

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE
RECURSOS RENOVÁVEIS

Gabriela Bertoni Belini

**CINZAS DE CALDEIRA DE BIOMASSA: CARACTERIZAÇÃO,
DIAGNÓSTICO E ALTERNATIVA PARA APLICAÇÃO**

Sorocaba

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE
RECURSOS RENOVÁVEIS

Gabriela Bertoni Belini

**CINZAS DE CALDEIRA DE BIOMASSA: CARACTERIZAÇÃO,
DIAGNÓSTICO E ALTERNATIVA PARA APLICAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, como requisito para obtenção do título de Doutora em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Coorientação: Dra. Ana Larissa S. Hansted Hadade

Sorocaba

2022

Bertoni Belini, Gabriela

Cinzas de caldeira de biomassa: caracterização,
diagnóstico e alternativa para aplicação / Gabriela
Bertoni Belini -- 2022.
129f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Fábio Minoru Yamaji

Banca Examinadora: Carlos Roberto Sette Junior,
Cristiane Inácio de Campos, João Lúcio de Barros, Luis
Ricardo Oliveira Santos

Bibliografia

1. Resíduos. 2. Combustão. 3. Melhorador de solo. I.
Bertoni Belini, Gabriela. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Gabriela Bertoni Belini, realizada em 14/06/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Roberto Sette Junior (UFG)

Prof. Dr. João Lúcio de Barros (IFSP)

Profa. Dra. Cristiane Inácio de Campos (UNESP)

Prof. Dr. Luis Ricardo Oliveira Santos (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Dedico este trabalho a minha mãe por todo amor e confiança, meu pai pela inspiração e minha irmã por todo suporte.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e oportunidade por estar fazendo o doutorado;

Agradeço à minha família, minha mãe, Dina, por todo amor, a minha irmã, Mariani, por toda ajuda, ao meu pai, Luiz, pela minha inspiração e motivação, e meu namorado, Felipe, por todo carinho e apoio;

Às minhas vizinhas e amigas Tia Ana e Laura, que ajudaram muito na etapa final da tese;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji, pelo conhecimento, confiança e paciência;

À minha coorientadora Profa. Dra. Ana Larissa Santiago Hansted pela ajuda e dedicação para a conclusão do trabalho;

Aos meus amigos Gabizinha, Texugo, João, Elias, Lucio, Ariane, Tatuí, que de alguma forma participaram da minha rotina no laboratório e pudemos compartilhar bons momentos. Aos ICs Alan, Bianca, Mariana e Rafaela e as doutorandas Joelen, Karina e Luana, pelas conversas e ajudas nos ensaios;

À Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, e ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis pela oportunidade;

À CAPES pela bolsa;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.

*“Quero assistir ao sol nascer
Ver as águas dos rios correr
Ouvir os pássaros cantar
Eu quero nascer
Quero viver”
Cartola*

RESUMO

BELINI, Gabriela Bertoni. Cinzas de caldeira de biomassa: caracterização, diagnóstico e alternativa para aplicação. 2022. Tese (Doutorado em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2022.

Dentre as energias renováveis, a biomassa terá um papel fundamental nos próximos anos. A possibilidade de se utilizar resíduos como biocombustíveis sólidos permite que as indústrias destinem materiais que previamente eram descartados, havendo ganhos econômicos e ambientais. A formação de escória, incrustação e corrosão nas caldeiras, pelas cinzas de biomassas utilizadas como matéria-prima para combustão, pode interferir na redução de sua eficiência e, conseqüentemente, na escolha do material a ser queimado. Fechando o ciclo de produção, uma das destinações finais das cinzas pode ser como um melhorador do solo. O objetivo do trabalho foi caracterizar as biomassas utilizadas em uma indústria geradora de vapor, assim como analisar as cinzas resultantes e aplicá-las como melhorador ao substrato para germinação de sementes de pepino caipira (*Cucumis sativus* L.). Entre as biomassas o teor de cinzas variou de 0,65 a 14,44%, para o resíduo de madeira teca e casca de arroz, respectivamente. Sendo que a casca de eucalipto e casca de arroz apresentaram os menores PCS. A análise termogravimétrica apresentou certa uniformidade, com temperaturas iniciais em torno de 305 °C e temperaturas finais de 600 °C. A análise das cinzas feita pelo EDS apresentou uma maior presença de cálcio, potássio e silício, também foram identificados cloro e titânio em algumas biomassas. Para as cinzas pode-se perceber que ainda há um remanescente de carbono fixo em algumas das cinzas coletadas, alcançando teores de aproximadamente 60%. Isso pode indicar uma combustão não completa da biomassa na caldeira. As cinzas apresentaram valores de PCS entre 1,95 MJ.kg⁻¹ e 29,63 MJ.kg⁻¹. Os componentes mais presentes nas cinzas volantes foram cálcio, potássio, magnésio, silício, ferro e alumínio, além da presença do cloro, já nas cinzas de fundo apresentaram maior composição de silício, potássio e cálcio. Para as plântulas de pepino as cinzas influenciaram positivamente no tamanho das mudas e também na concentração, principalmente, dos macronutrientes. A presença das cinzas resultou em um substrato mais alcalino.

Palavras-chave: Combustão. Resíduos. Melhorador de solo.

ABSTRACT

BELINI, Gabriela Bertoni. Biomass boiler ash: characterization, diagnosis and alternative for application. 2022. Thesis (Doctorate in Planning and Use of Renewable Resources) - Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2022.

Among renewable energies, biomass will play a key role in the coming years. The possibility of using residues as solid biofuels allows industries to dispose of materials that were previously discarded, with economic and environmental gains. The formation of slag, incrustation and corrosion in boilers, caused by biomass ash used as raw material for combustion, can interfere in the reduction of its efficiency and, consequently, in the choice of material to be burned. Closing the production cycle, one of the final destinations of the ash can be as a soil improver. The objective of this work was to characterize the biomasses used in a steam generating industry, as well as to analyze the resulting ashes and apply them as an improver to the substrate for germination of redneck cucumber (*Cucumis sativus* L.) seeds. Among the biomasses, the ash content ranged from 0.65 to 14.44% for teak wood waste and rice husk, respectively. The eucalyptus husk and rice husk presented the lowest HHV. The thermogravimetric analysis showed some uniformity, with initial temperatures around 305 °C and final temperatures of 600 °C. The analysis of the ash made by the EDS showed a greater presence of calcium, potassium and silicon, chlorine and titanium were also identified in some biomasses. For the ash, it can be seen that there is still a fixed carbon remnant in some of the ash collected, reaching levels of approximately 60%. This may indicate incomplete combustion of the biomass in the boiler. The ashes showed HHV values between 1.95 MJ.kg⁻¹ and 29.63 MJ.kg⁻¹. The components most present in fly ash were calcium, potassium, magnesium, silicon, iron and aluminum, in addition to the presence of chlorine, whereas in the bottom ash they had a higher composition of silicon, potassium and calcium. For cucumber seedlings, the ash positively influenced the size of the seedlings and also the concentration, mainly, of macronutrients. The presence of ash resulted in a more alkaline substrate.

Keywords: Combustion. Waste. Soil improver.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Funcionamento da caldeira.....	34
Figura 2 - Brasil e a disponibilidade de resíduos por região.....	37
Figura 3 - Biomassas analisadas.....	55
Figura 4 - Curvas de TG das biomassas em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	64
Figura 5 - Curvas de DTG das biomassas em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	65
Figura 6 - Matriz de correlação entre as variáveis estudadas.....	66
Figura 7 - Gráfico de barras com valores médios obtidos a partir das cinzas das biomassas no EDS.....	67
Figura A.1 - Curvas de TG e DTG de pó de serra em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	75
Figura A.2 - Curvas de TG e DTG de bambu em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	76
Figura A.3 - Curvas de TG e DTG do resíduo de madeira teca em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	76
Figura A.4 - Curvas de TG e DTG de cafeeiro em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	77
Figura A.5 - Curvas de TG e DTG de casca de café em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	77
Figura A.6 - Curvas de TG e DTG de reciclado em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	78
Figura A.7 - Curvas de TG e DTG de casca de eucalipto em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	78
Figura A.8 - Curvas de TG e DTG de caroço de açaí em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	79
Figura A.9 - Curvas de TG e DTG de casca de arroz em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	79
Figura 8 - Fotos das cinzas utilizadas.....	84

Figura 9 - Porcentagem retida acumulada das cinzas nas peneiras de 5 mesh, 10 mesh, 20 mesh, 40 mesh, 60 mesh, 100 mesh e o que passou pela peneira de 100 mesh.....	89
Figura 10 - Curvas de TG e DTG das cinzas que retornam para caldeira (CV9) em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	91
Figura 11 - Gráfico de barras com valores médios obtidos das cinzas produzidas a partir das cinzas no EDS.....	93
Figura 12 - Substratos utilizados para o plantio das sementes de pepino.....	101
Figura 13 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas	110
Figura 14 - Gráfico de pizza com valores médios obtidos do substrato, da vermiculita e das cinzas no EDS.....	111
Figura 15 - Gráfico de barras com valores médios e desvio padrão obtidos para pH e condutividade dos cinco tratamentos	113
Figura 16 - Plântula e o desenvolvimento da medição da altura e massa seca aérea e da raiz nos cinco tratamentos.....	115
Figura 17 - Bandejas com os tratamentos ao decorrer do desenvolvimento das mudas de pepino.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nutrientes e suas funções no desenvolvimento das plantas.....	42
Tabela 2 - Valores médios seguidos do desvio padrão obtidos para os parâmetros da análise imediata das biomassas.....	58
Tabela 3 - Valores médios seguidos do desvio padrão obtidos para o poder calorífico superior (PCS) das biomassas.....	60
Tabela 4 - Valores encontrados na literatura do poder calorífico superior (PCS) das biomassas utilizadas no trabalho.....	61
Tabela 5 - Valores das temperaturas obtidas a partir da análise termogravimétrica das biomassas.....	62
Tabela 6 - Perdas de massa obtidas a partir da análise termogravimétrica das biomassas.....	63
Tabela 7 - Identificação das cinzas.....	83
Tabela 8 - Valores médios seguidos do desvio padrão obtidos para os parâmetros da análise imediata das cinzas.....	87
Tabela 9 - Valores médios seguidos do desvio padrão obtidos para o poder calorífico superior (PCS) das cinzas.....	90
Tabela 10 - Valores médios seguido do desvio padrão obtidos para matéria orgânica do solo.....	106
Tabela 11 - Valores das porcentagens retidas nas peneiras de 10, 20, 40, 60 e 100 mesh e que passaram da de 100 mesh, do substrato, vermiculita e cinzas.....	107
Tabela 12 - Valores médios seguido do desvio padrão obtidos para os parâmetros da densidade aparente úmida e seca e teor de umidade do substrato, vermiculita e cinzas.....	108
Tabela 13 - Valores médios seguido do desvio padrão obtidos para o a altura, massa seca aérea, da raiz e total dos cinco tratamentos.....	116
Tabela 14 - Valores médios obtidos dos macro e micronutrientes para cinco tratamentos antes e depois do plantio.....	119
Tabela 15 - Valores médios obtidos dos macro e micronutrientes para a plântula na parte aérea e na raiz para os cinco tratamentos.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de variância
As	Arsênio
ASTM	American Society Testing and Materials
B	Boro
Ba	Bário
BA	Bottom Ash
BEM	Balanco Energético Nacional
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
c	Concentração no solo
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CE	Condutividade Elétrica
CF	Cinzas de Fundo
Cl	Cloro
Cmp	Concentração no MP-AES
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
Cr	Crômio
Cu	Cobre
CV	Cinzas Volantes

