1100°C, (d) cinza de fundo 1200 °C e (e) cinzas volantes 1200°C.

Figura 25 – Blocos ensaiados (a) cinza volantes a 900 °C, (b) cinzas de fundo a 900°C. (c) cinzas de fundo a 1100°C, (d) cinza de fundo a 1200 °C e (e) cinzas volantes a 1200°C



Nas amostras ensaiadas que apresentaram fase vítrea houve um aumento da resistência mecânica, o que dificultou o processo de extração dos depósitos vitrificados da superfície dos refratários. Nas condições experimentais realizadas a espessura da camada vítrea ficou entre 0 e 3 mm, para este foram utilizados um volume estático de cinzas e o intervalo de tempo baseado no ciclo de operação do equipamento.

O Quadro 1 destaca-se os eventos que ocorreram com as cinzas volantes e de fundo nas temperaturas de 900°C, 1100°C e 1200°C, as correlações com as curvas de análise térmicas são aprofundadas no subcapítulo das análises químicas e físicas.

Quadro 1 – Cinzas BAFT nas temperaturas de 900°C, 1100°C e 1200°C.

Temperatura °C	Cinza Fundo	Cinzas Volantes
900	Secagem	Secagem
1100	Fusão	Amolecimento
1200	Fusão	Fusão

Fonte: Elaborado pelo autor

Telken (2018) menciona que aos 815 °C os álcalis começam reagir com a sílica presente nas cinzas, e que na faixa de temperatura entre 980 e 1090 °C esses compostos apresentam uma redução de viscosidade pelas reações com a sílica e a alumina.

Dos ensaios realizados em exame visual imediato foi possível identificar que ocorreram forte adesão a superfície (capilaridade e reatividade), infiltração por capilaridade (forte adesão), difusão do material refratário, onde o composto incrustado dilui o material refratário e ocasionando dissolução dos grãos (reatividade), o refratário se tornando soluto na incrustação (Fig. 26)

Figura 26 – Amostra experimentada de refratário destacando a penetração da incrustação superficial.



Fonte: Elaborado pelo autor

No processo de corte das amostras por disco diamantado evidenciou-se que não ocorreu o descolamento e o material da superfície do tijolo, a incrustação demonstrou-se bastante frágil em ambos os cenários, experimental e de campo.

Após a execução dos ensaios os materiais, em consonância com a metodologia proposta, foram separados, classificados e levados para a microscopia ótica.

4.2 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS

As análises químicas e físicas foram realizadas do modo exploratório para a apresentação dos resultados e discursões sobre as análises realizadas agrupamos por tipo de amostra, separando em três grupos: combustíveis, cinzas e incrustações.

4.2.1 Combustíveis

A análise do combustível utilizado é fator de suma importância na compreensão da composição química e física que está ocasionando o problema. Ambos os equipamentos utilizam biomassa florestal como combustível, que trata-se de um combustível de grande variabilidade. Foram observadas diferenças de textura, umidade aparente, e tonalidade nos lotes de material (Fig. 27).

Figura 27– heterogeneidade da biomassa utilizada como combustível coletada no pátio da usina do equipamento FTB.



Fonte: elaborado pelo autor

É visível a diferença entre o primeira e a segunda carga de material, onde em Figura 27 (a) ao lado esquerdo, possui umidade aparente menor o que é indicado pela tonalidade mais clara assim como maior regularidade, podendo ser avaliado como um cavaco de boa qualidade, já do lado direito da mesma imagem, tem-se um material

mais fibroso e com uma tonalidade mais escura, podendo ser avaliado como um cavaco de baixa qualidade. Nenhum dos equipamentos possui o controle de qualidade para o material que é utilizado como combustível.

As amostras foram nomeadas pelo inicial do equipamento ao qual foram coletados FTB, seguindo de I, B e R, e a amostra do BAFT, pelo mesmo nome do equipamento. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos do FRX do combustível FTB – I, provindo do acervo autor, coletado na primeira inspeção do equipamento. O FTB – B e o FTB – R, são pertencentes as amostras coletadas dos lotes da Fig. 27 respectivamente a fração da esquerda e a fração da direita e na sequência a amostra do combustível utilizado no BAFT.

Tabela 13 – Análise química das amostras de biomassa utilizadas no equipamento FTB e BAFT, via FR-X.

Elementos	Teor (%)			
	FTB- I	FTB- R	FTB- B	BAFT
SiO ₂	35%	16%	35%	23%
Fe ₂ O ₃	20%	7%	10%	9%
CaO	19%	66%	30%	31%
Al ₂ O ₃	15%	0%	7%	10%
K ₂ O	4%	5%	8%	3%
SO ₃	1%	0%	5%	7%
outros	5%	7%	5%	16%

Fonte: autor

Conforme explicam Brosnan (2004) e Gupta (1998) uma perspectiva inicial sobre a tendência de um material de gerar incrustações está diretamente relacionada ao fator de SiO₂/CaO presente no combustível.

Como apresentado na Tabela 13 os teores de CaO, para a amostra BAFT é levemente maior que o teor de SiO₂, nas amostras FTB-B e FTB-I os valores estão abaixo indicando um combustível de possível baixa suscetibilidade a formação de incrustação. Para o combustível FTB-R a relação entre SiO₂/CaO indica um combustível altamente suscetível a formação de incrustação. A coleta da amostra de combustível do equipamento BAFT, foi realizada enquanto o equipamento não apresentava sinais de formação de incrustação, indicando que a relação de SiO₂/CaO (0,74) assim como indicado Brosnan (2004) não favorece a formação de incrustações.

Nos Gráficos 3 e 4 são apresentadas as caracterizações térmicas das amostras de biomassa FTB-I e BAFT.

Gráfico 3 – Análise termogravimétrica da amostra FTB – I

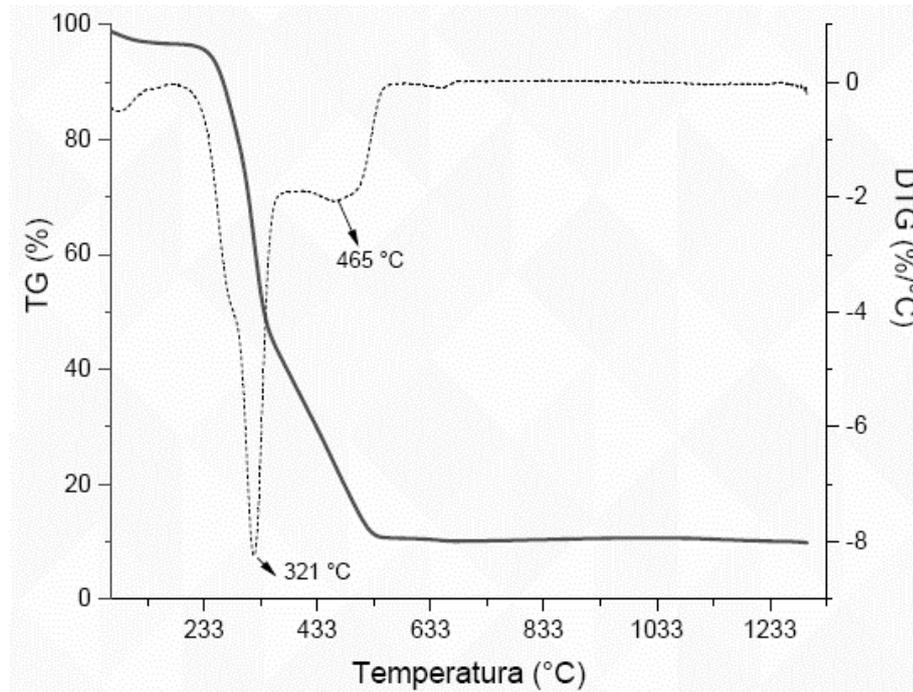
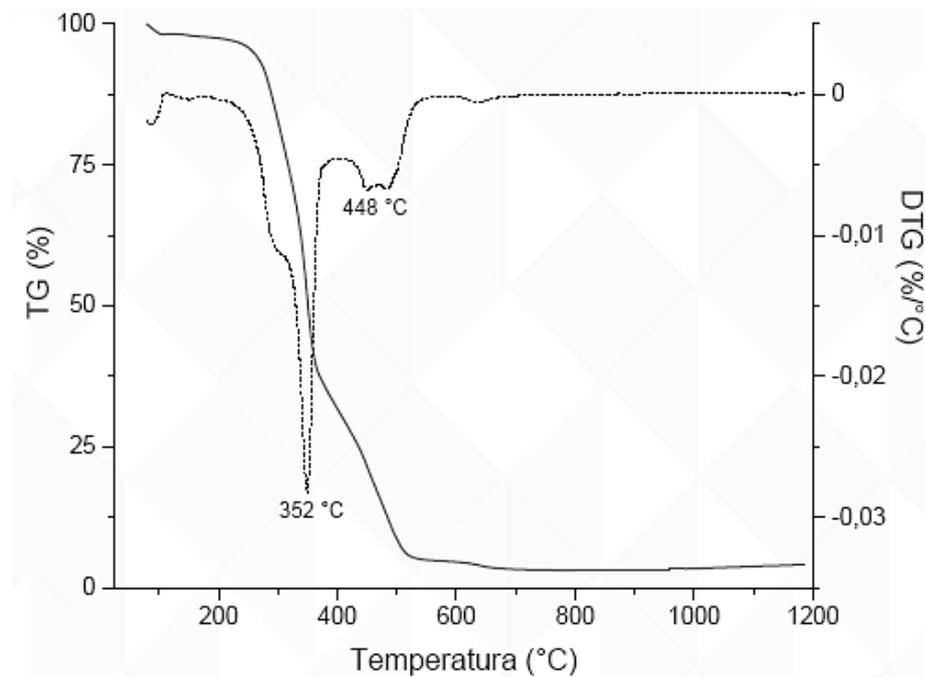


Gráfico 4 - Análise termogravimétrica da amostra combustível BAFT



O comportamento gráfico é o esperado para a biomassa, exibindo a perda de massa, procedente da umidade e da parcela volátil de hidrocarbonetos, isto até os 465°C para FTB-I e 448°C para BAFT e não demonstrando variação significativa

acima dos 550 °C. O combustível BAFT possui um intervalo menor de volatilização em relação ao FTB-I.

Para Bagatini *et al.* (2007) a previsão do comportamento de fusibilidade a partir da análise direta dos elementos químicos das cinzas é inadequado, visto que os elementos em combinação podem apresentar pontos de fusão diferente dos individualizados. O combustível BAFT possui maior teor de CaO, que possui temperatura de fusão de 2850°C, quando comparado ao FTB-I, indicando uma contradição entre o aumento de compostos de alto ponto de fusão e a elevação do ponto de fusão das cinzas. Quando combinado com a sílica e o sódio o cálcio atua como importante modificador de rede e entra como um segundo fundente, baixando significativamente o ponto de fusão.

4.2.2 Cinzas

De modo complementar foram realizadas as análises sobre as cinzas volantes (CV), coletadas no filtro multiciclone para o equipamento FTB, e sobre as cinzas de fundo (CF), coletadas do fim de grelha nos equipamentos FTB e BAFT (Tab. 14). As cinzas de volantes e de fundo, devem em teoria ser os únicos materiais não voláteis resultantes do processo de queima, portanto um espelho da composição do combustível de entrada.

Tabela 14 – Composição amostras cinzas volantes e cinza de fundo dos equipamentos FTB e BAFT.

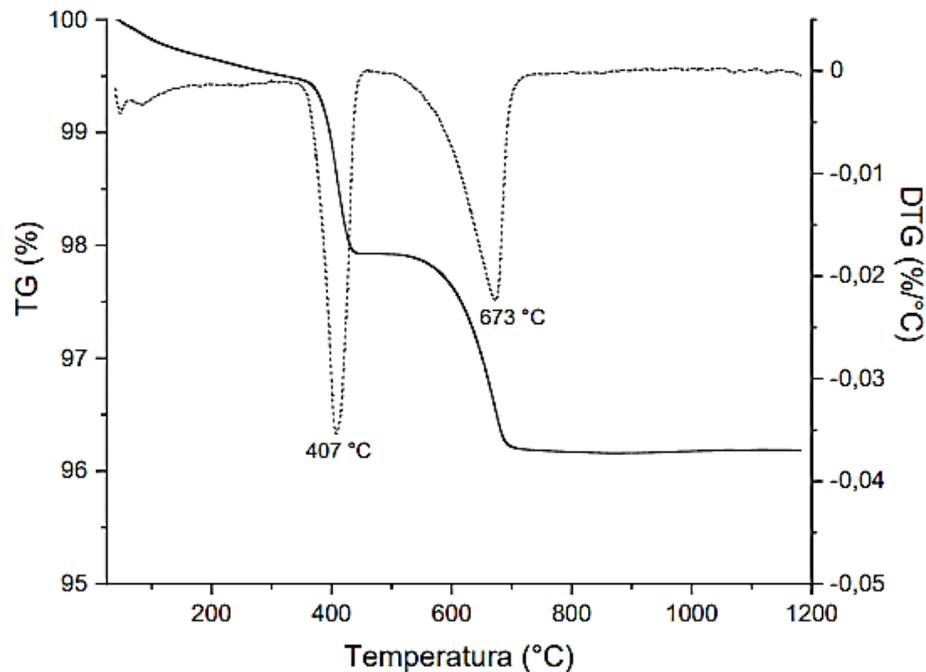
Elementos	Massa (%)		
	CV-FTB	CF-FTB	CF-BAFT
CaO	56,8	41,8	73,8
SiO₂	22,5	38,2	11,5
Fe₂O₃	6,4	9,5	6,5
K₂O	5,8	6,4	2
TiO₂	1,1	0,3	0,9
P₂O₅	1,1	0,4	-
SO₃	3,1	1,7	0,1
Outros	3,2	1,2	5,2

Evidencia-se em todas as amostras a elevada quantidade de CaO, e para as amostras FTB ambas um valor expressivo de SiO₂, quando comparado a BAFT. Os elementos de baixo ponto de fusão K e P, contém valores abaixo dos apontados, por

Saidur *et al* (2011), Henne (2018) e Silva (2018). No equipamento FBT, as cinzas volantes (CV-FTB) e as cinzas de fundo (CF-FTB) foram coletadas enquanto o equipamento apresentava sinais de formação de incrustação. A maior presença de CaO nas cinzas de fundo do BAFT indica que menor fração do CaO é carregada junto as cinzas em suspensão.

Para visualização do comportamento das cinzas em relação a temperatura foram realizadas as análises termogravimétricas para as cinzas CF-BAFT (Gráfico 5) e cinzas volantes BAFT..

Gráfico 5 - Análise termogravimétrica da amostra de cinzas de fundo BAFT.



Para as CF-BAFT a análise térmica apresentou uma perda de massa de cerca de 3,8%, na temperatura de 407°C ocorre o primeiro evento de perda de massa, e o segundo aos 673°C, após não há alteração significativa. O comportamento da Cinza Volante BAFT apresentou comportamento similar, com perda de massa de aproximadamente 10,5%, o que indica uma maior presença de material volátil, também não ocorreram alterações significativas para temperaturas superiores aos 650°C.

Até a temperatura de 1200°C não houve a fusão de cinzas. Ou seja, a formação de depósitos vitrificados sobre os refratários pela composição encontrada nas cinzas de fundo BAFT, somente ocorre acima destas. Processos de agregação desta cinza foram visualizados no ensaio experimental na 1100°C.

De modo complementar foram executados os ensaios DTA, A tabela 15 apresenta os parâmetros utilizados no equipamento de Análise Térmica Diferencial durante o ensaio. Inclui informações sobre a taxa de aquecimento, temperatura inicial e final e tipo de atmosfera.