d	Diluição
Da	Densidade aparente
Das	Densidade aparente seca
DTG	Termogravimetria Derivada
EC	Electrical Conductivity
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
<i>et al.</i>	e outros
FA	Fly Ash
Fe	Ferro
Fig.	Figura
HHV	Higher Heating Value
HNO ₃	Ácido nítrico
IBÁ	Indústria Brasileira de Árvores
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDT	Intervalo de Degradação Térmica
IEA	International Energy Agency
IFA	International Fertilizer Industry Association
INBAR	Rede Internacional de Bambu e Rattan
ISO	International Organization for Standardization
K	Potássio
Ma	Massa da amostra
Mc	Massa do cadinho
Mcaf	Massa do cadinho + amostra final
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mf	Massa final

Mg	Magnésio
Mi	Massa inicial
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MOS	Matéria Orgânica do Solo
Mr	Massa do Resíduo após mufla
Ms	Massa do Solo seco
Mt	Massa total
N	Nitrogênio
Na	Sódio
NBR	Norma Brasileira
Ni	Níquel
NR	Norma Regulamentadora
O	Oxigênio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PD&I	Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
PCS	Poder Calorífico Superior
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pm	Perda de massa
PNF	Plano Nacional de Fertilizantes
PNRS	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
Rm	Razão máxima de degradação
S	Enxofre
SEM	Scanning Electron Microscopy
Si	Silício
SOM	Soil Organic Matter

T	Tratamento
TC	Teor de Cinzas
TCF	Teor de Carbono Fixo
Td	Temperatura de Degradação
TF	Temperatura Final
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
TI	Temperatura Inicial
Ti	Titânio
TMV	Teor de Materiais Voláteis
Tu	Teor de Umidade
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
V	Volume
VRQ	Valor de Referência de Qualidade
Zn	Zinco
%	por cento
°C	Graus Celsius
min	Minuto
g	Gramas
kg	Quilograma
m	Metro
mm	Milímetro
m ³	Metro cúbico
L	Litro
mL	Mililitro
%.min ⁻¹	Porcentagem por minuto
°C.min ⁻¹	Graus Celsius por minuto

$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Mililitro por minuto
$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Miligramma por quilograma
$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Miligramma por litro
$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Gramma por quilograma
$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Quilograma por metro cúbico
$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	Mega Joule por quilograma
kV	Quilovolt
cps/ev	Contagens por segundo por elétron-volt
keV	Quilo elétron-volt
$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Microsiemens por centímetro

SUMÁRIO

1 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	31
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	31
1.2 REVISÃO DE LETERATURA	32
1.2.1 Energia.....	32
1.2.2 Geração de vapor	33
1.2.3 Biomassa.....	35
1.2.4 Cinzas	39
1.2.5 Fertilizantes e o desenvolvimento das plantas.....	40
REFERÊNCIAS	45
2 CAPÍTULO 2 - ANÁLISES E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	51
2.1 INTRODUÇÃO.....	53
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	54
2.2.1 Material.....	54
2.2.2 Análise imediata	55
2.2.3 Poder calorífico superior (PCS).....	56
2.2.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	57
2.2.5 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	57
2.2.6 Análise estatística	57
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
2.3.1 Análise imediata	58
2.3.2 Poder calorífico superior (PCS).....	60
2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	61
2.3.4 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	67
2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	68
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A - Análise termogravimétrica	75
3 CAPÍTULO 3 - ANÁLISES E CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS	81
3.1 INTRODUÇÃO.....	82
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	83
3.2.1 Material.....	83
3.2.2 Análise imediata	84
3.2.3 Granulometria.....	85

3.2.4 Poder calorífico superior (PCS).....	86
3.2.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	86
3.2.6 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	86
3.2.7 Análise estatística	87
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
3.3.1 Análise imediata	87
3.3.2 Granulometria.....	88
3.3.3 Poder calorífico superior (PCS).....	89
3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	91
3.3.5 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	92
3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	94
REFERÊNCIAS	95
4 CAPÍTULO 4 - APLICAÇÃO DAS CINZAS COMO FERTILIZANTE DO	
SUBSTRATO NA GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE PEPINO CAIPIRA	
(<i>Cucumis sativus</i> L.).....	97
4.1 INTRODUÇÃO.....	99
4.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	100
4.2.1 Material.....	100
4.2.2 Plantio.....	101
4.2.3 Matéria orgânica do solo	101
4.2.4 Granulometria.....	102
4.2.5 Teor de umidade	102
4.2.6 Densidade aparente.....	103
4.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	103
4.2.8 pH e condutividade elétrica	104
4.2.9 Altura e massa seca das mudas.....	104
4.2.10 Macro e micronutrientes	105
4.2.11 Análise estatística	105
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
4.3.1 Matéria orgânica do solo	106
4.3.2 Granulometria.....	107
4.3.3 Densidade aparente e teor de umidade	108

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	109
4.2.5 pH e condutividade.....	112
4.2.6 Altura e massa seca das mudas.....	114
4.2.7 Macro e micronutrientes.....	118
4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	123
REFERÊNCIAS	125
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	129

1 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Algumas indústrias necessitam de vapor em seus processos de produção e para sua geração utilizam caldeiras. Como essa geração se trata de um mecanismo complexo, e muitas vezes distante do produto dessa indústria, existe a possibilidade da contratação de uma empresa terceirizada para fornecer essa demanda de vapor. Assim, essa empresa é contratada para fornecer e garantir a entrega de vapor para a indústria, ou seja, toda implementação da caldeira, a compra de combustível e entrega de vapor é feita por essa terceirizada. O trabalho foi desenvolvido a partir de biomassas e cinzas produzidas por uma empresa responsável pela geração de vapor para diversas indústrias em todo Brasil e, que agora, também está gerando eletricidade tendo a biomassa como biocombustível. No capítulo 1, foi feita a revisão de literatura abordando os temas de energia, geração de vapor, biomassa, fertilizantes e o desenvolvimento das plantas.

No capítulo 2, as biomassas estudadas foram pó de serra, bambu, resíduo de madeira teca, cafeeiro, casca de café, reciclado, casca de eucalipto, caroço de açaí, casca de arroz, e foram realizadas análise imediata (teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo), poder calorífico superior (PCS), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e análise termogravimétrica (TGA). O objetivo do capítulo foi caracterizar as biomassas que são utilizadas como matéria-prima para a produção de vapor em uma empresa do setor de energias renováveis, a fim de verificar suas propriedades físico-químicas e inferir sobre as consequências da aplicação desses materiais como biocombustíveis sólidos.

No capítulo 3, foram analisadas dezoito cinzas volantes (CV) e cinco cinzas de fundo (CF) obtidas das caldeiras após a queima de biomassas. Foram realizadas a análise imediata (teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo), poder calorífico superior (PCS), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e, para a amostra CV9, cinza volante que retorna para a queima novamente na caldeira foi realizada a análise termogravimétrica (TGA). O objetivo do capítulo foi caracterizar as cinzas resultantes da queima de biomassas, e assim, verificar a qualidade da combustão nas caldeiras e possíveis problemas devido à sua composição.

No capítulo 4, os materiais utilizados foram as sementes de pepino caipira (*Cucumis sativus* L.) plantadas seguindo os tratamentos: T1 - substrato comercial, T2 - vermiculita, T3 - 10% cinzas e 90% vermiculita, T4 - 25% cinzas e 75% vermiculita e T5 - 50% cinzas e 50% vermiculita. A cinza selecionada para o experimento foi a qual apresentou maior teor de potássio em sua composição obtida no capítulo 3 (CV18). Foram determinados, para os substratos, o teor de matéria orgânica do solo (MOS), granulometria, teor de umidade, densidade aparente úmida e seca, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), pH, condutividade elétrica e macro e micronutrientes antes e depois do plantio e para as mudas de pepino, massa aérea e da raiz, altura e macro e micronutrientes. O objetivo do capítulo foi estudar a interferência da adição das cinzas de eucalipto e caroço de açaí no substrato utilizado para cultivo de hortaliças.

Dessa forma, o objetivo geral do trabalho foi, a partir de um sistema de geração de vapor e energia que usa biomassa como biocombustível, verificar a possibilidade da utilização de resíduos agrícolas e florestais para sua produção e a aplicação do resíduo de sua queima como melhorador de substrato, garantindo então uma produção circular, trazendo benefícios econômicos, ambientais e sociais.

1.2 REVISÃO DE LETERATURA

1.2.1 Energia

Segundo os balanços de energia nacional e internacional (EPE, 2021; IEA, 2021), devido à pandemia, houve uma diminuição do consumo de energia elétrica em 2020, e um aumento na utilização de energia renovável. No mundo, 71,0% da energia elétrica é gerada a partir de combustíveis fósseis (IEA, 2021). No Brasil, esse percentual foi de 15,8% em 2020, o que representou uma diminuição de 1,9% em relação ao ano anterior. A matriz elétrica brasileira possui essa representatividade das fontes renováveis em função de características físicas e geográficas, o clima e vegetação, por exemplo, auxiliam neste resultado. A energia eólica (8,8%), fotovoltaica (1,7%) e biomassa (9,1%), seguidas da hidrelétrica (65,2%), fazem parte da matriz elétrica do país e estão em constante crescimento e desenvolvimento tecnológico (EPE, 2021).

Quando se trata da geração de energia a partir de combustíveis fósseis, segundo MacKay (2008), sua utilização deve ser discutida, pois é um recurso finito e, além da geração de energia, pode ter outras aplicações. Ademais, sua utilização também está vinculada às mudanças climáticas e ao aumento do efeito estufa produzido pela liberação do dióxido de carbono. Além disso, o crescimento da demanda de energia elétrica e a segurança energética dos países deve ser considerada, uma vez que existe certa dependência do seu fornecimento por outras nações.

Para garantir a segurança elétrica do país é preciso uma diversidade nas fontes de energia. No Brasil, a falta de chuvas e a consequente diminuição no volume dos reservatórios afeta a produção de energia hídrica e os valores das contas de energia elétrica aumentam, uma vez que o país começa a depender de termelétricas e sua matéria-prima fóssil (ANEEL, 2021). Dessa forma, pode-se perceber a importância de se ter uma matriz elétrica diversificada e renovável.

1.2.2 Geração de vapor

O consumo de energia elétrica do setor industrial corresponde a 36,6% do total gerado no Brasil (EPE, 2021). Essa energia é utilizada em processos de geração de vapor, calor ou como a própria energia elétrica. O vapor é necessário em diversos setores industriais, como têxtil, metalúrgico, termelétrico, agrícola, florestal entre outros. Ele auxilia nos processos produtivos, de acordo com a demanda identificada. Para o setor florestal, a utilização de caldeiras ocorre de forma frequente, tanto com a compra de matéria-prima como com a utilização de recursos próprios. Atualmente, a possibilidade de se utilizar material com baixo valor agregado cresceu o que permite que as indústrias queimem resíduos que previamente eram descartados (MAJ *et al.*, 2021; SANTIAGO, REZENDE, 2014).

Os resíduos do setor florestal podem ser categorizados de acordo com a distinção de origem: campo ou indústria. Em campo, 98% dos resíduos gerados podem ser mantidos no solo como proteção ou adubo, o restante é encaminhado de acordo com critérios legais pré-definidos, como aterros sanitários. Já na indústria madeireira seus resíduos, em sua maioria (67%), são queimados em caldeiras para geração de energia (IBÁ, 2020).

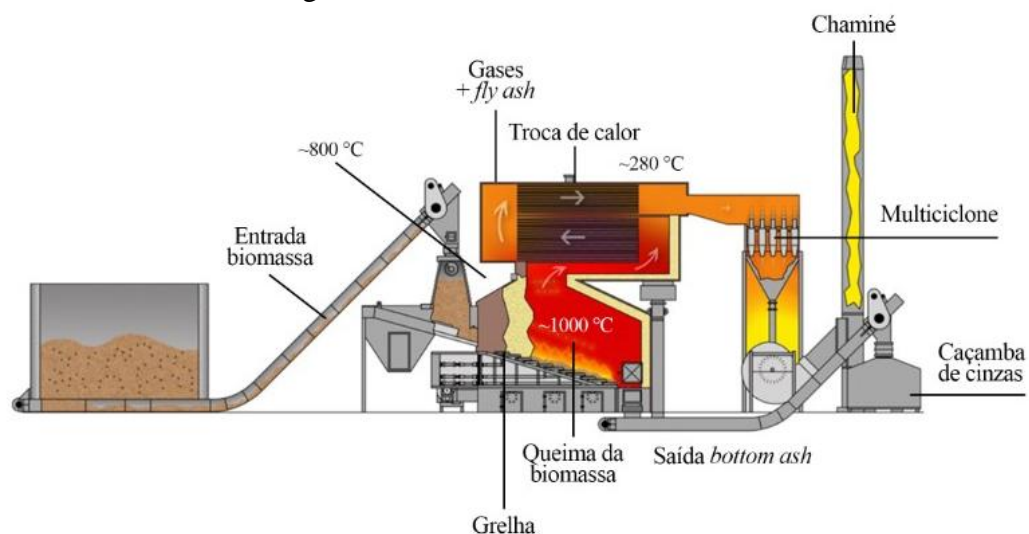
Ao aderir ao processo de geração de energia a partir de resíduos, as empresas passam a implementar uma destinação adequada a esses produtos. Tal decisão pode implicar em ganhos econômicos e ambientais, evitando a utilização de combustíveis fósseis. Em adição, isso possibilita a implantação dos pilares da bioeconomia circular, que considera a sustentabilidade e reutilização de materiais, entre outros aspectos (KARDUNG; DRABIK, 2021; SANTIAGO; REZENDE, 2014). No entanto, fatores como a disponibilidade de biomassa, transporte, custo e a qualidade do biocombustível devem ser considerados.

As caldeiras utilizadas na geração de vapor são estruturas onde ocorre a combustão interna de determinado combustível. De acordo com a norma regulamentadora NR-13, a definição do equipamento pode ser sintetizada conforme citação a seguir (BRASIL, 2019):

“Caldeiras a vapor são equipamentos destinados a produzir e acumular vapor sob pressão superior à atmosférica, utilizando qualquer fonte de energia, projetados conforme códigos pertinentes, excetuando-se refervedores e similares”.

O vapor pode ser utilizado em condições distintas quanto à pressão e saturação e sua produção pode ocorrer nos diversos equipamentos classificados como caldeira, sendo ela flamotubular, que fogo e gases da combustão são internos aos tubos, ou aquatubular, quando o fogo e gases da combustão são externos aos tubos, que são preenchidos por água ou mistas, utilizando os dois tipos de produção (FELIX, 2011). A Figura 1 apresenta de maneira simplificada as estruturas e o funcionamento de uma caldeira de biomassa.

Figura 1 - Funcionamento da caldeira



Fonte: adaptado de Wellons Fei Corp. “Biomass Boiler”

1.2.3 Biomassa

Dentre as energias renováveis, a biomassa terá um papel fundamental nos próximos anos, principalmente devido ao aumento dos preços dos combustíveis fósseis e da necessidade de se reduzir as emissões de CO₂ (CALLEJÓN-FERRE *et al.*, 2014), uma vez que o fluxo de CO₂ pode ser considerado neutro durante a utilização desse material (PARK *et al.*, 2010; QIN *et al.*, 2014). A produção de energia a partir da biomassa cresceu no Brasil e, em 2020, foi responsável por 9,1% da matriz elétrica do país (EPE, 2021).

Segundo Hoogwijk e seus colaboradores (2003) existem sete categorias que avaliam a disponibilidade do uso da biomassa para geração de energia, seriam elas: categoria I, produzida em terras agrícolas, após a demanda de alimento; categoria II, plantadas em terras degradadas; categoria III, resíduos agrícolas; categoria IV, resíduos florestais; categoria V, esterco animal; categoria VI, resíduos orgânicos e categoria VII, biomateriais.

Em 2019, a área total de árvores plantadas foi de 9,0 milhões de hectares e, com o manejo, melhoramento genético e condições do clima e solo, tornaram o país como uma das maiores produtividades do mundo. Desse total, o maior cultivo é representado pelo eucalipto, com 6,97 milhões de hectares (IBÁ, 2020), sendo que sua casca, resíduo dessa produção, representa em média 11% da massa do caule (QUILHÓ; PEREIRA, 2001) e já vem sendo utilizada para produção de energia.

Assim como na indústria madeireira, que produz cerca de 40 a 60% do volume de toras é resíduo e, segundo Gomes e Sampaio (2004), sua maior destinação é a produção de energia, o que pode gerar economia na compra de energia utilizada pela indústria.

Além da utilização de matéria-prima para a produção de energia a partir do setor de florestas plantadas, o consumo de resíduos sólidos também tem sido aproveitado. Isso porque, o aumento de seu volume, impactos do manejo, tratamento e deposição desses materiais, alinhados com a falta de insumo e fontes de energia e o comprometimento com questões ambientais resultam na necessidade de mudança e de sua aplicação (SPADOTTO; RIBEIRO, 2006).

O bambu, que é uma gramínea de crescimento rápido e cultivo perene, pode ser uma alternativa potencial para a produção de energia (LIU *et al.*, 2016; MARAFON; AMARAL; LEMOS, 2019). Ele cresce naturalmente depois da colheita podendo se desenvolver em solos

degradados ou em combinação com outras culturas em sistemas florestais e agroflorestais, sendo que algumas espécies podem ser colhidas seletivamente para produção de bioenergia após 3 a 5 anos (INBAR, 2019).

Segundo IBGE (2020) o total das áreas plantadas ou destinadas a colheita de produtos agrícolas no Brasil no ano de 2020 foi de aproximadamente 83,4 milhões de hectares, sendo a produção de café de 1,9 milhões de hectares, de arroz de aproximadamente 1,7 milhões de hectares e açaí de 221,5 mil hectares.

Em 2020, o Brasil produziu um total de 3,7 milhões de toneladas de café, sendo o maior produtor o estado de Minas Gerais, seguido pelo Espírito Santos e São Paulo, e ainda, os estados da Bahia, Rondônia e Paraná (EMBRAPA, 2020). Entre os resíduos de sua produção a casca representa 12% de sua massa (BRAHAM; BRESSANI, 1978).

O arroz é um dos cereais mais consumidos no mundo e teve sua produção de 11,1 milhões de toneladas no ano de 2020 (IBGE, 2020). Os estados com maior produção são Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Tocantins (EMBRAPA, 2021). A casca de arroz é a camada mais externa do grão e é separada durante o processo de moagem, podendo representar cerca de 20% em massa do arroz (PODE, 2016), sendo composta principalmente de material lignocelulósico (72-85% em massa) e sílica (15-28% em peso) (CHEN *et al.*, 2013).

O Estado do Pará apresenta 96% da produção de açaí do Brasil, de um total de 1,5 milhões de toneladas (IBGE, 2020). O principal produto é a extração do suco de açaí que resulta em um resíduo de cerca de 80% do total de açaí processado, o caroço de açaí (FARINAS *et al.*, 2009).

Como a produção agrícola e florestal varia em cada estado do país, os resíduos produzidos apresentam uma maior demanda em regiões específicas. A Figura 2 apresenta o mapa do Brasil com alguns resíduos disponíveis por região.

Figura 2 - Brasil e a disponibilidade de resíduos por região



Fonte: adaptado de NUNES *et al.*, 2017, p. 46

Em 2010, foi instituído o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e umas das suas diretrizes é o aumento do aproveitamento energético de resíduos sólidos, e assim, reduzir a quantidade de rejeitos nos aterros sanitários (BRASIL, 2022).

Uma dificuldade enfrentada pelas empresas que trabalham com biomassa para queima é a variação da umidade e heterogeneidade dos materiais de acordo com a carga recebida, o que interfere diretamente na regularidade da qualidade dos biocombustíveis (LOPES; BRITO; MOURA, 2016).