Tabela 15 – Dados do ensaio DTA para as Cinzas Volantes e Cinzas de fundo do equipamento BAFT.

Parâmetro	BAFT CV	BAFT CF
Identidade	Cinza Volante Caldeira	Cinza de Fundo da Caldeira
Amostra	70.9 mg	56.4 mg
Faixa	35 °C/ 10.0(K/min) / 1200 °C	35 °C/ 10.0(K/min) / 1200 °C
Amostra Car./TP	DTA/TG S/S	DTA/TG S/S
Atmosfera	Ar sintético	Ar sintético

Na curva DTA da amostra de cinzas volantes (Gráf. 6) identificamos três regiões de mudanças de fase. Dois picos da curva aos 520°C e 1150 °C indicados pelos picos. E uma indicada pelo vale da curva aos 615°C. Quando observamos curva DTA das cinzas de fundo (Gráf. 7), nota-se apenas uma possível região de mudança de fase, aos 1150°C.

Gráfico 6 - Curva TG/DTA para as cinzas volantes BAFT

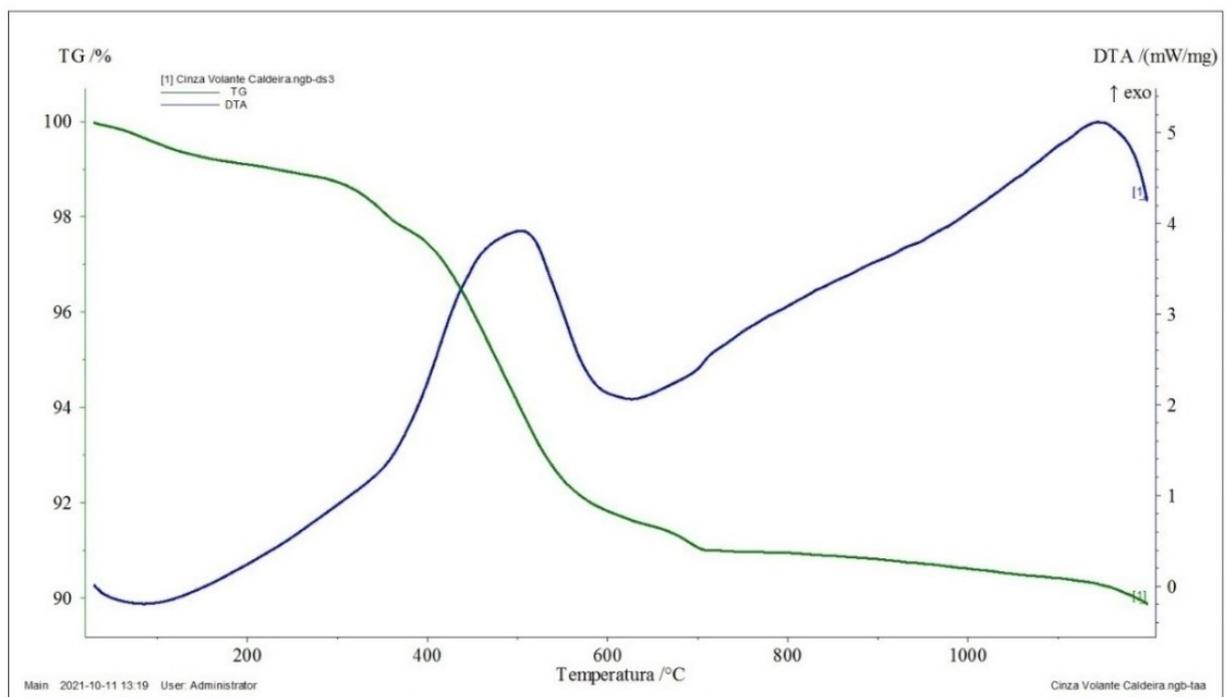
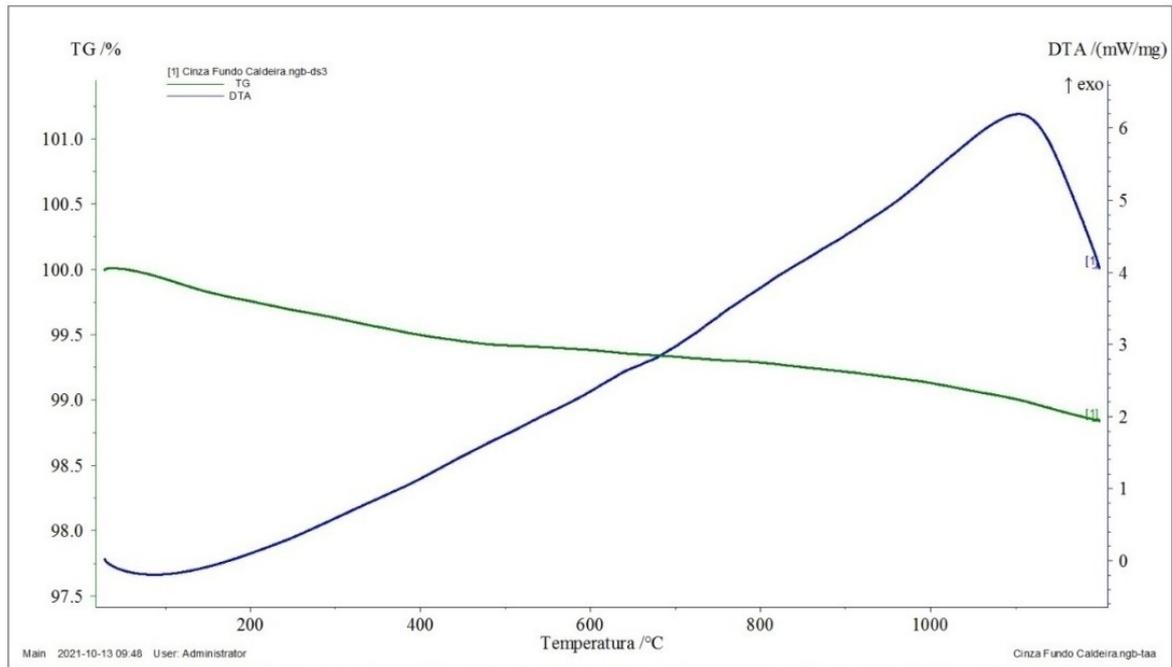


Gráfico 7 - Curva TG/DTA para as cinzas de fundo BAFT



4.2.3 Incrustações

Essencial para compreensão do fenômeno é a análise das incrustações encontradas no equipamento, que assim como as cinzas, são resíduos resultantes do processo de queima do material combustível, e no caso em estudo geram efeitos destrutivos no equipamento.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos da análise de Fluorescência de Raio X (FRX) das amostras das incrustações encontradas nas fornalhas dos equipamentos, divididas em vítrea 1 e vítrea 2, que representaram amostras de incrustado fluido (Fig. 17, zona 2) em diferentes pontos. Já a amostra porosa foi retirada da parte onde o incrustado tem aparência mais rochosa (Fig. 17, zona 1).

Tabela 16 – Composição química das incrustações dos equipamentos BAFT e FTB via FRX.

Elementos	Massa (%)				
	BAFT		FTB		
	Vítrea	Porosa	Vítrea 1	Vítrea 2	Porosa
CaO	30,0	35,9	46,01	50,5	45,3
SiO ₂	38,9	35,3	37,43	22,75	23,9
Al ₂ O ₃	11,1	9,3	-	10,5	10,69
Fe ₂ O ₃	3,5	3,8	6,4	6,34	10,195
K ₂ O	6,6	3,5	5,53	5,58	5,44
MgO	5,4	5,7	-	1,97	1,6
TiO ₂	0,5	0,6	1,14	0,82	0,93
P ₂ O ₅	2,6	4,4	0,29	-	0,52
Outros	1,4	1,5	2,01	1,516	1,41

As amostras vítreas e porosas foram coletadas de pontos diferentes, da boca do canhão (saída da fornalha para serpentina) e da câmara de combustão, respectivamente. A variação de temperatura entre as duas regiões aferidas pelos termopares em ambos os equipamentos, fica entre 200 e 400°C. O que sugere que a diferença entre as formas vítrea e porosa está na diferença de temperatura.

Nas amostras do equipamento BAFT há óxido de magnésio em proporções relativamente altas em relação as demais amostras, tanto das incrustações FTB, quanto em relação a composição das cinzas, isso é justificado pelo fato dos operadores adicionarem ao combustível, quando o equipamento apresenta sinais de formação de incrustação, como formação de pedras nas cinzas de fundo, ou escorrimento de cinza fundida.

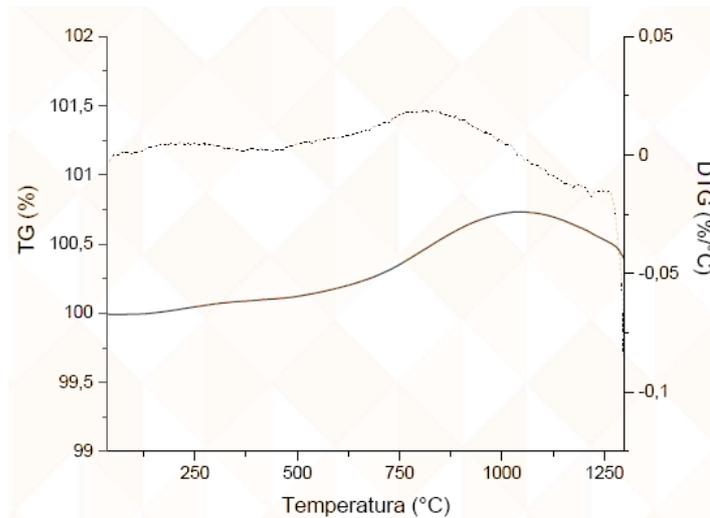
Comparativamente os teores de CaO das amostras de incrustação do equipamento BAFT diferem em proporção as amostras de incrustações do equipamento FTB, sendo que as amostras FTB apresentam uma relação SiO₂/CaO maior, indicando uma alta tendência na formação de incrustação. Outra diferença significativa é em relação a proporção de fósforo, que é um elemento que reduz o ponto de fusão da cinza. (Gupta *et al*, 1998).

Para o equipamento FTB a coleta de material combustível, cinzas, temperaturas e incrustações foram realizadas de forma simultânea a formação do

fenômeno, para as amostras de incrustações foram realizadas as três análises termogravimétricas.

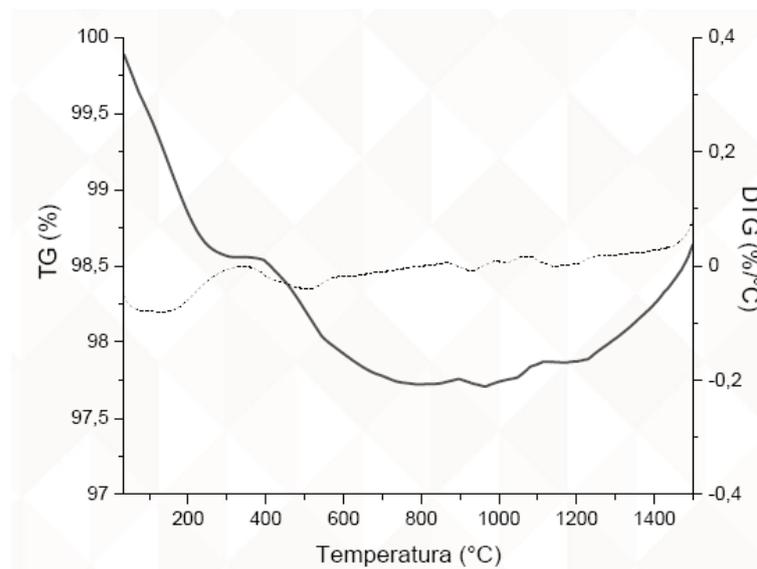
No Gráfico 8 resultante da análise TGA da amostra FTB vítrea 1 apresenta um ganho de massa de 0,4%, e nenhum evento exotérmico ou endotérmico significativo. O ganho pode ser explicado pela oxidação de compostos.

Gráfico 8- Análise termogravimétrica amostra FTB Vítrea 1



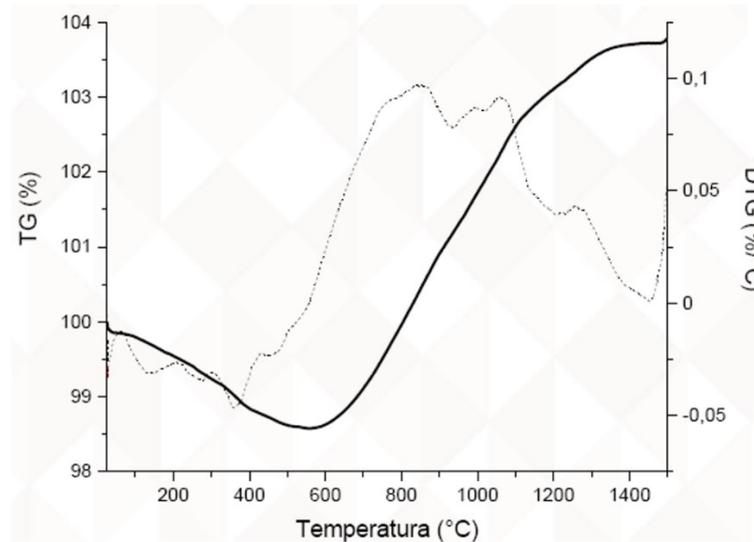
No Gráfico 9 resultante da análise TGA da amostra FTB vítrea 2 a perda total de massa foi cerca de 1,37%. Observa-se que entre as temperaturas 278°C e 374°C a amostra não apresentou nenhum comportamento de perda de massa e partir dos 940°C a amostra passou a ganhar massa, acentuando-se a partir dos 1230°C.

Gráfico 9 - Análise termogravimétrica amostra FTB Vítrea 2



Para o Gráfico 10 resultante da análise TGA da amostra FTB porosa, apresentou um ganho de massa de 3,8%. No gráfico também é perceptível que até a temperatura de 552°C a amostra havia perdido 1,4% de sua massa, no entanto a partir desta temperatura a amostra começou a ganhar massa acentuadamente.

Gráfico 10 – Análise termogravimétrica amostra FTB Porosa



Todas as amostras apresentam comportamento de ganho de massa nas faixas de temperatura de trabalho das fornalhas, este ganho de massa pode estar relacionado com um processo oxidativo. Para as amostras vítreas o processo ocorre acima dos 900°C enquanto para a amostra porosa o ganho de massa começa a partir dos 600°C. Na curva DTG para a amostra porosa é possível observar uma flutuação do ganho de massa que divide o processo em dois estágios, abaixo e acima dos 900°C.

4.2.4 Comparativo dos resultados

A análise das amostras coletadas do equipamento BAFT revelou uma inversão na relação SiO_2/CaO . A fração de CaO nas cinzas é relativamente alta em comparação com a fração inicial do combustível, sugerindo que uma parte significativa do CaO não é arrastada pelo fluxo e permanece na grelha, sendo removida pela extração de cinzas. Além disso, foi observada a presença de MgO nas amostras de incrustação BAFT vítrea e BAFT porosa, o que pode ser explicado pelo fato de os operadores adicionarem MgO ao combustível quando detectam o início da fusão das cinzas. Não foram encontrados vestígios de Al_2O_3 no combustível ou nas cinzas de

fundo, mas essa substância foi encontrada em quantidades significativas nas amostras de incrustação. A origem dessa alumina pode ser o tijolo refratário, rico em alumina, ou uma fração pontual mista do combustível. Chaloupková (2021, p.5) ilustra a presença de Al_2O_3 na biomassa em valores que variam entre 0,3 e 1,5%. Outro componente em destaque na incrustação é o P_2O_5 que para Brosnan (2004) também é um elemento que abaixa o ponto de fusão das cinzas.