A umidade corresponde ao teor de água presente na biomassa e, dependendo da quantidade, pode diminuir a eficiência da combustão e aumentar o custo do processo, transporte e armazenamento. Além disso, a umidade aumenta a respiração microbiana, diminuindo a qualidade dos combustíveis, especialmente a durabilidade (GARCÍA *et al.*, 2014).

Segundo Brand e seus colaboradores (2014), a estocagem da biomassa influencia as propriedades físicas e químicas dos materiais e podem afetar a capacidade da biomassa para

geração de energia, principalmente em relação a umidade e poder calorífico. Essas propriedades variam em maior proporção quando a biomassa é armazenada em partículas menores, se comparadas com biomassas estocadas em maiores dimensões.

Mancini e Rinnan (2021) compararam os dois parâmetros que consideram importantes na avaliação de resíduos para aplicações energéticas, a umidade e poder calorífico, quantidade de calor desprendida quando se queima completamente um combustível sob determinadas condições. Nesse estudo, foi constatado que amostras com um alto teor de umidade terão um baixo valor calorífico líquido e esse controle pode melhorar a valorização e utilização dos resíduos.

A análise imediata corresponde à umidade, teores de cinzas, voláteis e carbono fixo, expresso em porcentagem de massa. O alto teor de materiais voláteis obtidos pode influenciar na decomposição térmica da biomassa, tornando a ignição mais fácil em baixas temperaturas, o que resulta numa alta reatividade, acelerando o processo de combustão (GARCÍA *et al.*, 2014; DEMIRBAS, 1997).

A composição química influencia os valores de poder calorífico superior que, associado a um reduzido teor de cinzas, são fatores fundamentais para um biocombustível ter um desempenho energético satisfatório (TEIXEIRA *et al.*, 2016). As cinzas são materiais inorgânicos e não fazem parte da combustão da biomassa, sua composição pode variar dependendo da biomassa e local onde ela é produzida (TEIXEIRA *et al.*, 2008). De acordo com a NBR 10.004:2004, as cinzas vegetais geradas são classificadas como Classe II-A (resíduos não perigosos e não inertes).

O teor de carbono fixo é a porcentagem da amostra descontando os materiais voláteis e teor de cinzas da biomassa (ANTAL *et al.*, 2000), ele está relacionado com a porcentagem de lignina dos combustíveis lignocelulósicos (DEMIRBAS, 2003). A composição química das biomassas possui grande variedade e conseqüentemente distintas características de combustão (NIELSEN, *et al.*, 2000).

Ainda, é possível verificar o comportamento da decomposição térmica de biomassas com variação da temperatura, além das faixas de temperaturas onde há maior degradação, verificando propriedades relacionadas à resistência térmica, aos rendimentos gravimétricos e caracterização como matéria-prima potencial para a produção de energia. Esses parâmetros podem ser encontrados a partir da análise termogravimétrica, que representa a variação da

massa de amostras em um sistema controlado de temperatura e atmosfera, o qual pode variar tanto com a temperatura quanto com o tempo (SANTOS *et al.*, 2012).

1.2.4 Cinzas

De acordo com Vassilev e seus colaboradores (2010) os elementos que constituem as cinzas das biomassas são classificados entre componentes inerentes à estrutura da biomassa e contaminantes minerais do solo ou outros compostos adsorvidos durante a colheita, manuseio, processamento e armazenamento do material. Os principais elementos formadores das cinzas na biomassa são cálcio, potássio, silício, magnésio, alumínio, enxofre, ferro, fósforo, cloro e sódio.

O conteúdo de espécies formadoras de cinzas na biomassa agrícola pode apresentar características distintas da biomassa lenhosa, quanto à composição química. Além disso, no caso dos resíduos agrícolas, a forma como as colheitas são processadas também influencia a sua composição, bem como o uso de fertilizantes, época de colheita e a parte específica da planta sendo usada (DARVELL *et al.*, 2010).

Na queima da biomassa são geradas cinzas volantes, denominadas *fly ash*, que representam cinzas finas que são carregadas pelos gases da caldeira e são capturadas por controladores de emissão como filtros, precipitadores eletrostáticos entre outros, e também cinzas mais pesadas ou *bottom ash*, que são as cinzas de fundo, compostas por partículas angulares, porosas e que ficam aglomeradas na parte inferior do forno (NIU; TAN; HUI, 2016).

Os principais constituintes das cinzas de fundo, que são mais pesadas e ficam na parte inferior da caldeira, são silício, alumínio, cálcio, ferro, potássio e magnésio. Já os componentes mais presentes nas cinzas volantes são potássio, enxofre, cloro, sódio, e também chumbo e zinco (BECIDAN *et al.*, 2012).

A deposição das cinzas em caldeiras alimentadas por biomassa causa problemas como a formação de escória, incrustação e corrosão, o que reduz a eficiência e a capacidade da caldeira. Esse comportamento tem ligação importante na escolha do combustível a ser utilizado (YONGTIE *et al.*, 2018; SHAO *et al.*, 2012). Os depósitos de biomassa geralmente têm um alto teor de potássio, silício e cálcio, mas também podem ser ricos em enxofre e cloro.

A corrosão que acontece nas caldeiras pode depender da combustão ambiente, temperatura e presença de outros elementos, como metais alcalinos, enxofre, silício e alumínio (NIELSEN *et al.*, 2000).

O alto teor de alguns compostos na constituição das cinzas, como substâncias alcalinas e alcalino-terrosas, cloro, fósforo, nitrogênio e silício podem levar a um aumento nas emissões de gases, como também a problemas operacionais, como incrustação, corrosão, escória e aglomeração durante o processo de combustão (MÍGUEZ *et al.*, 2021).

Grandes volumes de cinzas são produzidos em todo o mundo. A maioria das cinzas de biomassa é descartada pois sua utilização em diversos países é restritiva, principalmente para as potenciais aplicações, como material de construção e corretivo de solo, por isso a importância do desenvolvimento de pesquisas técnicas e de logística devem ser fortalecidos (NIU; TAN; HUI, 2016). Cacuro e Waldman (2015), em seu estudo, ressaltam que as cinzas podem ser aplicadas como adsorventes para tratamento de efluentes industriais, na construção civil como material inerte ou pozolânico e na agricultura como fonte de nutrientes e correção de pH do solo.

1.2.5 Fertilizantes e o desenvolvimento das plantas

Com a crescente demanda por alimento se faz necessária altas produtividades agrícolas, que dependem diretamente da fertilização com nutrientes minerais, principalmente nitrogênio, fósforo e potássio (BRISKIN; BLOOM, 2013). Isso porque, os nutrientes podem sofrer lixiviação, sendo removidos do solo pela percolação da água da chuva ocasionando a perda de nutrientes no solo. Solos mais alcalinos podem reduzir essa lixiviação, pois muitos elementos minerais formam compostos menos solúveis quando o pH é maior que 6 (BRISKIN; BLOOM, 2013; FAÇANHA; CANELLAS; DOBBSS, 2019). Assim, as cinzas além do pH alcalino, também tem em sua constituição elementos que podem ser nutrientes para o solo.

Para o crescimento de uma planta ela necessita de elementos essenciais em quantidades exigidas pela natureza de sua espécie, ou seja, a deficiência desses elementos irá limitar sua produtividade e impedir que a planta complete seu ciclo de vida. Eles participam diretamente do metabolismo da planta, da estrutura do vegetal e na osmorregulação celular. Os elementos essenciais são classificados como macro e micronutrientes, o que depende da

quantidade exigida pelas plantas e suas concentrações relativas no tecido vegetal (BRISKIN; BLOOM, 2013; FAÇANHA; CANELLAS; DOBBSS, 2019).

Os macronutrientes são nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, além do hidrogênio, carbono e oxigênio, que não são considerados nutrientes minerais porque são obtidos essencialmente da água ou do ar (dióxido de carbono), maiores constituintes dos compostos orgânicos e os micronutrientes são boro, cloro, cobre, manganês, molibdênio e zinco (FAÇANHA; CANELLAS; DOBBSS, 2019).

O solo é física, química e biologicamente complexo. Ele é uma substância heterogênea, contendo fases sólida, líquida e gasosa que interagem com os nutrientes minerais (BRISKIN; BLOOM, 2013). Além disso, fatores externos podem interferir na absorção de nutrientes pelas plantas como a temperatura, umidade, aeração, pH, as interações iônicas e interações simbióticas com outros organismos do solo (FAÇANHA; CANELLAS; DOBBSS, 2019).

A temperatura pode afetar a permeabilidade do solo e das células, a velocidade dos processos de transferência e ocorrência de reações específicas. Sobre a umidade, a água é o principal condutor que faz os íons serem absorvidos pelas plantas. A aeração está associada as trocas de gases entre o ar do solo e a atmosfera e o oxigênio sendo utilizado pela respiração celular aeróbica e assim, a assimilação de íons requeridos em maiores concentrações. O pH afeta a disponibilidade dos nutrientes minerais, em pH mais ácidos, predominante na maioria dos solos, diminui a absorção de potássio principalmente na ausência de cálcio, ainda, afeta negativamente o mecanismo de transporte de íons, sendo essa disponibilidade dos macronutrientes máxima entre o pH 6 e 7 e não são observadas limitações para os micronutrientes. Para as interações iônicas, cátions e ânions estão presentes na solução do solo em diferentes formas e concentrações, eles podem ter sua absorção estimulada pela presença de outro íon, como também, podem ser inibidos e diminuir a taxa de absorção quando há presença de outro elemento. E, as interações no solo podem ocorrer com fungos, por exemplo, nas micorrizas, que podem trazer maiores eficiências na absorção de alguns nutrientes (FAÇANHA; CANELLAS; DOBBSS, 2019).

Assim, a análise de solo apresenta os níveis de nutrientes disponíveis para as raízes, mas não indica a quantidade que a planta necessita de um determinado mineral e também se ela é capaz de absorver, por isso, essa informação pode ser determinada pela análise do tecido vegetal. Essas concentrações podem ser identificadas em três zonas, a de deficiência, a

concentração do nutriente é baixa em uma amostra de tecido e seu crescimento é reduzido, adequada, a quantidade mínima de nutriente no tecido que se correlaciona com crescimento ou produtividade máximas da planta e a tóxica, o crescimento ou a produtividade diminui em decorrência da toxicidade (BRISKIN; BLOOM, 2013).

A Tabela 1 apresenta alguns nutrientes e suas funcionalidades para o desenvolvimento das plantas.