A presença destes elementos químicos destoando da composição química do combustível é justificada pela grande variabilidade do combustível utilizado no Equipamento BAFT. Vale destacar que no momento da coleta do material combustível em campo o equipamento não apresentava indícios de formação de incrustação.

Para o equipamento FTB, é possível perceber a relação entre a sequência de combustão e a conversão do material combustível em cinzas de fundo, cinza volante e voláteis. Ao comparar a composição das amostras de combustível FTB-I e FTB-B em termos de SiO_2 e CaO , nota-se uma inversão nas proporções em relação à composição das amostras de incrustação FTB vítreas 1, FTB vítrea 2 e FTB porosa e das cinzas CV-FTB e CF-FTB. Isso também ocorreu nas amostras de incrustações e cinzas do equipamento BAFT. Por outro lado, ao comparar a composição da amostra de combustível FTB-R com as amostras de incrustações e cinzas, verifica-se que a proporção entre SiO_2 e CaO dos combustíveis é mantida nas composições das amostras de incrustações e cinzas. Isso evidencia a relação do combustível FTB-R com o material incrustado. A presença de Al_2O_3 na incrustação FTB vítrea 2 e FTB porosa, que não foi encontrado no FTB-R, indica que as amostras FTB-I e FTB-B também contribuem para a formação do incrustado. No entanto, a amostra FTB vítrea 1 não possui Al_2O_3 , o que sugere que a formação da incrustação vidrada é independente dos combustíveis FTB-I e FTB-B, mas pode ser afetada por eles.

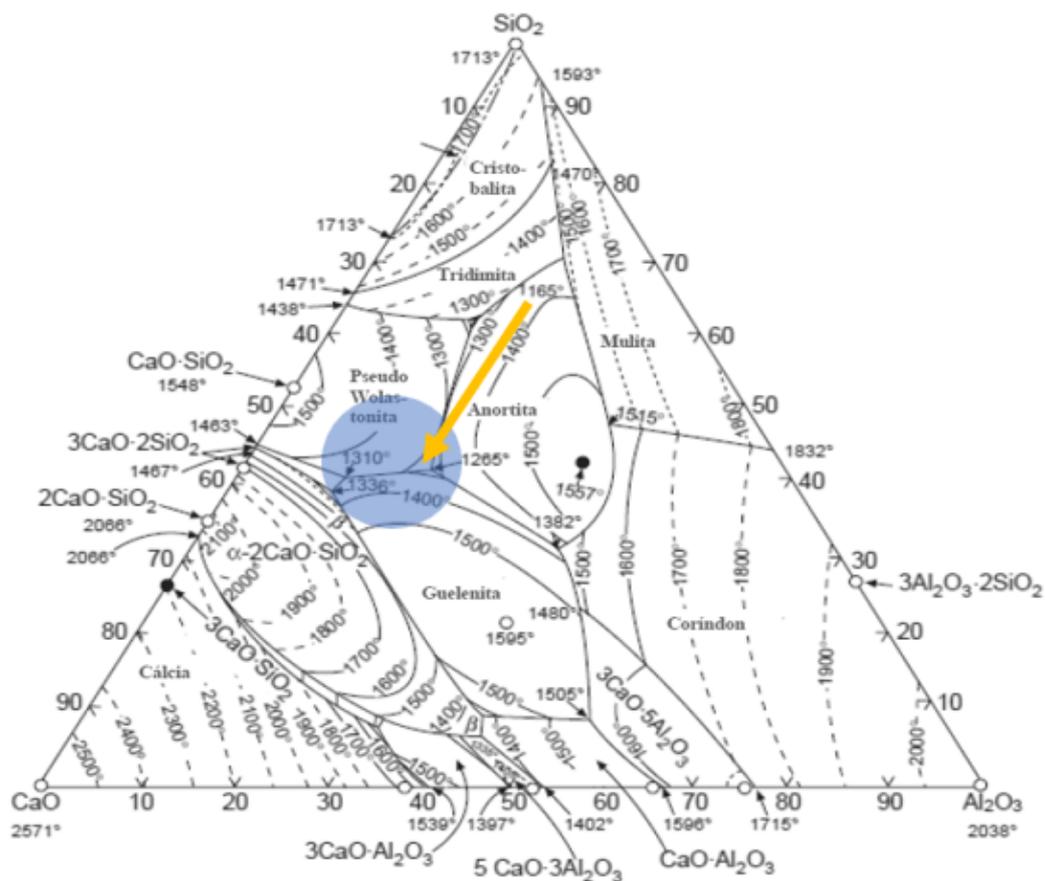
Constatou-se que não houve variação significativa nas análises de K_2O e Fe_2O_3 . Por outro lado, apenas na incrustação vítrea 2 e na incrustação porosa foram encontrados traços de MgO , em teores menores que 2%. Ressalta-se que não há instrução para adição de nenhum aditivo indireto ao combustível deste equipamento.

Considerando as reações indicadas por Niu *et al* (2016), nas faixas de temperaturas entre 1000 e 1200°C, ocorrem reações de sinterização entre óxidos SiO_2 , MgO , CaO e o Al_2O_3 . Para as análises dos diagramas ternários foram realizadas correções nas proporções dos elementos e demarcações, devido a presença dos

demais compostos. Para a análise utilizou-se os dados das amostras de incrustações (Tabela 15).

A observando o diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ (Fig. 28) comparando-o com as composições das incrustações vítreas e porosas, tem-se que com o aumento da relação de CaO sobre SiO_2 ocorre a redução da temperatura de fusão até um limite de 50% de CaO , direção expressa pela seta em amarelo. Em azul a região que concentra as proporções relativas à composição das incrustações estudadas, que teoricamente se posicionam entre a Gelenita, Anortita e Pseudo-wollastonita.

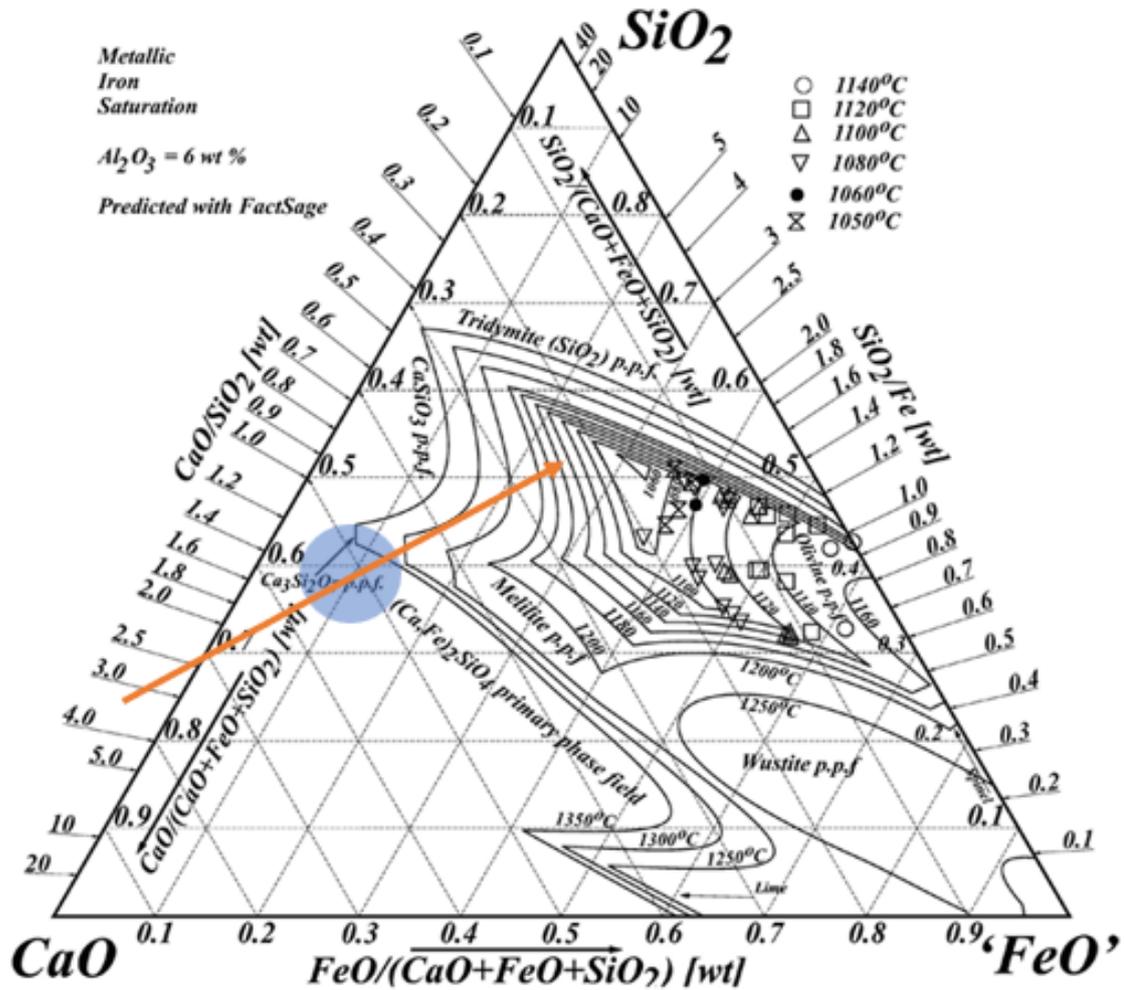
Figura 28 – Diagrama de equilíbrio de fases ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$



Fonte: adaptado de Mota [2017. p.63]

No diagrama ternário $\text{FeO}' - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ (Fig. 29) onde em azul a região que concentra as proporções relativas à composição das incrustações estudadas, a seta amarela indica que aumentando a quantidade de FeO , há uma redução da temperatura de fusão do composto formado.

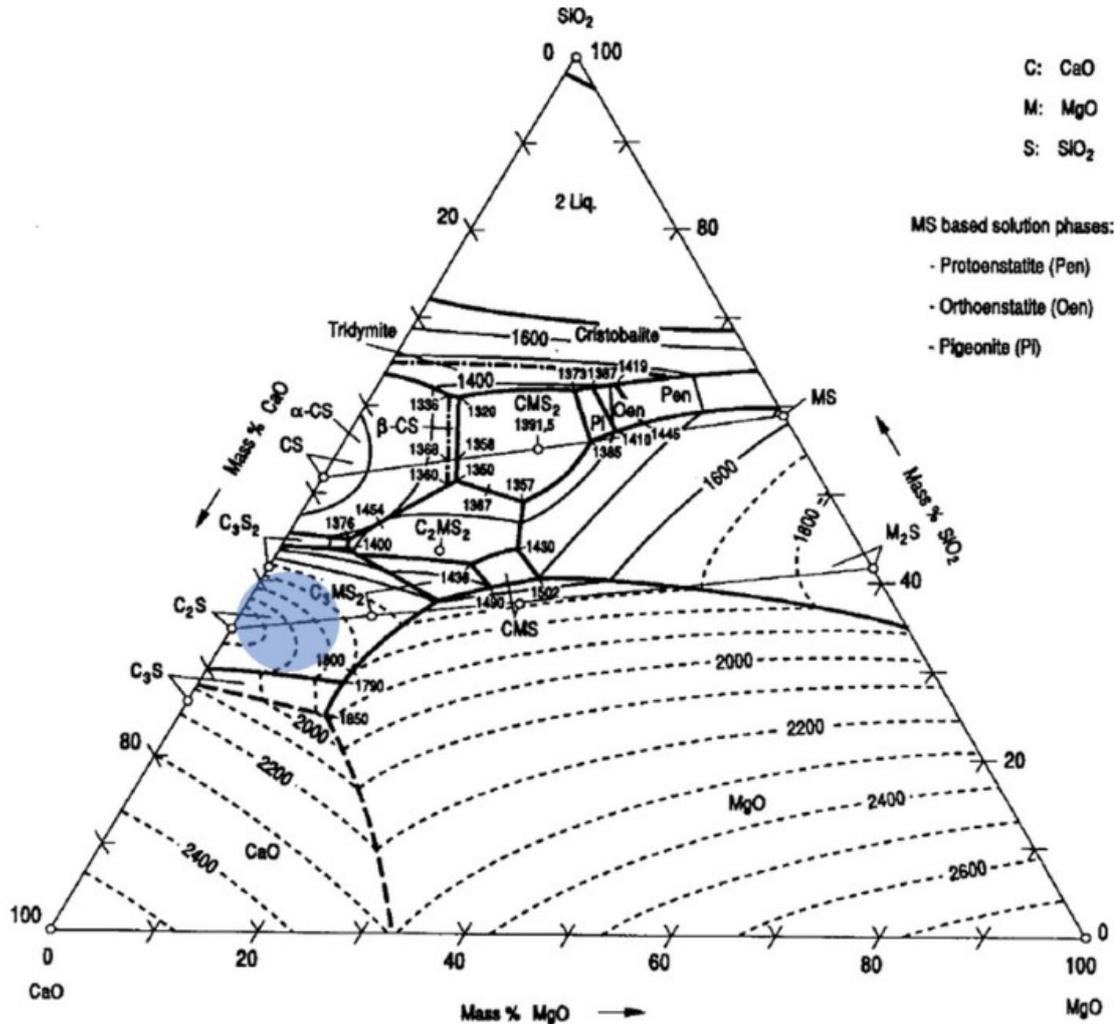
Figura 29 – Diagrama de equilíbrio de fases ternário FeO' – SiO₂ – CaO



Fonte: Adaptado de JAK et al [2007]

No diagrama ternário para o MgO– SiO₂ – CaO (Fig. 30), não observa-se variação significativa dentro das variações de MgO identificadas nas amostras. Em azul a região que concentra as proporções relativas à composição das incrustações estudadas.

Figura 30 – Diagrama de equilíbrio de fases ternário MgO– SiO₂ – CaO



Fonte: Adaptado de LIN et al [2018]

Mesmo conhecendo as possíveis reações de diagramas ternários envolvidos não é possível definir com exatidão as condições de composição química local ou plenamente os perfis de temperatura atuantes. (BRAGANÇA, 2010). Então, as informações obtidas devem ser consideradas como qualitativas.

4.3 PARAMETRIZAÇÃO ANALÍTICA

Nas Tabelas 17 e 18 são apresentados os resultados dos parâmetros analíticos segundo os índices estipulados por Gupta (1998). Estes resultados referem-se às análises da composição química das cinzas das amostras de biomassa e das

amostras de cinzas do equipamento FTB. A relação entre os fatores estes estão vinculados ao fluxo de massa, a qual é gerado pela queima do combustível e é composta em sua maior parcela pela carga mineral não combusta. Parte dessa massa produzem as cinzas de fundo, uma segunda parte é carregada e se acumula em forma cinzas volantes, e na situação estudada uma terceira parte adere em forma de incrustado as paredes refratárias.

Tabela 17– Parâmetros analíticos das cinzas das amostras de combustível

Índices	FTB -I	FTB - R	FTB -B	Parâmetro
1-Deposição	0,85	4,96	1,3	
2-Escória	0,02	0,12	0,02	<2
3-Incrustação	3,41	23,27	7,33	<0,6
4-Viscosidade	47,64	17,74	46,52	>65
5-Álcali	0,28	0,31	0,48	>0,17

Tabela 18– Parâmetros analíticos das amostras de cinzas

Índices	Cinzas volantes	Cinzas de fundo	Parâmetro
1-Deposição	2,92	1,49	
2-Escória	0,07	0,03	<2
3-Incrustação	14,17	8,46	<0,6
4-Viscosidade	26,28	42,68	>65
5-Álcali	0,33	0,4	>0,17

A biomassa com composição presente na amostra FTB-R apresenta um potencial de formação de depósitos sobre os refratários 03 vezes maior que as demais composições. Isto decorre dos maiores teores de CaO, em relação as demais amostras analisadas.

A baixa viscosidade do combustível FTB-R indica a alta capacidade de penetração no refratário. Essa baixa viscosidade também foi identificada nas cinzas volantes e nas amostras de incrustação. O que indica o vínculo de composição entre o incrustado e o combustível. Os escória e álcali não apresentam significativa variação.

4.4 ANÁLISES DOS DEPÓSITOS SOBRE AS AMOSTRAS DE REFRAFATÁRIO

Na Figura 37 tem-se a amostra 7 composta pelo tijolo 44% de alumina, com cinza de volante a 1200°C. Nesta são visíveis duas manifestações geradas pela incrustação, (1) uma camada superior com tonalidade diferenciada do incrustado que está diretamente sobre a superfície. As demais amostras dos tijolos de 30% e 44% de alumina, apresentaram comportamento similar, onde não foi possível identificar variações significativas nas imagens obtidas (Fig.31, Fig. 32 e Fig. 33).

Figura 31 Macrografias da seção transversal do refratário com 30% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT com ampliação de (A) 6,2x, (B) 10x, (C) 20x e (D) 50x.

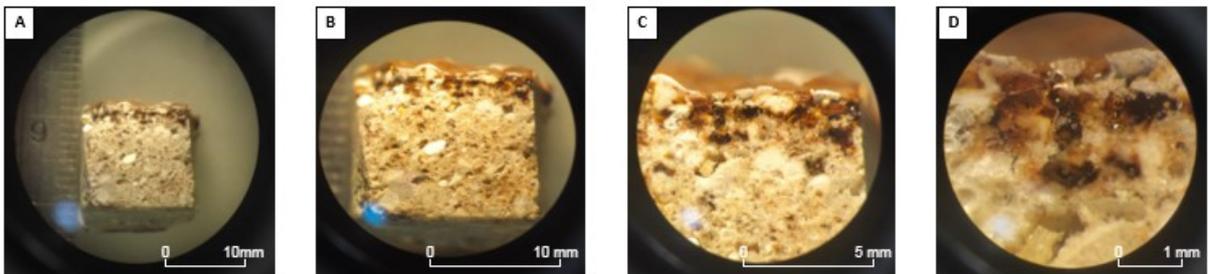


Figura 32 Macrografias da seção transversal do refratário com 44% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT com ampliação de (A) 6,2x, (B) 10x, (C) 20x e (D) 50x

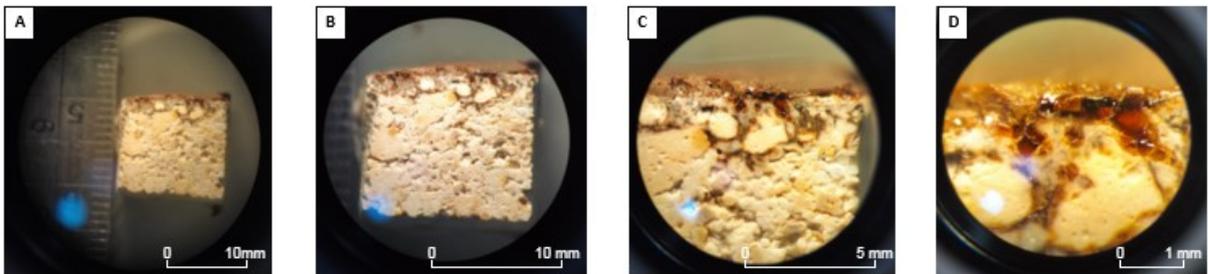


Figura 33 Macrografias da seção transversal do refratário com 62% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT com ampliação de (A) 6,2x, (B) 10x, (C) 20x e (D) 50x

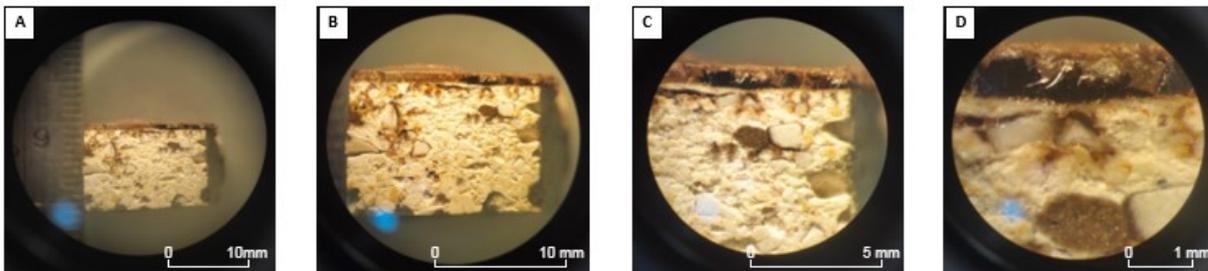
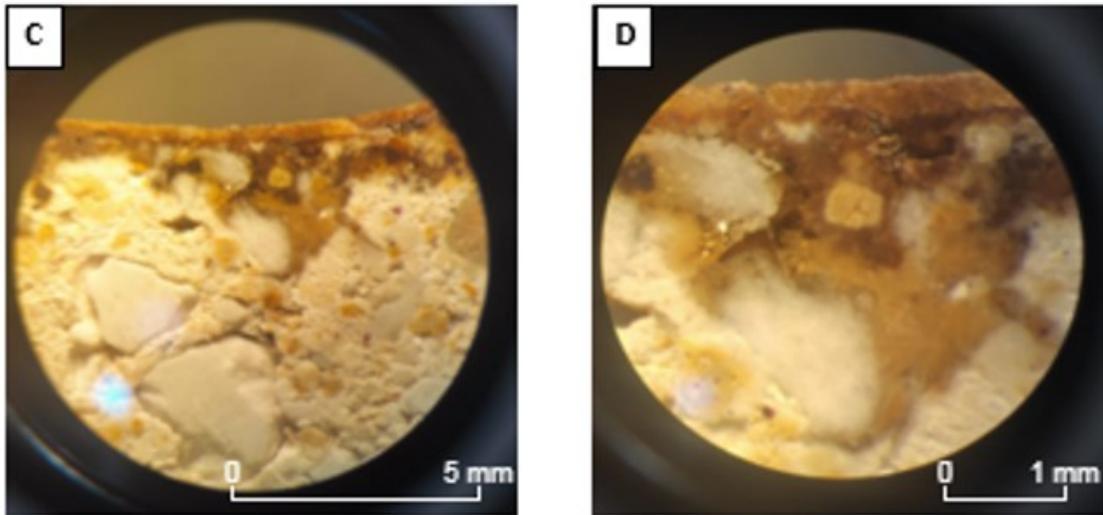


Figura 34 – Macrografias da seção transversal do refratário com 44% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT.



Com relação as amostras do tijolo 62% de alumina identifica-se a variação entre o comportamento da cinza de fundo (Fig. 38) e da cinza volante (Fig. 39), onde a cinza de fundo o comportamento identificado foi similar aos demais tijolos, mas os efeitos mais brandos de permeação no tijolo, a camada superior se manteve em mesma espessura e mesma tonalidade. Com a cinza volante, não ocorreu penetração relevante na face da amostra, mas também ocorreu a geração de uma camada superficial.

Figura 35 – Macrografias da seção transversal do refratário com 62% de Al_2O_3 e cinzas de fundo BAFT.

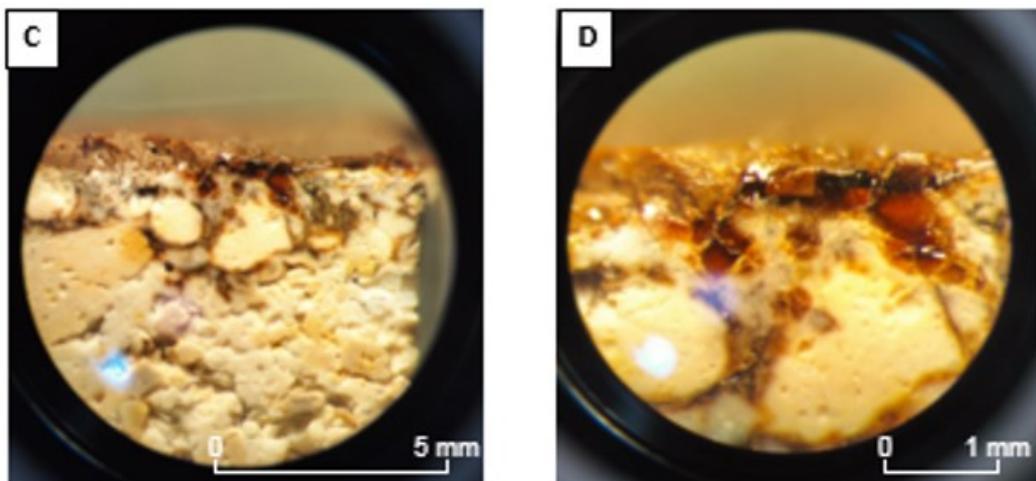
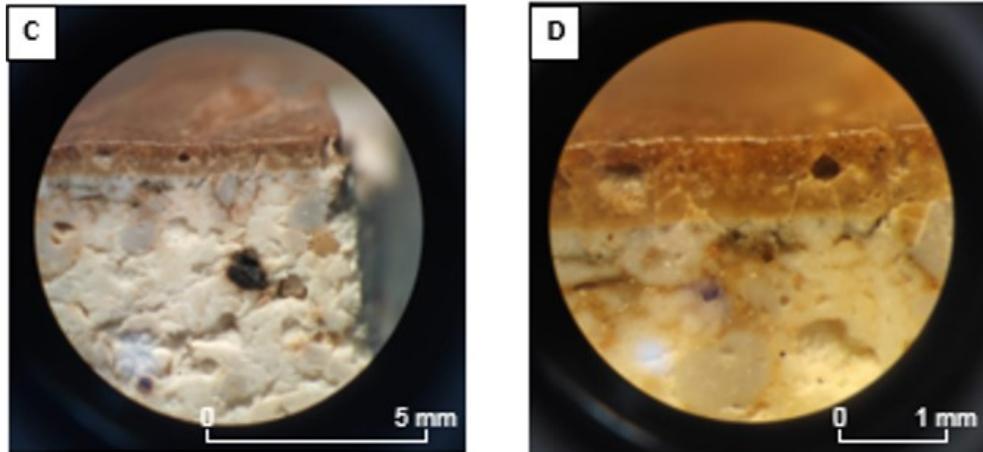


Figura 36 – Macrografias da seção transversal do refratário com 62% de Al_2O_3 e cinzas de volante BAFT.



Brosnan (2004) afirma que a formação de camada fina sobre a superfície do refratário pode formar uma camada protetiva contra abrasão. Diante das condições experimentais não é possível alegar que há a predisposição ao acúmulo intenso de incrustação sobre a superfície.

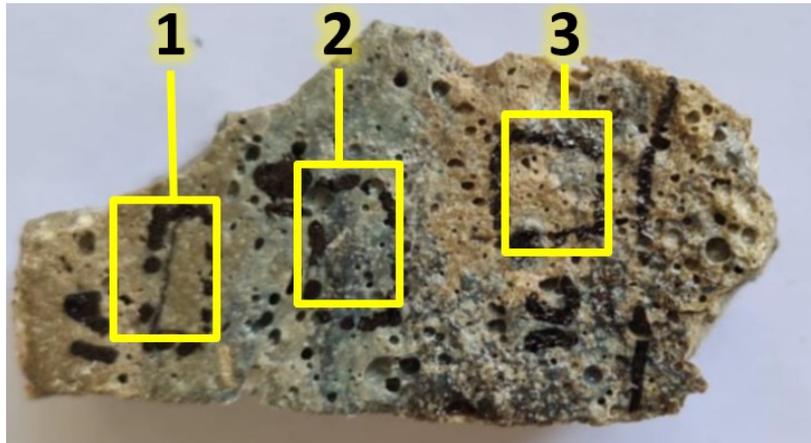
Telken (2018) comenta que a penetração capilar pelos poros, para os equipamentos que operaram com biomassa como combustível ocorrem em temperaturas similares as de equipamentos que utilizam combustíveis fósseis, temperaturas superiores aos 1200°C , neste encontramos esse fenômeno de penetração por volta dos 1100°C .

4.5 MEV/EDS

4.5.1 Amostra (a)

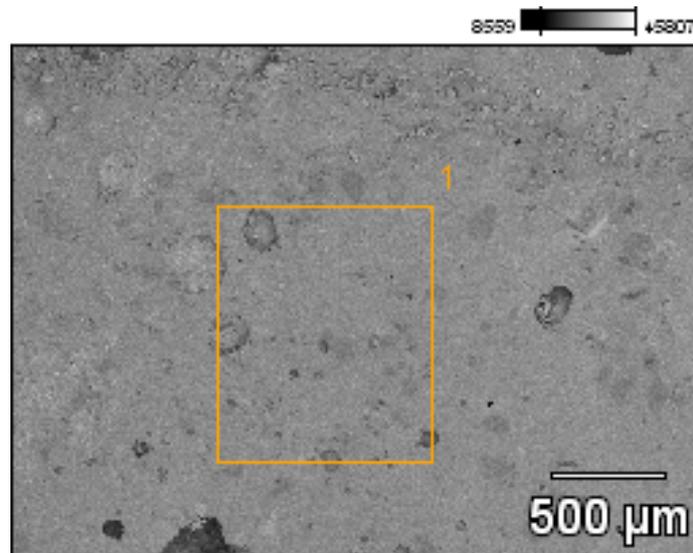
Na amostra (a) (Fig. 40) identificou-se camadas de incrustação paralelas a superfície com variações de tonalidade entre o marrom claro (1) próximo a superfície, tom azulado (2) e ao meio marrom escuro (3) na região mais profunda. Também se notou uma maior porosidade nas regiões de tom azulado e marrom escuro.

Figura 37 – Amostra (a) camada de incrustação



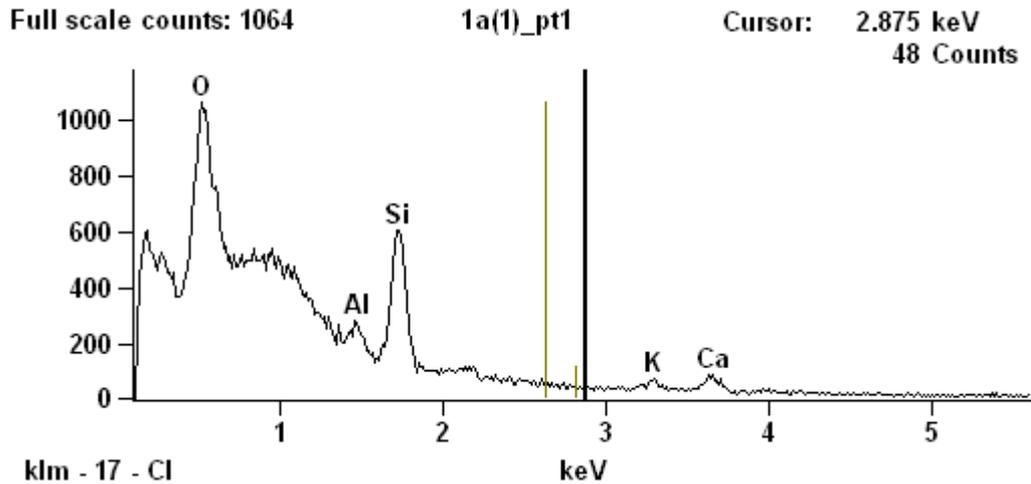
Para a amostra (a) tem-se três áreas de destaque, na Figura 41, tem-se a imagem obtida em MEV da área (1) em ampliação de 40x.

Figura 38 – Imagem MEV amostra (a) área (1) 40x.