Tabela 1 - Nutrientes e suas funções no desenvolvimento das plantas

	Elemento	Função
Macronutrientes primários	Nitrogênio (N)	Participa no processo da fotossíntese e controla a produção de aminoácidos e proteínas
	Fósforo (P)	Participa no processo da fotossíntese e no metabolismo dos açúcares e amidos
	Potássio (K)	Regula o fluxo de água e íons sendo essencial para absorção de nutrientes pelas plantas além de participar de processos químicos e enzimáticos
Macronutrientes secundários	Cálcio (Ca)	Presente nas paredes celulares e tecidos das plantas
	Magnésio (Mg)	Componente da molécula de clorofila e ativador enzimático
	Enxofre (S)	Componente de aminoácidos essenciais e proteínas, participa de reações metabólicas e enzimáticas
Micronutrientes	Boro (B)	Participa no processo de respiração, no metabolismo de carboidratos e está presente nas paredes celulares
	Cobre (Cu)	Participa de processos enzimáticos, na homeostase e fotossíntese
	Cloro (Cl)	Participa na osmose, no balanço iônico e processos de fotossíntese e respiração
	Ferro (Fe)	Participa da fotossíntese e é constituinte de enzimas associadas ao sistema antioxidante celular
	Manganês (Mn)	Participa da fotossíntese, no metabolismo antioxidante das plantas e como ativador enzimático
	Molibdênio (Mo)	Participa na fixação do nitrogênio e presente em enzimas
	Zinco (Zn)	Ativador de enzimas, participa da fotossíntese, síntese de proteínas e na regulação do crescimento
Elementos benéficos	Cobalto (Co)	Participa na fixação do nitrogênio
	Níquel (Ni)	Participa no metabolismo do nitrogênio
	Silício (Si)	Fortalece a parede celular
	Sódio (Na)	Controla a pressão osmótica nas células da planta e pode substituir parcialmente o potássio em algumas plantas

Fonte: REETZ, 2016; TAVANTI *et al.*, 2021.

O consumo de hortaliças é benéfico para saúde, pois são alimentos ricos em vitaminas, sais minerais, fibras e antioxidantes. O pepino pertence à família da Cucurbitácea, sendo originário na Índia, é fonte principalmente de vitamina K, fibras e sais minerais (EMBRAPA, 2022). No ano de 2017 foram produzidas 184.161 toneladas de pepino no Brasil, sendo os maiores produtores São Paulo, Minas Gerais seguidos dos estados do Sul do país (IBGE, 2022).

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. Disponível em: <<https://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: set/2021.

ANTAL, Michael Jerry Jr.; ALLEN, Stephen G.; DAI, Xiangfeng; SHIMIZU, Brent; TAM, Man S.; GRØNLI, Morten. Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 4024-4031, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10.004:2004**: Resíduos sólidos - Classificação, p. 77, 2004.

BECIDAN, Michaël; TODOROVIC, Dusan; SKREIBERG, Øyvind; KHALIL, Roger A.; BACKMAN, Rainer; GOILE, Franziska; SKREIBERG, Alexandra; JOVOVIC, Aleksandar; SØRUM, Lars. Ash related behaviour in staged and non-staged combustion of biomass fuels and fuel mixtures. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, p. 86-93, 2012.

BRAHAM, J. E.; BRESSANI, R. **Pulpa de café: Composición, tecnología y utilización**. Bogotá: INCAP, 1978.

BRAND, Martha Andreia; MUÑIZ, Graciela Inês Bolzon de; BRITO, José Otávio; QUIRINO, Waldir Ferreira. Influência das dimensões da biomassa estocada de *Pinus taeda* L. e *Eucalyptus dunnii* Maiden na qualidade do combustível para geração de energia. **Revista Árvore**, v. 38, p. 175-183, 2014.

BRASIL. **NR-13 caldeiras, vasos de pressão, tubulações e tanques metálicos de armazenamento**, 2019. Disponível em: <<https://www.gov.br/trabalho-e-previdencia/pt-br/composicao/orgaos-especificos/secretaria-de-trabalho/inspecao/seguranca-e-saude-no-trabalho/normas-regulamentadoras/nr-13.pdf>>. Acesso em: nov/2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Qualidade Ambiental. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, DF: MMA, 2022. 209 p. Disponível em: <https://portal-api.sinir.gov.br/wp-content/uploads/2022/04/Plano_Nacional_de_Residuos_Solidos.pdf>. Acesso em: jun/2022.

BRISKIN, Donald P.; BLOOM, Arnold. Nutrição Mineral. *In*: TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. **Fisiologia vegetal**. 5. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2013. p. 108-130.

CACURO, Thiago A.; WALDMAN, Walter R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7, p. 2154-2165, 2015.

CALLEJÓN-FERRE, A. J.; CARREÑO-SÁNCHEZ, J.; SUÁREZ-MEDINA, F. J.; PÉREZ-ALONSO, J.; VELÁZQUEZ-MARTÍ, B. Prediction models for higher heating value based on the structural analysis of the biomass of plant remains from the greenhouses of Almería (Spain). **Fuel**, v. 116, p. 377-387, 2014.

CHEN, Haoran; WANG, Weixing; MARTIN, Jarett C.; OLIPHANT, Adam J.; DOERR, Paige A.; XU, Jeffery F.; DEBORN, Katelyn M.; CHEN, Caixing; SUN, Luyi. Extraction of Lignocellulose and synthesis of porous silica nanoparticles from rice husks: a comprehensive

utilization of rice husk biomass. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, v. 1, p. 254-259, 2013.

DARVELL, L. I.; JONES, J. M.; GUDKA, B.; BAXTER, X. C.; SADDAWI, A.; WILLIAMS, A.; MALMGREN, A. Combustion properties of some power station biomass fuels. **Fuel**, v. 89, p. 2881-2890, 2010.

DEMIRBAS, Ayhan. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**, v. 76, p. 431-434, 1997.

DEMIRBAS, Ayhan. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 1481-1486, 2003.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/56084554/producao-dos-cafes-do-brasil-atinge-6162-milhoes-de-sacas-de-60kg-em-2020-volume-25-maior-que-2019>>. Acesso em: set/2021.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/60462076/ciencia-leva-o-tocantins-ao-terceiro-lugar-na-producao-nacional-de-arroz>>. Acesso em: nov/2021.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/hortalica-nao-e-so-salada/hortalicas7>>. Acesso em: mar/2022.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balço Energético Nacional (BEN) 2021**: ano base 2020. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>>. Acesso em: set/2021.

FAÇANHA, Arnaldo Rocha; CANELLAS, Luciano Pasqualoto; DOBBSS, Leonardo Barros. Nutrição Mineral. In: KERBAUY, Gilberto Barbante. **Fisiologia Vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan 3.ed. 2019. p. 32-49.

FARINAS, Cristiane Sanchez; DOS SANTOS, Rodrigo Rafael Mendonça; NETO, Victor Bertucci; PESSOA, José Dalton Cruz. Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido. São Carlos: **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, 2009. 15 p.

FELIX, L., Gerador de vapor, 2011. Disponível em: <https://www.academia.edu/6696048/Gerador_de_vapor>. Acesso em: set/2021.

GARCÍA, Roberto; PIZARRO, Consuelo; LAVÍN, Antonio G.; BUENO, Julio L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1139-1147, 2014.

GOMES, Joaquim Ivanir; SAMPAIO, Simonne Silva. Aproveitamento de Resíduos de Madeira em Três Empresas Madeireiras do Estado do Pará. **Comunicado Técnico**, 2004. 5 p. Disponível em:

<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/395422/1/com.tec.102.pdf>>. Acesso em: nov/2021.

HOOGWJK, Monique; FAAIJ, André; BROEK, Richard van den; BERNDES, Göran; GIELEN, Dolf; TURKENBURG, Wim. Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, p. 119-133, 2003.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual 2020**. São Paulo: Indústria Brasileira de Árvores, 2020, p. 66. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>>. Acesso em: set/2021.

INTERNATIONAL BAMBOO AND RATTAN ORGANISATION - INBAR. **Le bambou comme source de bioénergie**. Disponível em: <<https://www.inbar.int/resources/>>. Acesso em: nov/2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **Global Energy Review 2021**, IEA, Paris. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/electricity>>. Acesso em: set/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457>>. Acesso em: nov/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Produção Agropecuária**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/br>>. Acesso em: mar/2022.

KARDUNG, Maximilian; DRABIK, Dusan. Full speed ahead or floating around? Dynamics of selected circular bioeconomies in Europe. **Ecological Economics**, v. 188, p. 1-18, 2021.

LIU, Zhijia; MI, Bingbing; JIANG, Zehui; FEI, Benhua; CAI, Zhiyong; LIU, Xing'e. Improved bulk density of bamboo pellets as biomass for energy production. **Renewable Energy**, v. 86, p. 1-7, 2016.

LOPES, Guilherme de Andrade; BRITO, José Otávio; MOURA, Luiz Fernando de. Uso Energético de Resíduos Madeiros na Produção de Cerâmicas no Estado de São Paulo. **Ciência Florestal**, v. 26, p. 679-686, 2016.

MACKAY, David John Cameron. **Sustainable Energy - without the hot air**. UIT Cambridge, 2008. ISBN 978-0-9544529-3-3. *E-book*. Disponível em: <www.withouthotair.com>. Acesso em: ago/2021.

MAJ, Izabella; KALISZ, Sylwester; SZYMAJDA, Aneta; LASKA, Grazyna; GOLOMBEK, Klaudiusz. The influence of cow dung and mixed straw ashes on steel corrosion. **Renewable Energy**, v. 177, p. 1198-1211, 2021.

MANCINI, M.; RINNAN, Å. Near infrared technique as a tool for the rapid assessment of waste wood quality for energy applications. **Renewable Energy**, v. 177, p. 113-123, 2021.

MARAFON, Anderson Carlos; AMARAL, André Felipe Câmara; LEMOS, Eurico Eduardo Pinto de. Characterization of bamboo species and other biomasses with potential for thermal energy generation. **Pesq. Agropec. Trop.**, v. 49, p. 1-5, 2019.

MÍGUEZ, José Luis; PORTEIRO, Jacobo; BEHRENDT, Frank; BLANCO, Diana; PATIÑO, David; DIEGUEZ-ALONSO, Alba. Review of the use of additives to mitigate operational problems associated with the combustion of biomass with high content in ash-forming species. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 141, p. 1-38, 2021.

NIELSEN, H. P.; FRANDSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K.; BAXTER, L. L. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, p. 283-298, 2000.

NIU, Yanqing; TAN, Houzhang; HUI, Shi'en. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 52, p. 1-61, 2016.

NUNES, Osmar Manoel; BORGES, Gustavo da Rosa; WOHLBERG, Janaina; RODRIGUES, Eduardo Dias; MATHIAS, Laureane Rangel; LOPES, Luthieli. O uso da casca de arroz como alternativa energética: um estudo de caso no município de Dom Pedrito – RS. **IGEPEC**, v. 21, p. 42-62, 2017.

PARK, Dong Kyoo; KIM, Sang Done; LEE, See Hoon; LEE, Jae Goo. Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6151-6156, 2010.

PODE, Ramchandra. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468-1485, 2016.

QIN, Linbo; HAN, Jun; YE, Wei; ZHANG, Shun; YAN, Qiang; YU, Fei. Characteristics of Coal and Pine Sawdust Co-carbonization. **Energy Fuels**, v. 28, p. 848-857, 2014.

QUILHÓ, Teresa; PEREIRA, Helena. Within and between-tree variation of bark content and wood density of eucalyptus globulus in commercial plantations. **IAWA Journal**, v. 22, p. 255-265, 2001.

REETZ, Harold F. **Fertilizantes e seu Uso Eficiente**. França: International Fertilizer Industry Association (IFA). 1. ed. 179 p. 2016.

SANTIAGO, F. L. S.; REZENDE, M. A. de,. Aproveitamento de resíduos florestais de *Eucalyptus* spp na indústria de fabricação de celulose para geração de energia térmica e elétrica. **Energia na Agricultura**, v. 29, 241, 2014.

SANTOS, Rosimeire Cavalcante dos; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira; TRUGILHO, Paulo Fernando; MENDES, Lourival Marin; CARVALHO, Ana Márcia Macedo Ladeira. Análise Termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, p. 143-151, 2012.

SHAO, Yuanyuan; WANG, Jinsheng; PRETO, Fernando; ZHU, Jesse; XU, Chunbao (Charles). Ash Deposition in Biomass Combustion or Co-Firing for Power/Heat Generation. **Energies**, v. 5, p. 5171-5189, 2012.

SPADOTTO, Claudio A.; RIBEIRO, Wagner C. **Gestão de Resíduos na Agricultura e Agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006.

TAVANTI, Tauan Rimoldi; MELO, Andressa Aparecida Rodrigues de; MOREIRA, Luan Dionnes Kaiber; SANCHEZ, Douglas Enrique Juarez; SILVA, Rafael dos Santos; SILVA, Ricardo Messias da; REIS, André Rodrigues dos. Micronutrient fertilization enhances ROS scavenging system for alleviation of abiotic stresses in plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 160, p. 386-396, 2021.

TEIXEIRA, Camila M.; MARTINS, Mariana P.; YAMAMOTO, Hiroyuki; CHRISOSTOMO, Walbert; YAMAJI, Fábio M. Caracterização química de resíduos de *Eucalyptus* sp. de floresta de curta rotação para a produção de bioenergia. **Rev. Virtual Quim.**, v. 8, p. 1693-1701, 2016.

TEIXEIRA, Silvio Rainho; SOUZA, Agda Eunice de; SANTOS, Gleyson Tadeu de Almeida; PENÃ, Angel Fidel Vilche. Sugarcane Bagasse Ash as a Potential Quartz Replacement in Red Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 1883-1887, 2008.

VASSILEV, Stanislav V.; BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K.; VASSILEVA, Christina G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, p. 913-933, 2010.

WELLONS FEI CORP. “Biomass Boiler”. Disponível em: <<http://www.wellonsfei.ca/en/biomass-boiler.aspx>>. Acesso em: nov/2021.

YONGTIE, Cai; KUNLIN, Tay; ZHIMIN, Zheng; WENMING, Yang; HUI, Wang; GUANG, Zeng; ZHIWANG, Li; BOON, Siah Keng; SUBBAIAH, Prabakaran. Modeling of ash formation and deposition processes in coal and biomass fired boilers: A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 230, p. 1447-1544, 2018.

2 CAPÍTULO 2 - ANÁLISES E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

Resumo

A matriz elétrica do Brasil tem 84,2% de participação de fontes renováveis, sendo altamente dependente de suas hidrelétricas (65,2%). Embora a biomassa se destaque por sua disponibilidade e pelo seu potencial energético, a energia produzida por essa fonte ainda corresponde a apenas 9,1%. A possibilidade de aproveitar resíduos permite que as indústrias tenham esses materiais como matérias-primas para combustão em caldeiras, promovendo impactos econômicos e ambientais positivos. O capítulo teve como objetivo caracterizar as biomassas utilizadas para a produção de vapor por uma empresa do setor de energia renovável. Os materiais coletados para análise foram pó de serra, bambu, resíduo de madeira teca, cafeeiro, casca de café, reciclado, formado por restos de paletes e diferentes tipos de madeiras e painéis, casca de eucalipto, caroço de açaí e casca de arroz. Foram feitas a análise imediata (teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo), o poder calorífico superior (PCS), a análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das cinzas. Entre as biomassas a casca de eucalipto, a casca de café e casca de arroz apresentaram os maiores valores de cinzas, 2,30, 7,58 e 14,44%, respectivamente. O PCS variou de 16,25 MJ.kg⁻¹, para a casca de arroz, a 19,42 MJ.kg⁻¹, para o resíduo de madeira teca. A análise termogravimétrica apresentou certa similaridade entre as biomassas, com temperatura inicial média de 305 °C e temperatura final de 600 °C, sendo identificados três pontos de maiores taxas de degradação nas temperaturas de 61 °C, 368 °C, maior perda de massa, e 576 °C. Na análise de EDS das cinzas, foi encontrada uma maior presença de cálcio, potássio e silício, podendo observar cloro e titânio em algumas amostras. As biomassas apresentaram diferenças significativas em algumas propriedades. Ainda assim, considerando a disponibilidade dos materiais, uma mistura das biomassas com características discrepantes pode minimizar efeitos indesejáveis no processo de conversão energética e garantir a sua utilização como biocombustível sólido.

Palavras-chave: Combustão. Recursos renováveis. Resíduos.

Abstract

Brazil's electricity matrix has an 84.2% share of renewable sources, being highly dependent on its hydroelectric plants (65.2%). Although biomass stands out for its availability and energy potential, the energy produced by this source still corresponds to only 9.1%. The possibility of using waste allows industries to have these materials as raw materials for combustion in boilers, promoting positive economic and environmental impacts. The chapter aimed to characterize the biomasses used for the production of steam by a company in the renewable energy sector. The materials collected for analysis were sawdust, bamboo, teak wood waste, coffee tree, coffee husk, recycled, formed by leftover pallets and different types of wood and panels, eucalyptus bark, açai kernel and rice husk. Proximate analysis (volatile materials, ash and fixed carbon content), high heating value (HHV), thermogravimetric

analysis (TGA) and energy dispersive spectroscopy (EDS) of the ash were performed. Among the biomasses, eucalyptus husk, coffee husk and rice husk presented the highest ash values, 2.30, 7.58 and 14.44%, respectively. The HHV ranged from 16.25 MJ.kg^{-1} for rice husk to 19.42 MJ.kg^{-1} for teak wood waste. The thermogravimetric analysis showed a certain similarity between the biomasses, with an average initial temperature of $305 \text{ }^\circ\text{C}$ and a final temperature of $600 \text{ }^\circ\text{C}$, with three points of higher degradation rates being identified at temperatures of $61 \text{ }^\circ\text{C}$, $368 \text{ }^\circ\text{C}$, greater mass loss, and $576 \text{ }^\circ\text{C}$. In the EDS analysis of the ashes, a greater presence of calcium, potassium and silicon was found, and chlorine and titanium could be observed in some samples. The biomasses showed significant differences in some properties. Even so, considering the availability of materials, a mixture of biomasses with discrepant characteristics can minimize undesirable effects in the energy conversion process and guarantee its use as solid biofuel.

Keywords: Combustion. Renewable resources. Waste.

2.1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a energia elétrica gerada a partir da biomassa foi de 9,1% em 2020 (EPE, 2021). Esse percentual deve aumentar nos próximos anos, em função do preço dos combustíveis fósseis e da necessidade de se reduzir as emissões de CO₂ (CALLEJÓN-FERRE *et al.*, 2014). A biomassa consumida no país tem como origem tanto o setor agrícola e de florestas plantadas, como também, os resíduos sólidos, que possibilitam a redução dos impactos ambientais relacionados ao tratamento e disposição final desses materiais, mantendo o comprometimento com questões ambientais, além de prevenir a falta de insumo para o abastecimento de energia (SPADOTTO; RIBEIRO, 2006; MÍGUEZ *et al.*, 2021).

Em 2019, a área total de florestas plantadas foi de 9,0 milhões de hectares, sendo o maior cultivo representado pelo eucalipto, com 6,97 milhões de hectares (IBA, 2020), do qual sua casca, resíduo dessa produção, representa em média 11% da massa do caule (QUILHÓ; PEREIRA, 2001). Além disso, as sobras do processamento da madeira em indústrias madeireiras, pode representar de 40 a 60% do volume de toras (GOMES; SAMPAIO, 2004). Outra produção de crescimento rápido e cultivo perene, que pode ser uma alternativa potencial para a produção de energia, é o bambu (LIU *et al.*, 2016; MARAFON; AMARAL; LEMOS, 2019), que possui espécies que podem ser colhidas seletivamente para produção de bioenergia após 3 a 5 anos (INBAR, 2019).

Segundo IBGE (2020), o total de áreas plantadas ou destinadas à colheita de produtos agrícolas no Brasil, no ano de 2020, foi de aproximadamente 83,4 milhões de hectares, sendo a produção de café de 1,9 milhões de hectares, de arroz de aproximadamente 1,7 milhões de hectares e açaí de 221,5 mil hectares. Esses produtos agrícolas geram resíduos associados à sua colheita e beneficiamento que poderiam ser aproveitados para a geração de energia e que compõem quantidades substanciais de sua massa total. Os valores variam desde 12% para a casca do café (BRAHAM; BRESSANI, 1978), 20% da casca de arroz (PODE, 2016), até 80% do caroço de açaí (FARINAS *et al.*, 2009).

Para a escolha da biomassa, como matéria-prima para geração de energia, devem ser considerados alguns fatores, tais como o rendimento por hectare, custo, presença de contaminantes, colheita, taxa de crescimento e as propriedades do material como umidade, poder calorífico, teores de materiais voláteis e carbono fixo, cinzas e metais alcalinos (MCKENDRY, 2002). A composição da biomassa poderá variar, desde a forma de seu cultivo

como o uso de adubo, época de colheita e a parte específica da planta que está sendo usada (BAXTER *et al.*, 2014).