É possível observar porosidade representada por bolhas distribuídas pela amostra com diferentes profundidades, também é visível variações de tonalidades (manchas) em formatos circulares distribuídos. A zona demarcada em laranja tem-se a região onde foi realizada o EDS. Como resposta o EDS apresentou espectro ilustrado na Gráfico 11.

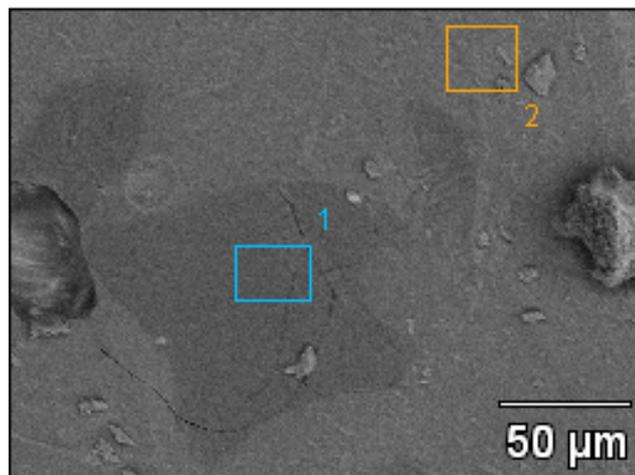
Gráfico 11 - Espectro de resposta EDS amostra (a) área (1) Zona (1).



No gráfico tem-se respostas sobre os elementos Al, Si, K e Ca, que na base óxido representam 9,8% de Al_2O_3 , 75,9% de SiO_2 , 3,7% K_2O e 10,6% CaO . Destaca-se a proporção de SiO_2 em relação ao CaO , contrastantes aos encontrados nas análises de FRX. K_2O e Al_2O_3 , qualitativamente se mantêm em proporção similar.

Na Figura 42 tem-se uma ampliação de 500x, onde foram realizadas a coleta dos espectros da matriz e das manchas da amostra (a).

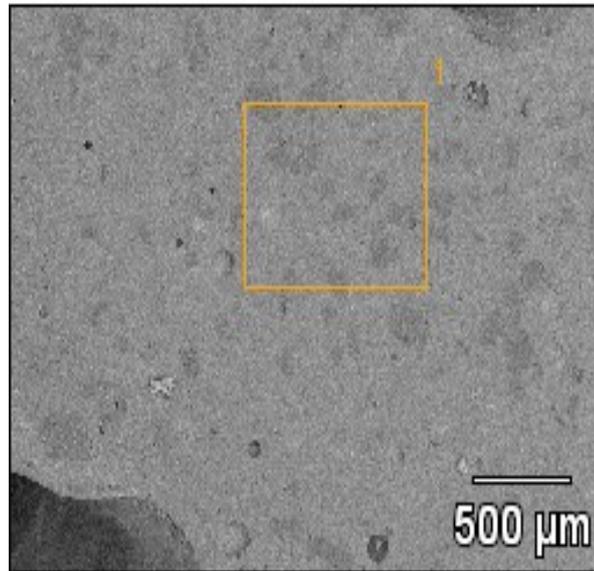
Figura 39 – Imagem MEV amostra (a) área (1) 500x



A resposta EDS da amostra (a) área (1) Zona (1), a zona escura na Figura 36. Enquanto para a matriz, Zona (2), tem-se a similar composição aferida em no espectro do Gráfico 11.

Na Figura 43, tem-se a imagem obtida em MEV da área (2) em ampliação de 40x.

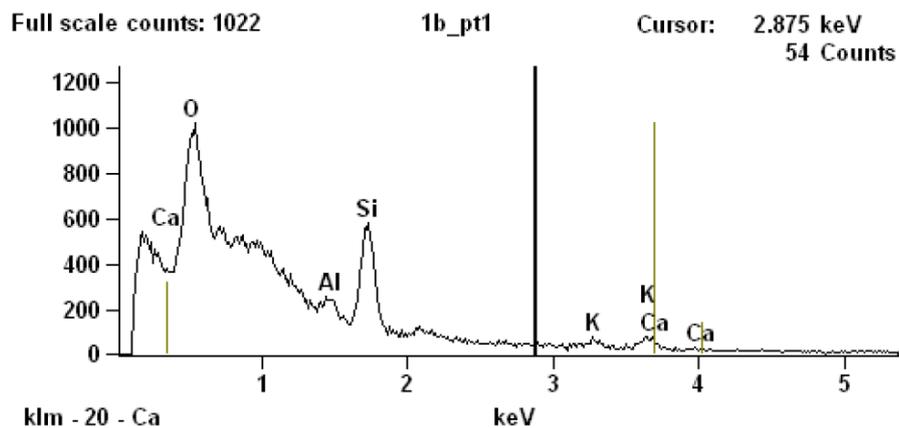
Figura 40 – Imagem MEV amostra (a) área (2) 40x.



A Figura 43, assim como na Figura 39 é possível observar a porosidade representada por pequenas bolhas distribuídas em diferentes profundidades. Além de visível a presença de manchas escuras em maior número.

A zona demarcada em laranja tem-se a região onde foi realizada o EDS. Como resposta o EDS apresentou um espectro ilustrado no Gráfico 12.

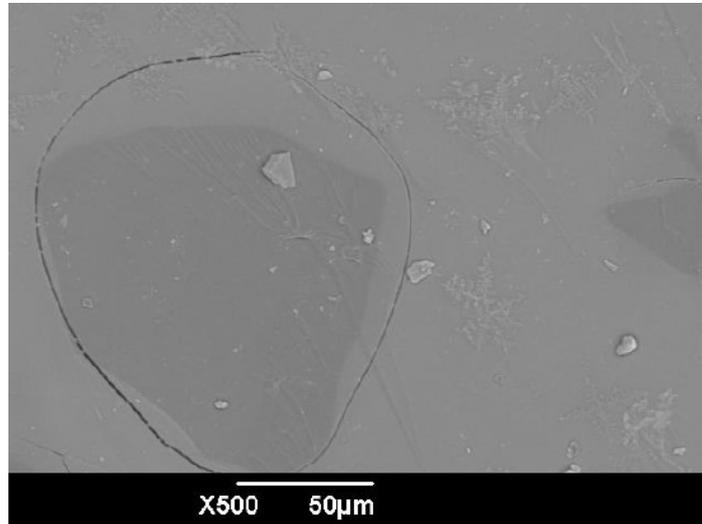
Gráfico 12 - Espectro de resposta EDS amostra (a) área (2) Zona (1).



No gráfico tem-se respostas sobre os elementos Al, Si, K e Ca, que na base óxido representam 10,0% de Al_2O_3 , 76,5% de SiO_2 , 2,8% K_2O e 10,8% CaO . Composição similar ao encontrado na área (1), mantendo resultados contrastantes de relação SiO_2/CaO com o visto nas análises de FRX. K_2O e Al_2O_3 , qualitativamente se mantêm em proporção similar.

Aplicando a ampliação de 500x na amostra (a) área (2) (Fig. 44), consegue-se inicialmente visualizar uma porosidade maior que a registrada na área (1).

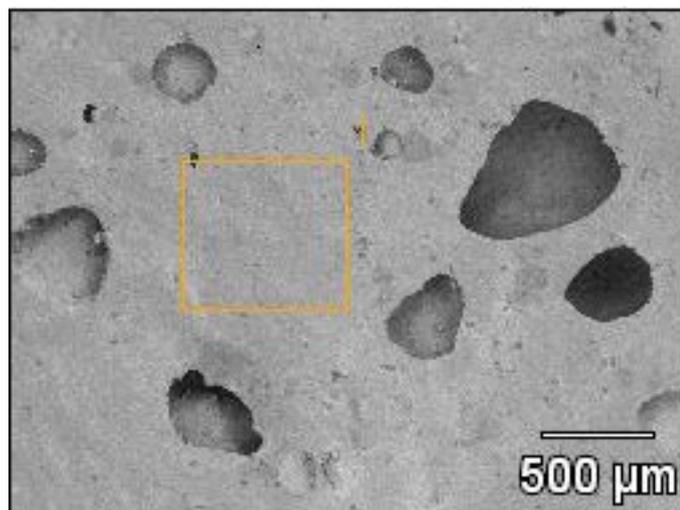
Figura 41 – Imagem MEV amostra (a) área (2) 500x



A resposta EDS não variou significativamente em relação aos resultados obtidos na amostra (a) área (2) Zona (1) em relação a região mais clara e a região mais escura.

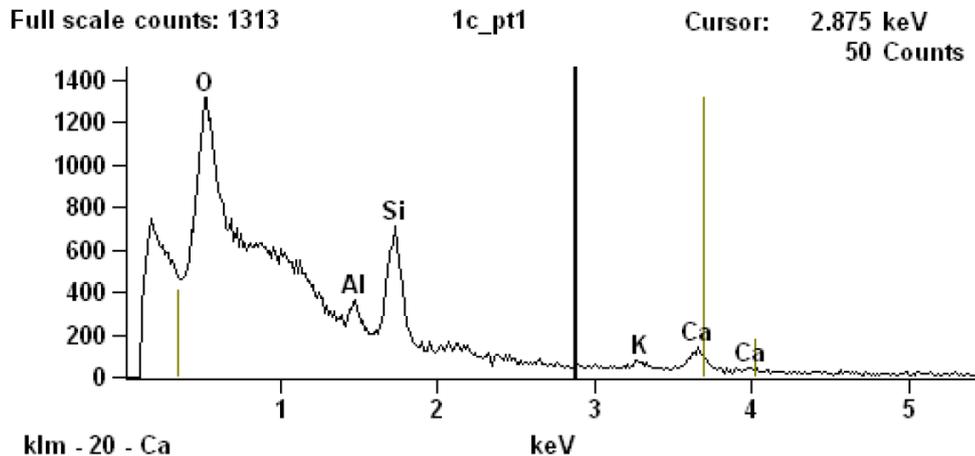
Na Figura 45, tem-se a imagem obtida em MEV da área (3) em ampliação de 40x, na qual é visível a intensidade da porosidade. Tentou-se realizar análises EDS sobre as superfícies internas dos poros, mas pela característica do processo EDS não foi possível obter dados conclusivos.

Figura 42 – Imagem MEV amostra (a) área (3) 40x.



Na zona demarcada em laranja foi realizada o EDS. Como resposta o EDS apresentou espectro ilustrado no Gráfico 13.

Gráfico 13 - Espectro de resposta EDS amostra (a) área (3) Zona (1).

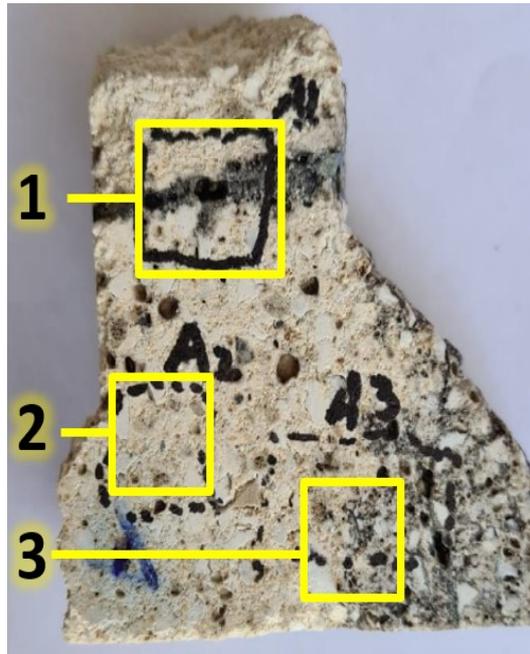


No Gráfico 13 tem-se respostas sobre os elementos Al, Si, K e Ca, que na base óxido representam 10,9% de Al_2O_3 , 69,3% de SiO_2 , 3,7% K_2O e 16,1% CaO . Composição similar ao encontrado na área (1) e área (2), mantendo resultados contrastantes de relação SiO_2/CaO com o visto nas análises de FRX. K_2O e Al_2O_3 seguem qualitativamente em proporção similar a análise FRX.

4.5.2 Amostra (d)

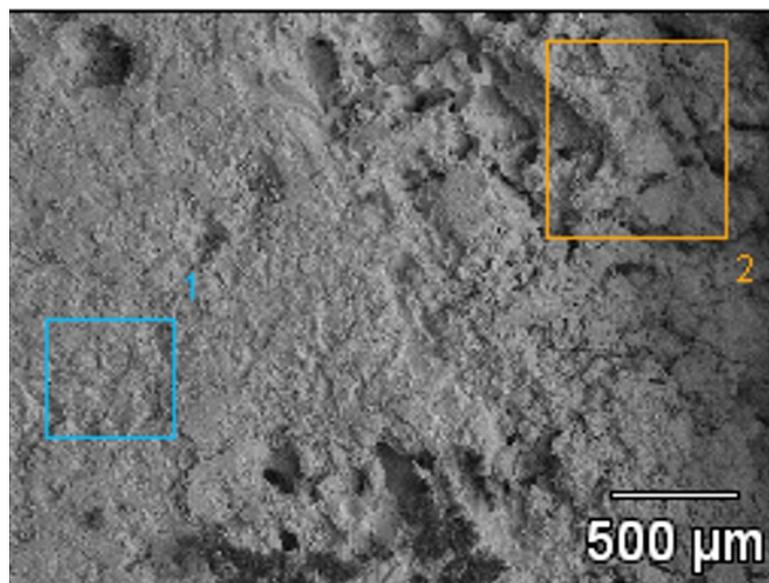
A amostra (d) (Fig. 46) foi retida por corte paralelo a superfície. São três as áreas de interesse, uma fenda entre faces refratárias, a matriz refratária, e a faixa interação entre incrustação e refratário.

Figura 43 – Amostra (d) região afetada do refratário corte paralelo à superfície



Na Figura 47 tem-se a imagem MEV da área (1) onde consegue-se ver duas condições, com a superfície menos rugosa a região da matriz refratária (zona 1) e na região mais rugosa a escória (zona 2) entre as faces da fenda.

Figura 44 – Imagem MEV amostra (d) área (1) 40x.



Das zonas demarcadas (1) e (2) foram realizadas as observações, as quais geraram as respostas apresentadas nos Gráficos 14 e 15 respectivamente.

Gráfico 14 - Espectro de resposta EDS amostra (d) área (1) Zona (1).

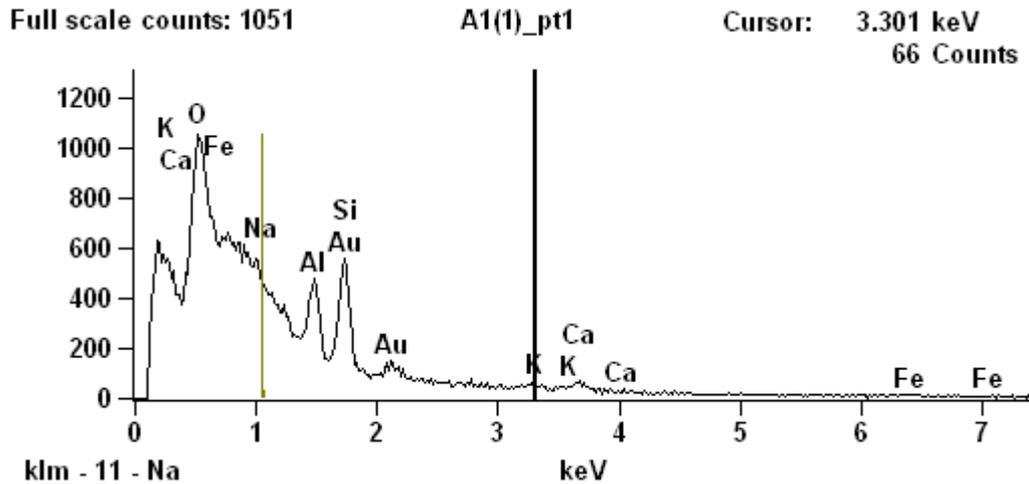
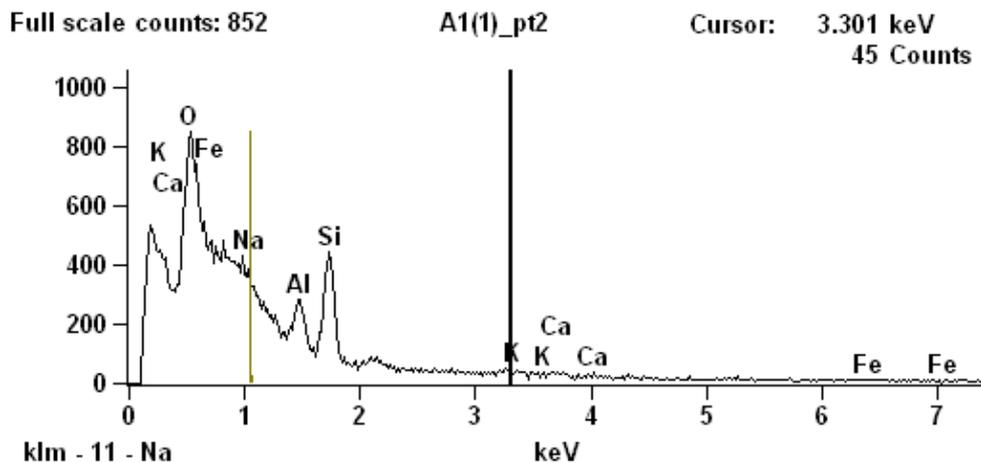


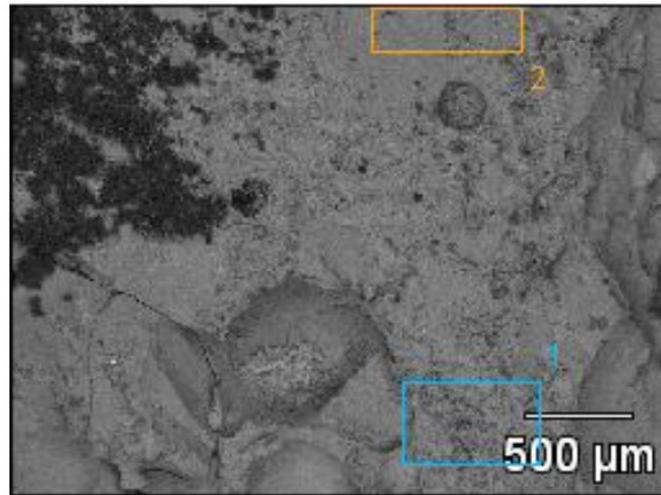
Gráfico 15 - Espectro de resposta EDS amostra (d) área (1) Zona (2).



O Gráfico 14 apresenta valores de 3,7% CaO; 57,4% SiO₂; 31,8% Al₂O₃; 4,4% Fe₂O₃ e 2,7% K₂O e para o Gráfico 15 os valores de 2,9% CaO; 69,5% SiO₂; 23,9% Al₂O₃; 2,0% Fe₂O₃ e 1,7% K₂O. O tijolo que compõe a matriz é o ZTT 38, que possui uma média de 30% de alumina, isso justifica o alto teor de alumina encontrado. Este migrou para o interior da fenda, adicionando Al₂O₃ a composição da escória. Um destaque é que em ambos os resultados os teores de CaO são relativamente baixos quando comparados aos obtidos nas análises de FRX e EDS das amostras de incrustações, o que indica uma baixa contaminação e interação nestas duas regiões pelo material formador do incrustado.

A Figura 48 apresenta a zona 2, nesta realiza-se duas observações EDS. Onde buscou-se identificar variações na composição, não foi possível avaliar as superfícies internas dos poros por limitação da técnica do equipamento MEV/EDS.

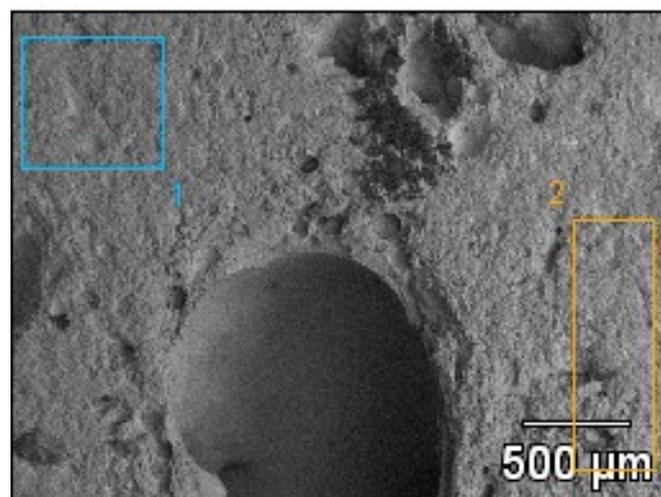
Figura 45 – Imagem MEV amostra (d) área (2) 40x



As repostas de composição obtidas pela análise EDS foram 1,5% CaO; 71,6% SiO₂; 23,2% Al₂O₃; 0,8% Fe₂O₃ e 0,4% K₂O para a zona (1) e 1,5% CaO; 70,2% SiO₂; 25,4% Al₂O₃; 1,8% Fe₂O₃ e 1,0% K₂O para a zona (2), composição similar ao especificado pelo fabricante de refratários, mas com uma redução no quantitativo de oxido de alumínio.

Na Figura 49 tem-se a área (3), nesta buscou-se identificar a diferença entre a composição do material presente na matriz refratária e a região com aparente interação com a incrustação.

Figura 46 – Imagem MEV amostra (d) área (3) 40x



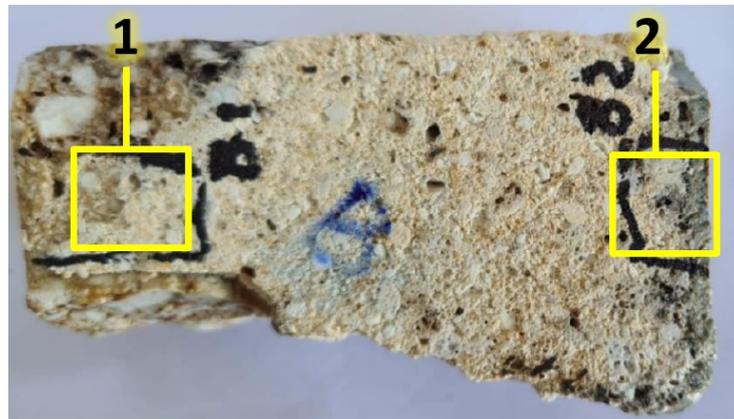
Nos espectros de resposta EDS para não foi encontrada diferença de composição nas análises realizadas, ambas com poucas variações, sendo a zona (1) 0% CaO; 72,5% SiO₂; 24,7% Al₂O₃; 1,3% Fe₂O₃ e 1,5% K₂O e a zona (2) 0,7% CaO;

73,6% SiO₂; 22,8% Al₂O₃; 1,4% Fe₂O₃; 1,4% K₂O. Em relação a matriz apresentada na zona (2) da área (2) identifica-se apenas uma redução a proporção de Al₂O₃.

4.5.3 Amostra (e)

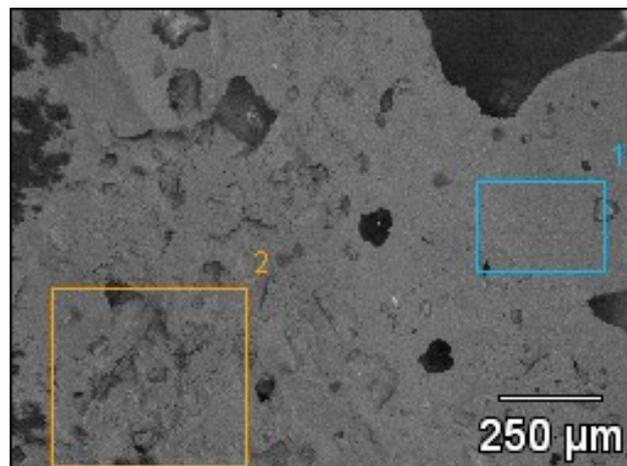
Na Figura 50 tem-se a amostra (e) realizada por um corte perpendicular na superfície incrustada, nessas são duas áreas de interesse, área (1) zona com aparente difusão de escoria e a área (2) que apresenta uma camada superficial e permeação. A variação no aspecto pode estar ligada a condição de interação entre refratário e o material incrustado. Não houve condição técnica de avaliação de possível variação de temperatura entre as face e fluxo de particulados.

Figura 47 – Amostra (e) região afetada do refratário corte perpendicular à superfície.



A imagem MEV sobre a área (1) é apresentada na Figura 51, nessa tem-se duas zonas, na zona (1) com aparência menor rugosidade e a zona (2) com aparência de maior rugosidade, representando a zona incrustada e matriz refratária, respectivamente.

Figura 48 – Imagem MEV amostra (e) área (1) 80x



As duas regiões possuem aparência distintas entre si, mas como pode ser observado nos Gráficos 16 e 17. Não possuem significativa variação em sua composição química.

Gráfico 16 – Espectro de resposta EDS amostra (e) área (1) Zona (1)

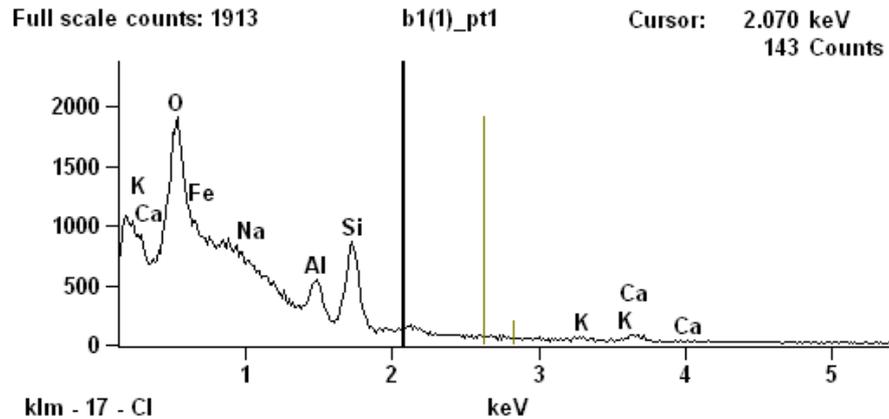
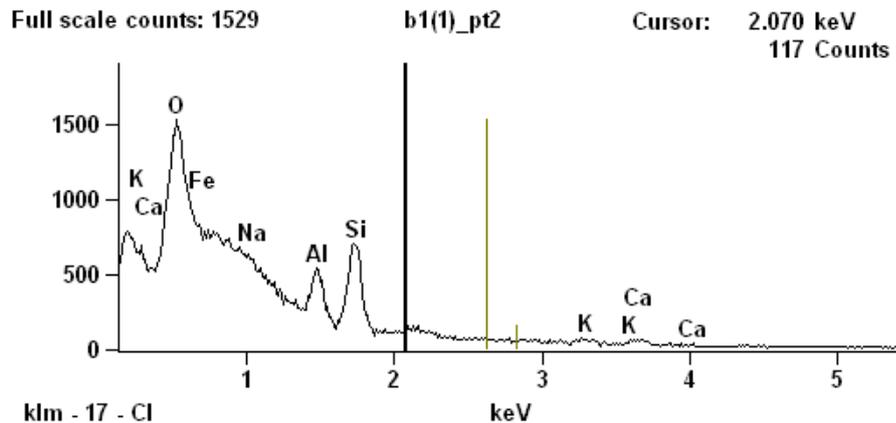


Gráfico 17 - Espectro de resposta EDS amostra (e) área (1) Zona (2).

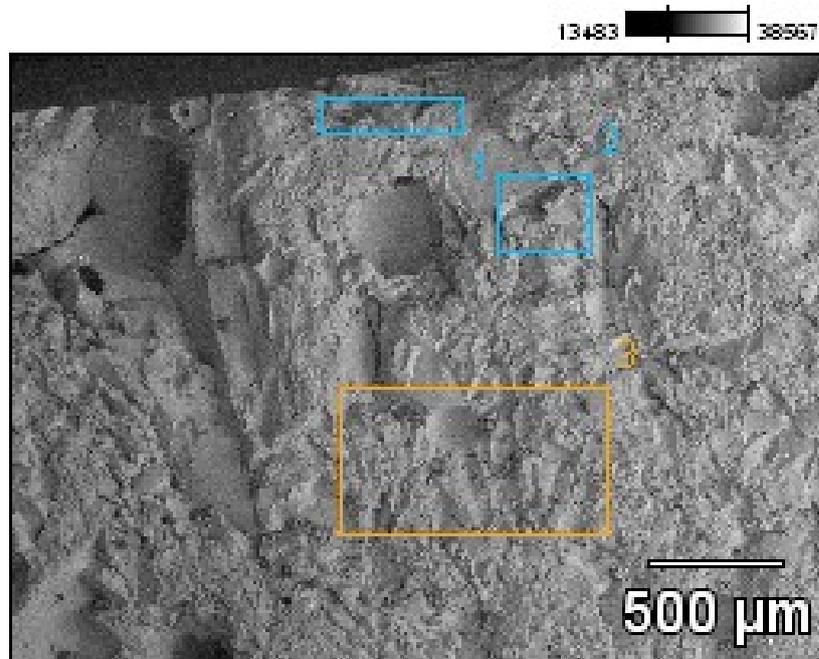


A zona (1) possui em sua composição 6,0% CaO; 65,1% SiO₂; 23,8% Al₂O₃; 0% Fe₂O₃ e 5,1% K₂O enquanto a zona (2) de 3,2% CaO; 64,5% SiO₂; 27,7% Al₂O₃; 1,8% Fe₂O₃ e 2,8% K₂O. A presença de um teor maior de CaO e um teor menor de Al₂O₃ indica uma diluição do alumínio oriundo da matriz junto ao incrustado, a zona (2) possui requisitos de CaO e pouco acima do que encontrado nos espectros anteriormente coletados da matriz refratária, indicando uma possível migração do CaO para a Matriz refratária.

A Figura 52 mostra a imagem relativa à área (2), nesta foram selecionadas três zonas. A zona (1) referente a camada superficial em tom azulado similarmente ao encontrado nas amostras de incrustação. A zona (2) representa a região de transição,

onde se visualiza uma diluição de coloração entre matriz refratária e a incrustação. A zona (3) é a parte da matriz refratária imediata após a região de aparência afetada.

Figura 49 – Imagem MEV amostra (e) área (2) 40x



Para as análises EDS das zonas selecionadas tem-se os espectros de resposta nos Gráficos 18, 19 e 20.

Gráfico 18 - Espectro de resposta EDS amostra (e) área (2) Zona (1).