O objetivo do capítulo foi caracterizar as biomassas que são utilizadas como matéria-prima para a produção de vapor em uma empresa do setor de energias renováveis, a fim de verificar propriedades físico-químicas, como a análise imediata, poder calorífico superior, seu comportamento térmico e a composição das suas cinzas, e inferir sobre as consequências da aplicação desses materiais como biocombustíveis sólidos.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Material

Os materiais selecionados foram as biomassas utilizadas para queima em caldeiras de uma empresa do setor de energias renováveis, que tem como produto de venda a geração de vapor. Foram coletadas de diferentes estados brasileiros sendo do Rio Grande do Sul a casca de arroz, de São Paulo o pó de serra, reciclado (material formado por restos paletes e diferentes tipos de madeiras e painéis) e casca de eucalipto, de Minas Gerais o resíduo de madeira teca, o cafeeiro e a casca de café, de Pernambuco o bambu e do Pará o caroço de açaí, apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Biomassas analisadas



Fonte: acervo pessoal. A: pó de serra, B: bambu, C: resíduo de madeira teca, D: cafeeiro, E: casca de café, F: reciclado, G: casca de eucalipto, H: caroço de açaí e I: casca de arroz.

Antes de iniciar as análises, os materiais foram secos em estufa a 105 °C e triturados, primeiramente em um triturador TM-05, da marca Lippel, e depois em um moinho de facas tipo Willey-MA 340, da marca Marconi, para reduzir a granulometria das biomassas. Como algumas biomassas não foram coletadas diretamente do local não foi possível realizar a análise do teor de umidade dos materiais.

2.2.2 Análise imediata

O teor de materiais voláteis foi feito em triplicata, seguindo a norma ISO 18123:2015. Foram pesados 1,0 g de material, o cadinho e a tampa. O conjunto foi colocado na mufla M2/3, da marca Bravac, a 900 °C por 7 min. O TMV foi determinado a partir da Equação 1.

$$TMV = \frac{M_i - M_f}{M_a} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

TMV: Teor de materiais voláteis, %;

Mi: Massa inicial (cadinho + tampa + amostra), g;

Mf: Massa final (cadinho + tampa + amostra), g;

Ma: Massa da amostra seca, g.

O teor de cinzas foi executado em triplicata, baseado na norma ISO 18122:2015. Foram pesados 1,0 g do material e o cadinho. O conjunto foi colocado na mufla M2/3, da marca Bravac, a 600 °C por 6 horas. O TC foi calculado pela Equação 2.

$$TC = \frac{Mcaf - Mc}{Ma} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

TC: Teor de cinzas, %;

Mcaf: Massa do cadinho + amostra final, g;

Mc: Massa do cadinho, g;

Ma: Massa da amostra seca, g.

O teor de carbono fixo foi estabelecido pela diferença da massa inicial e os teores de voláteis e cinzas, Equação 3.

$$TCF = 100 - (TC + TMV) \quad (3)$$

Onde:

TCF: Teor de carbono fixo, %;

TC: Teor de cinzas, %;

TMV: Teor de materiais voláteis, %.

2.2.3 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior das biomassas foi executado em duplicata com 1,0 g de material previamente seco em estufa. Foi utilizada uma bomba calorimétrica C200, da marca IKA e o procedimento foi baseado na norma ASTM D2015:2000.

2.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento da marca PerkinElmer, modelo Pyris1 TGA em atmosfera de ar sintético, com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, em um intervalo variando da temperatura ambiente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.5 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A caracterização semiquantitativa dos elementos químicos foi feita a partir de ensaios de espectroscopia por energia dispersiva pela sonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, da marca Hitachi, modelo TM3000, responsável pela obtenção das microanálises elementares. As amostras foram fixadas ao suporte metálico utilizando fita condutiva de carbono. Foram analisadas as cinzas dos materiais, coletadas após a realização da queima em mufla. A tensão de aceleração aplicada foi de 15 kV.

A identificação dos elementos químicos originados no software seguiu um padrão pré-estipulado para a intensidade. Todos os picos maiores ou iguais à contagem de 0,1 cps/ev (contagens por segundo por elétron-volt) foram considerados ao longo do espectro de 0 a 10 keV (quilo elétron-volt). Foram analisados quatro pontos distintos da amostra para cada cinzas das biomassas e o valor final foi calculado a partir da média das porcentagens dos valores obtidos em cada ponto.

2.2.6 Análise estatística

Os dados obtidos da análise imediata e poder calorífico superior foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao Teste de Tukey (com 5% de significância). Todos os testes foram calculados com o software R versão 4.1.2 (R Core Team, 2015).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Análise imediata

A análise imediata é um parâmetro relevante para se verificar o rendimento em potencial da queima da biomassa em uma caldeira. Os teores de carbono fixo, cinzas e voláteis tem relação direta com a geração de energia (XING *et al.*, 2019). Os resultados obtidos dos teores de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas para as biomassas analisadas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores médios seguidos do desvio padrão obtidos para os parâmetros da análise imediata das biomassas

Biomassa	Teor de Materiais Voláteis (%)	Teor de Carbono Fixo (%)	Teor de Cinzas (%)
Pó de serra	85,70 ^f ± 0,33	13,26 ^a ± 0,28	1,05 ^{ab} ± 0,05
Bambu	84,09 ^e ± 0,46	14,77 ^b ± 0,53	1,14 ^{ab} ± 0,07
Resíduo de madeira teca	84,02 ^e ± 0,04	15,33 ^b ± 0,14	0,65 ^a ± 0,11
Cafeeiro	81,80 ^d ± 0,31	17,00 ^{cd} ± 0,31	1,20 ^{ab} ± 0,01
Casca de café	74,96 ^b ± 0,19	17,46 ^{cd} ± 0,44	7,58 ^d ± 0,35
Reciclado	82,09 ^d ± 0,40	16,53 ^c ± 0,10	1,38 ^b ± 0,40
Casca de Eucalipto	80,08 ^c ± 0,61	17,62 ^d ± 0,20	2,30 ^c ± 0,41
Caroço de açaí	79,60 ^c ± 0,33	19,16 ^e ± 0,30	1,24 ^{ab} ± 0,08
Casca de arroz	71,01 ^a ± 0,44	14,55 ^b ± 0,43	14,44 ^e ± 0,02

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Segundo Mande (2009), recomenda-se que teor de cinzas das biomassas seja menor que 4% para minimizar a corrosão, desgaste ou incrustações nos equipamentos e sua manutenção. As biomassas compostas por cascas resultaram nos maiores teores de cinzas, 2,30% para a casca de eucalipto, 7,58% para a casca de café e 14,44% a casca de arroz, sendo está a biomassa que apresentou o maior teor de cinzas. Desse modo, ao se considerar processos que demandam baixa geração de cinzas na conversão energética, as cascas de café e de arroz não seriam as mais indicadas. O alto teor de cinzas da casca de arroz também foi encontrado por Fang e seus colaboradores (2004) com 16,92% e Marafon, Amaral e Lemos (2019), que encontraram um TC de 15,3%.

Os teores de cinzas presentes no material reciclado e na casca de eucalipto podem variar, pois essas biomassas tendem a carregar contaminações, que podem estar associadas ao seu manejo e armazenamento. Hansted e seu colaboradores (2018) realizaram um

experimento de separação da casca de eucalipto em diferentes tamanhos de partículas, no qual obtiveram uma variação significativa nos teores de cinzas, de 2,63% a 13,86%, demonstrando a influência exercida pela presença de contaminantes inorgânicos no material analisado.

Ao considerar as análises das diferentes biomassas, o resíduo de madeira teca foi a que apresentou o menor teor de cinzas entre as biomassas estudadas, 0,65%. As demais biomassas não apresentaram diferenças significativas no teor de cinzas, apresentando valores entre 1,05 e 1,38%, para o pó de serra e material reciclado, respectivamente, evidenciando um maior potencial de aproveitamento desses materiais como biocombustível.

As variações observadas nos teores de cinzas, de 0,65 a 14,44% (Tabela 2), possibilitaram evidenciar a heterogeneidade que as biomassas podem ter quanto à presença de materiais inorgânicos, sendo estes capazes de interferir diretamente no processo de conversão química e, portanto, na geração de energia. Além disso, a presença das cinzas pode afetar o volume de resíduos gerados, levar a formação de incrustações e corrosões dentro das caldeiras, de modo a influenciar na eficiência da queima e na manutenção do sistema.

Os valores encontrados na análise imediata do caroço de açaí ficaram próximos aos apresentados por Kühn e Oliveira (2019) que variaram de 77,62 a 79,93% para os materiais voláteis, de 18,68 a 20,91% de carbono fixo e de 1,11 a 1,47% para as cinzas. Segundo Setter e seus colaboradores (2020) os valores obtidos para a casca de café foram de 77,09% para os materiais voláteis, 19,36% de carbono fixo e 3,55% de cinzas, o qual teor de cinzas foi inferior ao encontrado e, dessa forma, resultou em uma porcentagem maior de carbono fixo.

Dados demonstram que os teores de materiais voláteis representam de 65 a 85% da biomassa *in natura*, sendo estes os principais responsáveis pela reatividade do biocombustível, ou seja, onde estão presentes os gases inflamáveis que dão início a combustão (GARCÍA *et al.*, 2012). Neste contexto, o menor teor de materiais voláteis foi encontrado na casca de arroz (71,01%), a qual poderia ter um maior teor de carbono fixo, porém, foi o material que apresentou o maior percentual de cinzas. Como também, é possível observar que as biomassas que resultaram nos maiores TMV, sendo o pó de serra (85,70%), o bambu (84,09%) e o resíduo de madeira teca (84,02%), obtiveram um impacto negativo no teor de carbono fixo, mesmo possuindo baixos teores de cinzas.

Dessa forma, como o teor de carbono fixo está atrelado aos resultados do teor de materiais voláteis e cinzas, nota-se que as cascas, de café e de eucalipto, juntamente com o

caroço de açaí, biomassas com baixos teores de materiais voláteis, obtiveram um teor de carbono fixo mais elevado. Sendo que os menores valores de carbono fixo encontrados no pó de serra, bambu e no resíduo de madeira teca, estão vinculados ao alto teor de materiais voláteis.