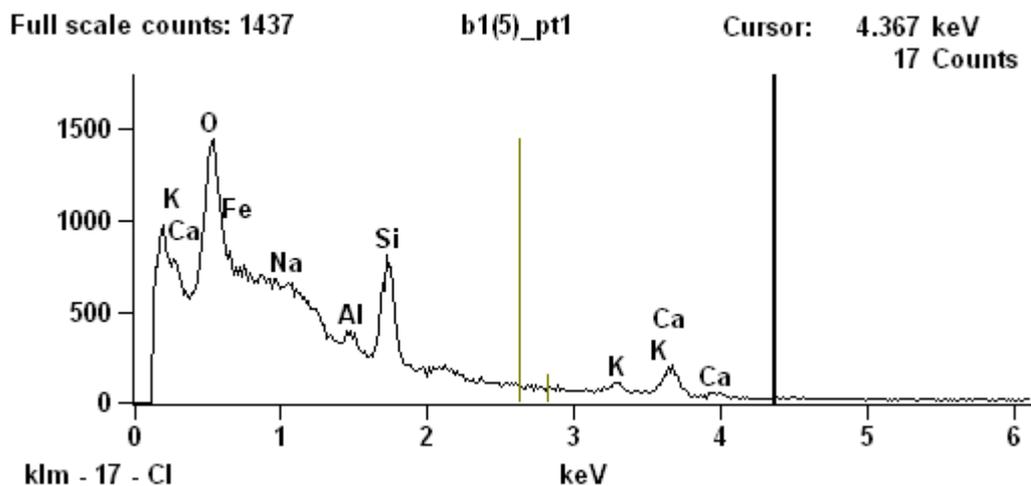


Gráfico 19 - Espectro de resposta EDS amostra (e) área (2) Zona (2).

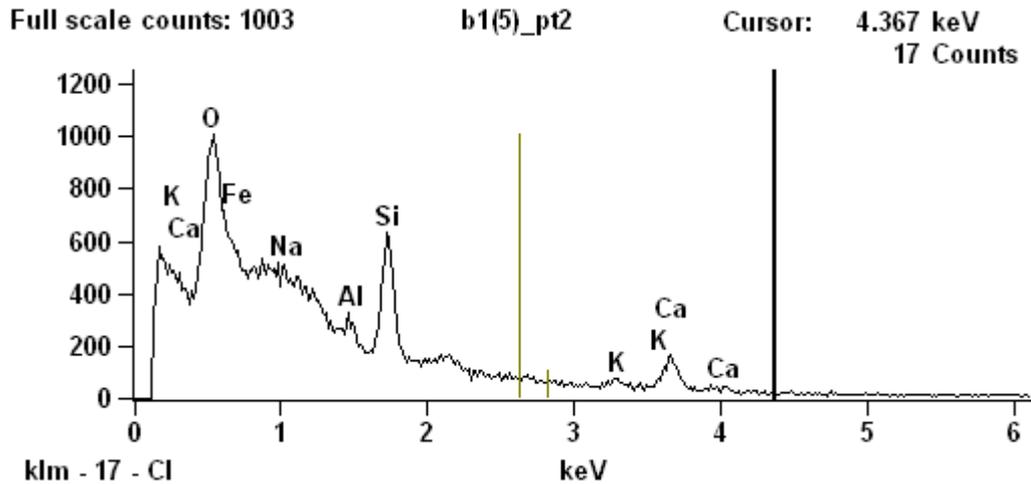
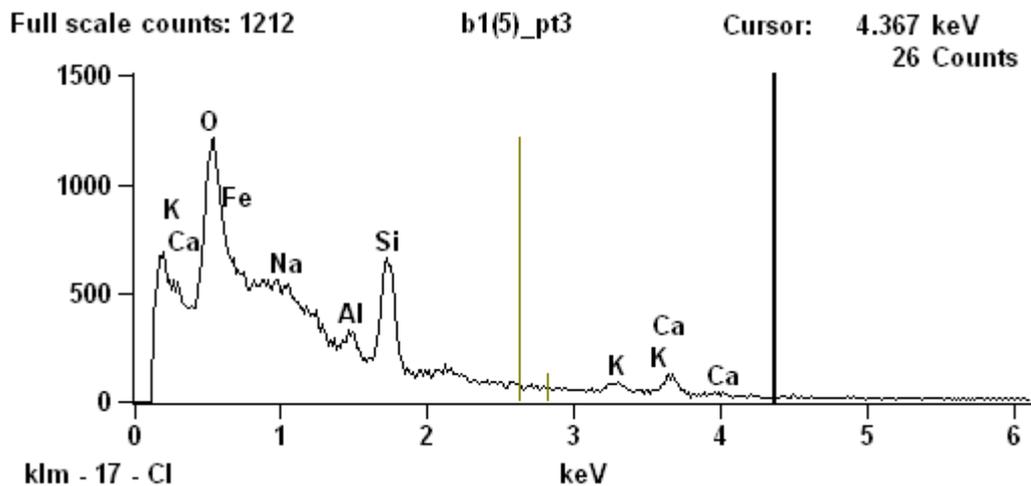


Gráfico 20 - Espectro de resposta EDS amostra (e) área (2) Zona (3).



Agrupando os dados de composição obtidos a partir dos espectros EDS apresenta-se a Tabela 19.

Tabela 19 – Composição elementar amostra (e) área (2) Zona (1), zona (2) e zona (3).

Elementos	Zona (1)	Zona (2)	Zona (3)
CaO	22,5 %	22,0%	13,6%
SiO ₂	64,53%	61,6%	71,5%
Al ₂ O ₃	9,6%	9,1%	11,2%
Fe ₂ O ₃	-	3,9%	-
K ₂ O	3,7 %	3,4 %	3,7 %

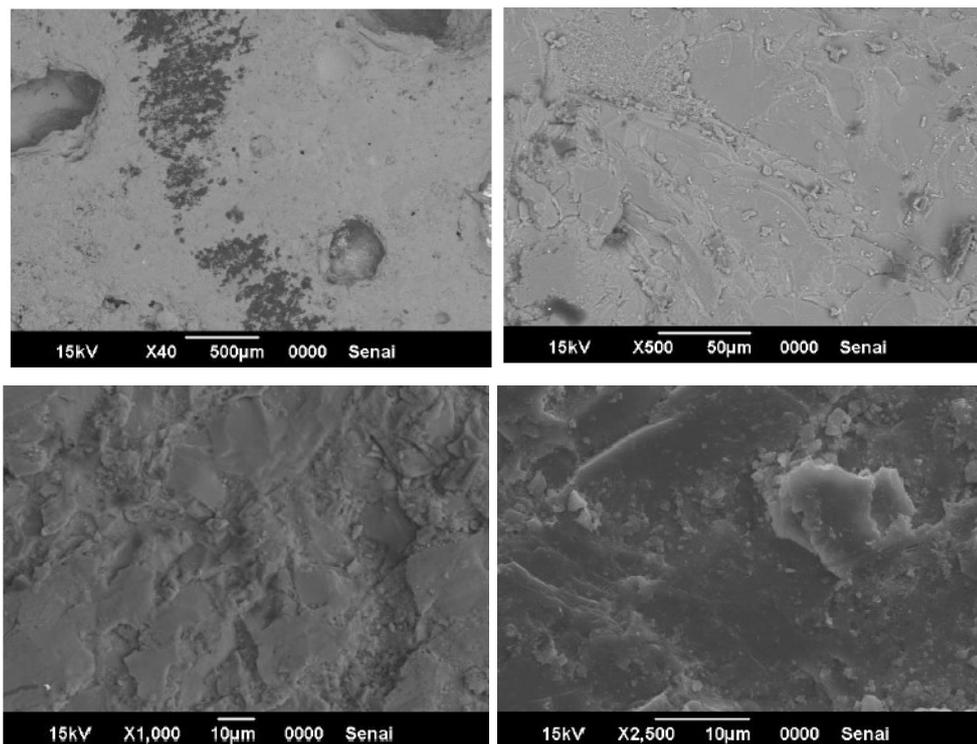
Na Tabela 17 destaca-se a baixa variabilidade de composição entre a camada de incrustação da zona (1) e a faixa de aparente contaminação, zona (2). É válido

salientar que para a zona contaminada da área (1) tem-se a mesma composição. Na zona (3) tem-se uma redução do teor de CaO com a elevação dos teores de Al_2O_3 e SiO_2 , neste o teor de Al_2O_3 ainda é menor que o identificado na matriz de refratário puro. A presença de Fe_2O_3 apenas na zona (2), o que indica uma migração das superfícies de contato e superior para o centro de corrente do processo de solidificação lenta.

4.5.4 Considerações gerais

Como as observações em MEV e as análises EDS foram realizadas de modo exploratórios, certas amostras manifestaram informações relevantes. A Figura 53 obtida sobre a matriz refratária da amostra (d), ilustra a morfologia superficial em ampliações superiores.

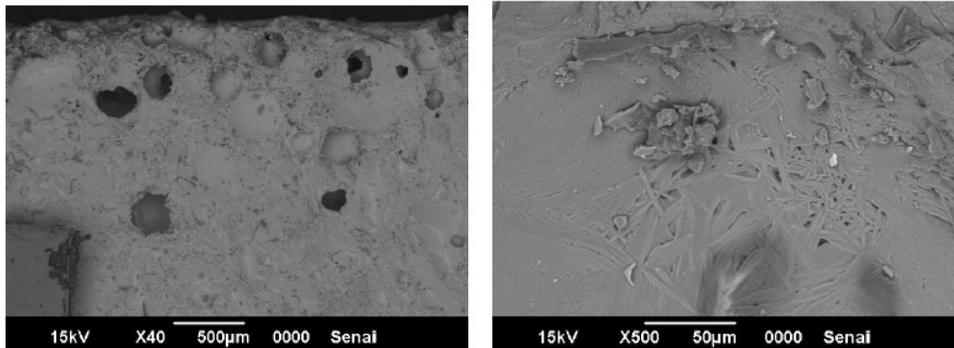
Figura 50 - imagem MEV matriz refratária amostra (d)



A sequência de aplicação de 40x, 500x, 1000x e 2500x ilustra possíveis sinais de laminação superficial no tijolo, essas camadas podem funcionar como macro poro conectado, o que eleva a tendência de penetração da incrustação. Não são observados grãos em formato de agulha, a aparência de fusão e grãos arredondados na superfície a 2500x indica condição de sinterização o que é gerado por temperaturas elevadas (LIMA, 2008).

Na Figura 54 tem-se as imagens obtidas sobre a incrustação da amostra (e). Nesta é possível ver a formação de estruturas em forma de agulha já com a ampliação de 500x esta é gerada no processo de solidificação da incrustação que se encontra na forma fundida.

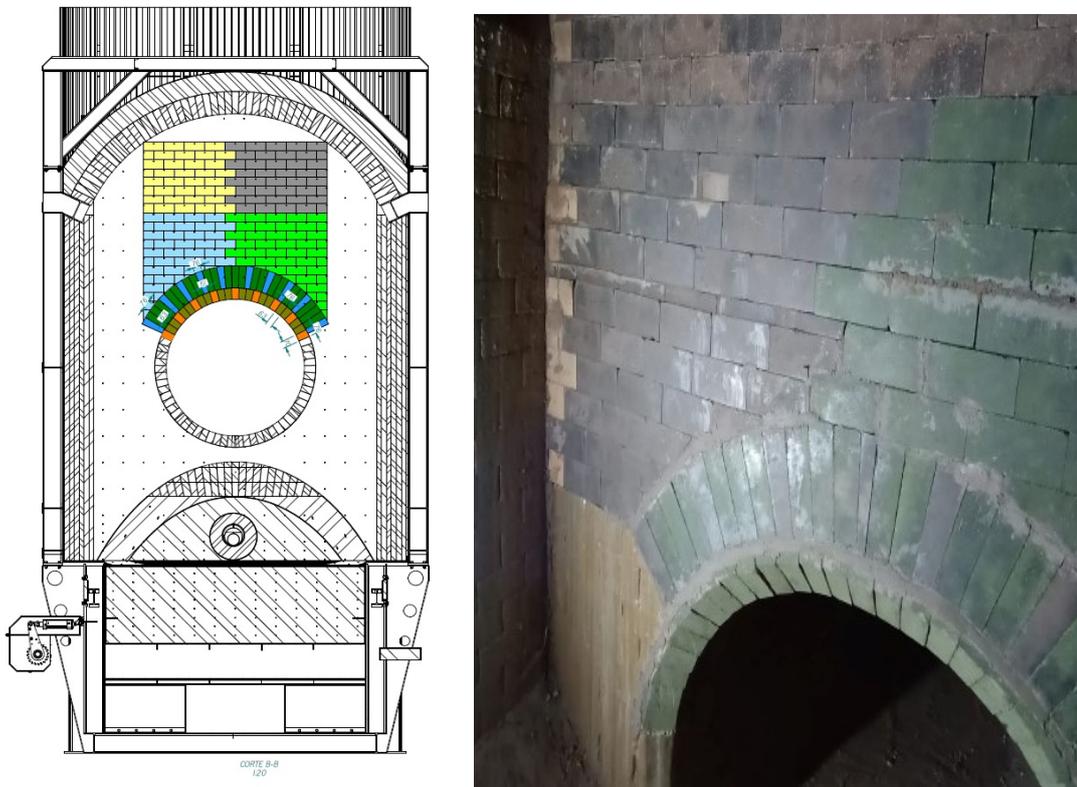
Figura 51 - imagem MEV matriz refratária amostra (e)



4.6 TESTE EM CAMPO

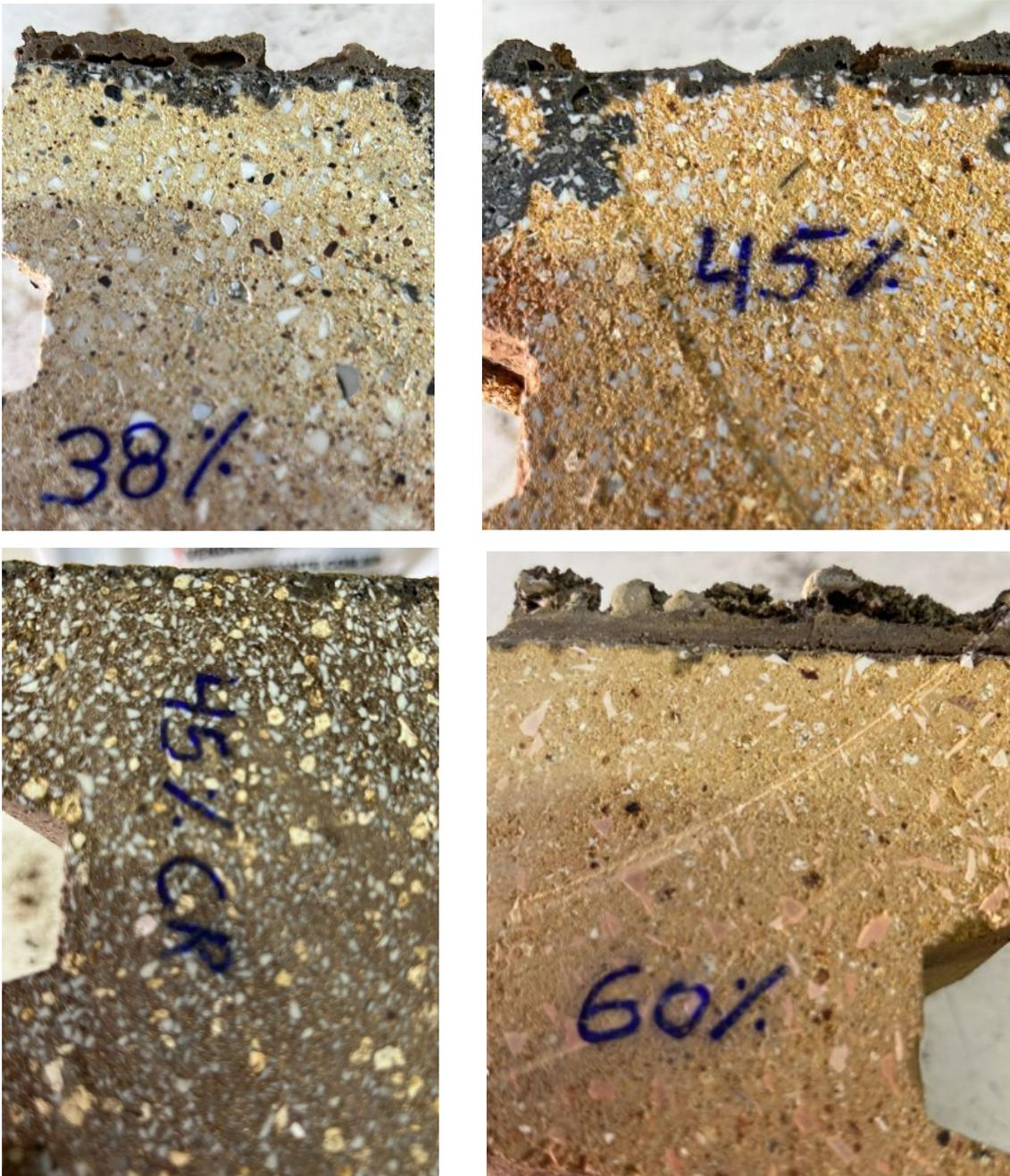
De modo a obter dados do ambiente real em paralelo aos ensaios e experimento laboratorial, foi realizado um teste em campo, no equipamento FTB. Este teste teve por objeto avaliar o comportamento de diferentes tipos de tijolos aplicados na superfície que sofre maior agressão. Para a execução do teste foi proposto a divisão da parede, onde fica a boca do canhão, em quatro partes onde serão substituídos os tijolos originais por tijolos com configuração predefinida. Para este foram escolhidos os tijolos ZTT 380QL (amarelo), ZTT 450QL (cinza), ZTT 600QL (azul) e o ZTT 450 CR (verde) conforme Figura 55. Os tijolos QL foram escolhidos pela variação de alumina, quanto maior o teor de alumina, maior a temperatura de trabalho. Já o tijolo CR, que possui adição de cromo em sua composição, é um tijolo especial utilizado em aplicação em fornos de fundição de alumínio, trata-se de um tijolo de alto custo, este foi escolhido pelo fato de refratários cromíticos serem caracterizados como inertes, e possuírem resistência a reagentes básicos e ácidos (VICTORIA, 2020, p.34).

Figura 52 – Distribuição de tijolos na parede do canhão com variações nos teores de alumina e adição cromo.



Após a aplicação dos tijolos o equipamento foi posto em funcionamento, a operação do equipamento possui ciclos semanais, mas o intervalo de resfriamento é longo durando mais de 48h para viabilizar o acesso ao interior da fornalha. Então o intervalo foi de 45 dias entre aplicação e retirada de amostras dos tijolos instalados (Fig. 56).

Figura 53 – Amostras de refratários aplicados no teste de campo com variações nos teores de alumina e adição cromo.



Considerando o curto espaço de tempo de aplicação e as condições mais brandas de temperatura todos os tijolos obtiveram bom desempenho. O ZTT 380 QL e o ZTT 450 QL apresentaram infiltrações de escória, o que era esperado, já que estes são mais sensíveis a temperatura. A penetração teve profundidade máxima de 5mm para o ZTT 380 QL e 14mm para o ZTT 450QL, apesar da escória apresentar alto grau de fluidez. O fato de ambos possuírem sensibilidade diferente a refratariedade imposta pelo teor de alumina ambos foram atacados pela escória de modo similar, o

que indica que a proporção de alumina e o grau resistência de temperatura não foram influentes no fenômeno.

O tijolo ZT 600 QL apresentou uma capacidade significativa de bloquear a infiltração do vidro, apresentou pontos sutis de princípios de infiltração, o que indica que a longo prazo aumentará o grau de degradação do refratário pela incrustação.

O tijolo ZTT 450 CR, conseguiu associar a refratariedade com a resistência a penetração de escoria, pela presença do cromo. A amostra não apresentou nenhum indício de infiltração ou corrosão, além da formação de uma camada relativamente fina em relação aos demais tijolos aplicados.

5 CONCLUSÃO

A produção de energia térmica por biomassa no Brasil, impõem inúmeros desafios, no sentido de manutenção da eficiência e confiabilidade dos equipamentos. Este estudo abordou o fenômeno de formação e as características das incrustações em paredes refratárias de fornalhas de caldeiras.

A análise dos índices de incrustação apontou que o material que apresenta a composição química com maior tendência do elemento CaO em relação a SiO₂, tende a formar uma maior quantidade de incrustações na superfície refratária, tanto pela capacidade de gerar escória e de formar uma espessa camada incrustada, como pela baixa viscosidade, que permite uma maior penetração da escória no refratário. Dado apontado pelos relativamente maiores valores índice de deposição e de incrustação, e menor índice de viscosidade em relação aos demais combustíveis analisados.

Os resultados obtidos no experimento se somam aos observados nas amostras de incrustação coletadas e elucidaram os mecanismos de penetração por capilaridade do incrustado no refratário e de dissolução do refratário na região interface refratário/incrustação.

As análises químicas e de MEV/EDS dos combustíveis e das amostras de incrustações indicaram uma ampla variação de composição das amostras coletadas, as quais contribuem heterogeneamente para a composição e o processo de formação do incrustado.

Os principais fatores que contribuíram para a formação da incrustação foram a composição do material e a faixa de temperatura de operação acima dos 1100°C. Como a operação dos equipamentos é contínua, as variações pontuais na composição do combustível e da temperatura geram as condições propícias para a formação e ao acúmulo de incrustado.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como pode ser visto no comportamento da incrustação na superfície dos refratários do teste de campo, a afinidade química do refratário também influencia na capacidade das paredes de acumularem e serem afetadas pelas incrustações. Então, como trabalhos futuros, propomos o aprofundamento sobre a compatibilidade da biomassa florestal para com superfícies refratárias compostas por tijolos refratários aditivados com cromo.

REFERÊNCIAS

- ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica, **Informações técnicas**. Disponível em <https://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>. Acessado em 11 de junho de 2021.
- AMICO, M.C.D.; FEITOSA, J.D.M.; RIBEIRO, K.C.J.B.; PIRES, T.S.; CARDOSO, F.E.P.; BARCELLOS, W.M.; **Análise das propriedades térmicas e mecânicas de materiais refratários aplicados à caldeiras e fornos**. XXXVI Encontro de Iniciação Científica, v. 2. UFC. Fortaleza, 2017.
- BAGATINI, M.C.; GHIGGI, M.L.F.; OSÓRIO, E.; VILELA, A.C.F.; CRUZ, R.; DEFENDI, G.; **Estudo da fusibilidade das cinzas de carvões em função da composição química mineralógica**. Rev. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v.3, n.4, p. 52-58, abr.-jun. São Paulo, 2007.
- BAGGIO, R.W.O. **Modelagem de uma Caldeira Flamotubular com Fornalha Aquatubular**. Monografia (Graduação) Departamento de Engenharia Controle e Automação e Computação, UFSC. Blumenau, 2018.
- BANERJEE, S.; Properties of refractories in: SCHACHT, C.A.; **Refractory Handbook**, 1°ed. Pittsburgh: Marcel Dekker, 2004. 1-10
- BENNET, J.; KOWONG, K.S.; POWELL, C.; THOMAS, H.; KRABBE, R.; **an analysis of the causes of failure in high chrome oxide refractory materials from slagging gasifiers**. DOE-2005-008, Departamento de energia, Albany Research Center, Albany, 2005
- BRAGANÇA, S.R.; **Aspectos teóricos e práticos sobre a corrosão de refratários utilizados na metalurgia**. Artigo, 54° Congresso Brasileiro de Cerâmica jul. Foz do Iguaçu, 2010.
- BRAND, M. A.; HENNE, R. A.; SCHEIN, V. A. S.; PEREIRA, E. R. **Mapeamento dos problemas associados à geração e tratamento das cinzas na combustão da biomassa florestal em caldeira**. Rev. Ciência Florestal, v. 31, n. 3, p. 1167-1192, jul./set. <https://doi.org/10.5902/1980509835819>. Santa Maria, 2021.
- BRASIL. Ministério do Trabalho. Caldeiras, Vasos de Pressão e Tubulações. Portaria MTE nº 594, de 28 de abril de 2014 – **NR 13** (publicada no DOU dia 02 mai. 2014). Brasília, 2014.
- BROSNAN, D. A.; Corrosion of refractories, in: SCHACHT, C. A.; **Refractories Handbook**, 1° ed. Pittsburg, Marcel Dekker, 2004.

CHALOUPKOVÁ, V.; IVANOVA, T.; HUTLA, P.; SPUNAROVÁ, M. **Ash Melting Behavior of Rice Straw and Calcium Additives**. Rev. Agriculture 2021, 11, 1282. Basel, 2021. <https://doi.org/10.3390/agriculture11121282>

DEBONI, T. L. **Qualidade da biomassa florestal utilizada para geração de energia por uma unidade cogeneradora em Lages-SC**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, CCA-UNESC. Lages, 2017.

DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E.T.G.; **Princípios e aplicações de análises térmicas**, Material de apoio, IQSC/USP CDD 543. São Carlos, 2012.

FARRA, F. C. P. **Análise econômico-energética de utilização de resíduo industrial florestal para geração de energia térmica: um estudo de caso**. Dissertação (Mestrado em Agronomia / Energia na Agricultura) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômica. Botucatu, 2004.

FERREIRA, I. T. M. **Aproveitamento Energético de Biomassa Residual de Fábrica de Papel Cartão**. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava, 2015.

FAGERSTROM, J. **Fine particle emissions and slag formation in fixed-bed biomass combustion -aspects of fuel engineering**. Tese de doutorado, departamento de aplicação eletrônica e física, Umea University. Umea, 2015.

GIMENEZ, I. F; FERREIRA, O. P; ALVES, O. L. **Desenvolvimento de ecomateriais: materiais porosos para aplicação em green chemistry (química verde)**. Química Verde em Latinoamérica. Campinas: UNICAMP, 2004

GONZALEZ, A. D. **Caracterização e análise comparativa de cinzas provenientes da queima de biomassa**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2014.

GUPTA, R. P.; WALL, T.F.; KAJIGAYA, I.; MIYAMAE, S.; TSUMITA, Y. **Computer-controlled scanning electron microscopy of minerals in coal implications for ash deposition**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 24, n. 6, p. 523-543, 1998.

HENNE, R. A. **Caracterização da formação e da composição das cinzas e dos problemas associados a combustão da biomassa florestal em caldeias**. Dissertação (mestrado) Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Agro-veterinárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Lages, 2018.

IBP, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. **Guia de Inspeção de Caldeiras**. Documento Eletrônico coordenado por Luiz Antônio Moschini de Souza. – 3. ed. – Rio de Janeiro, 2020.

JAK, E.; HAYES, P.; PELTON, A. D.; DECTEROV, S.; **Thermodynamic Optimisation of the FeO-Fe₂O₃-SiO₂ (Fe-O-Si) System with FactSage**, International Journal of Materials Research, Zeitschrift fuer Metallkunde, vol. 98, p.847-854. 2007

LIMA, R. A. A.; **Tratamento eletrotérmico de substratos dielétricos para circuitos planares de micro-ondas**, Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) –Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

LIN, Y.; Liu, Y; Kuochih CHOU, K.; SHU, Q.; **Effects of oxygen atmosphere, FeOx and basicity on mineralogical phases of CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–FeO–P₂O₅ steelmaking slag**, Ironmaking & Steelmaking, 2018. DOI: 10.1080/03019233.2018.1470362

KOZEK, M.; PACES, N. **Modeling of a Grate-Firing Biomass Furnace for real-time application**. Institute of mechanics and mechatronics, Vienna University of Technology, Vienna, 2015.

KUMAR A.; KUNAR, N.; BARENDAR, P.; SHUKLA, A.; **A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 45, p. 530-539, 2015.

MATTILA, R.A.; VATANEN, J.P.; HARKKI, J.J.; **Chemical Wearing Mechanism of Refractory Materials in a Steel Ladle Slag Line**. University of Oulu, Laboratory of process metallurgy, FIN-90014 OULUN YLIOPISTO. Finland, 2002.

MACEDO, L. A. **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais, UnB. Brasília, 2012.

MEDEIROS, C.M.; **Caracterização físico-química de resíduos sólidos da indústria de celulose e papel para fins energéticos**, Dissertação (mestrado) UFPB/CEAR. João Pessoa, 2016.

MOTA, R.C. **Estudo “Post Mortem” em revestimentos refratários de panela de aciaria elétrica**. 2017. 126 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, SP, 2017.

NIU, Y.; TAN, H.; HUI, S.; **Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures**, Rev. Progress in Energy and Combustion Science, ed.52 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2015.09.003>

NOVO, M. M. M. **Fornos para fusão e espera para indústria de alumínio: Caracterização de materiais refratários e conservação de energia**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos UFSCar. São Carlos, 2012.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. **Biomass combustion systems: a review on the physical and chemical properties of the ashes.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 235-242, 2016.

PRONOBIS, M.; **Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations.** *Rev. Biomass and Bioenergy* ed. 28, p. 375–38. (2005) <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.003>

REBBLING, A.; NÄZELIUS, I.L.; SCHWABL, M.; FELDMEIER, S.; SHÖN, C.; DAHL, J.; HASLINGER, W.; BOSTRÖN, D.; ÖHMAN, M.; BOMAN, C.; **Prediction of slag related problems during fixed bed combustion of biomass by application of a multivariate statistical approach on fuel properties and burner technology.** *Biomass and Bioenergy* 137 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105557>

RIBEIRO, D. V. “**Técnicas de caracterização microestrutural**”, Disciplina Técnicas de Caracterização de Materiais, UFBA, DCTM- Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais. Salvador, 2020.

ROBERTS, I.; STOOD, P.; CARR, M.; HOCHER, R.; SEIFERT, O. **Steam Handbook: An introduction to steam generation and distribution.** Endress+Hauser 1st Edition. Reinach, 2017.

OLIVEIRA, L.S.S. **Estudo arqueométrico de cerâmicas dos sítios conjunto Vilas e São João, AM.** Dissertação de Mestrado, Núcleo de Pós-graduação em departamento de física, IFSE. São Cristóvão, 2018.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, 2262–2289. 2011. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032111000578>. Acesso em 06 de junho de 2021.

SANTOS, G.M. **Aquecedores de fluido térmico: Operação, Manutenção e Segurança.** Instituto Municipal de Administração Pública- IMAP. Curitiba, 2011.

SENGUPTA, P.; **Refractories for the Chemical Industries.** Springer Nature Switzerland AG. Nagpur, 2020. 383 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-61240-5>.

SILVA, A. L.; **Caracterização mineralógica por difração de raios x e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia,** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Belo Horizonte, 2013.

SILVA, M.N.; SILVA, W.F.; PIMENTEL, W.C.A.; SILVA NETO, G.P.; **Caracterização da cinza do eucalipto e seu uso em materiais cerâmicos,** I Congresso Nacional de Pesquisa Multidisciplinar, UNIFIMES. Mineiros, 2018.

SMOLKA, D.D.; KADZIOLKA, G.N.; KRZYKAWSKI, T.; **Chemical and mineral composition of furnace slags produced in the combustions process of hard coal.** International Journal of Environmental Science and Technology (2019) 16:5387–5396 <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2122-z>

TELKEN, J. **The Effect of Biomass Fluel on Boiler Refractories**, Biomassmagazine Dez. 2018. disponível em <https://biomassmagazine.com/articles/15840/> Acessado em: 25 de abril de 2021.

VICTORIA, A.M. **Argilas e Minerais Refratários**. Centro de pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2020.

ZHU, Y.; NIU, Y.; TAN, H.; WANG, X.; **Short review on the origin and countermeasure of biomass slagging in grate furnace.** Frontiers in Energy Reaserch, Vol. 02, Art.7. Fev. 2014. DOI: 10.3389/ferng.2014.00007;