2.3.2 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior dos materiais foi obtido para se determinar o potencial energético das respectivas biomassas, e assim, verificar a energia liberada na sua combustão (BRAND, 2010), conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Valores médios seguidos do desvio padrão obtidos para o poder calorífico superior (PCS) das biomassas

Biomassa	PCS (MJ.kg ⁻¹)
Pó de serra	18,15 ^{bc} ± 0,09
Bambu	18,92 ^{def} ± 0,08
Resíduo de madeira teca	19,42 ^f ± 0,32
Cafeeiro	19,40 ^f ± 0,16
Casca de café	18,45 ^{cd} ± 0,22
Reciclado	19,19 ^{ef} ± 0,04
Casca de Eucalipto	17,69 ^b ± 0,23
Caroço de açaí	18,74 ^{cde} ± 0,02
Casca de arroz	16,25 ^a ± 0,06

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

As biomassas apresentaram valores de PCS entre 16,25 e 19,45 MJ.kg⁻¹, sendo o menor valor da casca de arroz, em função da presença de mais de 14% de material inorgânico, que não participa da combustão, mas é contabilizado na massa do combustível submetido ao processo de queima (GARCÍA *et al.*, 2014). Assim, como o material que apresentou maior poder calorífico superior, o resíduo de madeira teca, resultou em um teor de cinzas com menos de 1%.

A Tabela 4 mostra valores de poder calorífico superior encontrados na literatura das biomassas estudadas.

Tabela 4 - Valores encontrados na literatura do poder calorífico superior (PCS) das biomassas utilizadas no trabalho

Biomassa	PCS (MJ.kg ⁻¹)	Referência
Pó de serra	20,93	Parikha, Channiwala e Ghosal (2005)
Bambu	18,63	Marafon, Amaral e Lemos (2019)
Madeira teca	17,73	Gupta, Gupta e Mondal (2019)
Cafeeiro	19,00	Martinez <i>et al.</i> (2019)
Casca de café	18,50	Setter <i>et al.</i> (2020)
Reciclado	15,20	He <i>et al.</i> (2021)
Casca de eucalipto	18,23	Padilla <i>et al.</i> (2019)
Caroço de açaí	19,75	Kühl e Oliveira (2019)
Casca de arroz	16,44	Marafon, Amaral e Lemos (2019)

Fonte: Elaboração própria.

Comparados com a literatura, alguns valores encontrados foram próximos, como o bambu, cafeeiro, casca de café, casca de eucalipto e casca de arroz. O pó de serra e o caroço de açaí apresentaram valores menores aos encontrados na literatura enquanto o PCS obtido para o resíduo de madeira teca e reciclado foram maiores comparados a outros trabalhos.

Como o poder calorífico superior relaciona a energia liberada pela massa do combustível, essa característica interfere tanto na quantidade de energia gerada, como também na massa necessária de combustível. Isso afeta desde o transporte, manejo, armazenamento como também na eficiência energética considerando o processo como um todo.

Desse modo, se forem relacionadas as biomassas de maior (19,42 MJ.kg⁻¹, resíduo de madeira teca) e menor (16,25 MJ.kg⁻¹, casca de arroz) PCS pode-se verificar que precisaríamos de quase 20% a mais, em massa, da casca de arroz para gerar a mesma quantidade de energia do resíduo de madeira teca.

2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As Figuras A.1 a A.9, que constam no apêndice A, apresentam as curvas da análise termogravimétrica e sua derivada de cada biomassa. Nas figuras foram destacadas as temperaturas de início (Ti) e final (Tf) da degradação, obtidas pela curva TG. Esses valores são encontrados a partir das temperaturas de *onset* e *endset*, as quais são determinadas pelo

cruzamento do prolongamento de duas linhas base e são correspondentes ao início ou fim extrapolado de um evento térmico.

Nas figuras também são destacadas as temperaturas de maiores taxas de degradação (Td1, Td2 e Td3) que foram identificadas nos picos da curva DTG, ponto de inflexão da curva, sendo a Td2 a temperatura do pico máximo de degradação das biomassas, ou seja, momento em que a massa do material está variando mais rapidamente. Essas temperaturas estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores das temperaturas obtidas a partir da análise termogravimétrica das biomassas

Biomassa	Ti (°C)	Tf (°C)	Td1 (°C)	Td2 (°C)	Td3 (°C)
Pó de serra	309,3	558,8	57,1	389,8	543,3
Bambu	313,5	573,1	50,0	384,0	534,2
Resíduo de madeira teca	320,3	562,0	68,6	379,9	541,9
Cafeeiro	296,8	554,7	68,0	337,9	519,4
Casca de café	309,3	675,5	72,9	370,1	647,0
Reciclado	309,8	575,1	60,5	387,7	549,1
Casca de eucalipto	283,4	513,2	50,1	379,2	494,1
Caroço de açaí	300,4	791,2	48,0	326,1	785,9
Casca de arroz	304,1	597,2	72,2	356,6	569,9

Ti: Temperatura inicial; Tf: Temperatura final; Td1: Temperatura de degradação 1; Td2: Temperatura de degradação 2; Td3: Temperatura de degradação 3.

As temperaturas iniciais de degradação variaram de 283,4 a 320,3 °C, para a casca de eucalipto e resíduo de madeira teca respectivamente, enquanto as temperaturas finais resultaram em valores entre 513,2 °C, para a casca de eucalipto, e 791,2 °C, para o caroço de açaí.

Nota-se na maioria das biomassas três picos com uma maior variação na taxa de perda de massa, assim como Garcia, Caraschi e Ventorim (2016) que verificaram três estágios de perda de massa na decomposição de pellets de madeira: a evaporação da água e materiais voláteis até 250 °C, a decomposição, principalmente, da hemicelulose entre 250-400 °C e a decomposição da lignina até 500 °C e sendo a maior perda de massa entre 250-400 °C. Dessa forma, podemos associá-los como sendo: Td1, saída de água do material em uma temperatura média de 60,8 °C; a Td2, em média de 367,9 °C, a temperatura da degradação da celulose e hemicelulose e a Td3, a degradação da lignina, composto mais resistente termicamente devido

a sua molécula, em temperaturas próximas a 576,1 °C. Algumas biomassas como o pó de serra e o bambu apresentam um pico intermediário entre Td1 e Td2, associado a degradação da hemicelulose (MANSARAY; GHALY, 1998).

A Tabela 6 mostra a razão máxima da perda de massa pelo tempo (Rm), obtida na Td2 (temperatura do pico máximo de degradação), a massa total que foi degradada (Mt) e as perdas de massas das biomassas em intervalos de temperatura, Pm1, intervalo da temperatura inicial do ensaio até 250 °C, Pm2, intervalo de 250 a 400 °C e Pm3, intervalo de 400 até o final do ensaio.

Tabela 6 - Perdas de massa obtidas a partir da análise termogravimétrica das biomassas

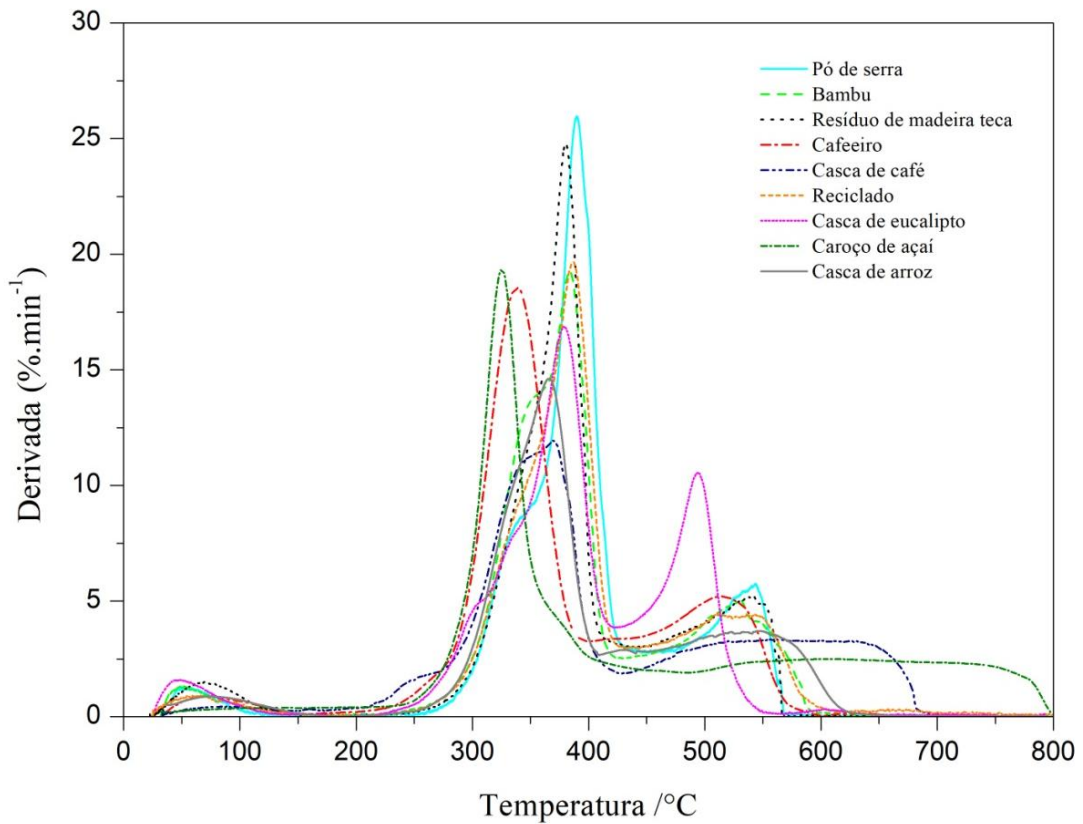
Biomassa	Rm (%.min ⁻¹)	Mt (%)	Pm1 (%)	Pm2 (%)	Pm3 (%)
Pó de serra	25,8	99,2	2,8	58,5	37,9
Bambu	19,2	99,0	3,8	61,8	33,4
Resíduo de madeira teca	24,8	99,7	5,1	62,4	32,2
Cafeeiro	18,5	99,2	4,6	61,5	33,1
Casca de café	11,9	95,7	4,9	50,6	40,2
Reciclado	19,6	99,6	3,4	57,9	38,3
Casca de eucalipto	17,5	99,5	4,9	55,8	38,8
Caroço de açaí	19,9	98,7	4,1	51,2	43,4
Casca de arroz	14,7	85,1	3,8	49,1	32,2

Rm: Razão máxima de degradação; Mt: Massa total; Pm1: Perda de massa 1; Pm2: Perda de massa 2; Pm3: Perda de massa 3.

Pode-se notar uma massa residual nas curvas da casca de café e casca de arroz, biomassas que, pela análise imediata, resultaram em maiores teores de cinzas, material que não faz parte da combustão. A partir da análise imediata ainda se notou que o caroço de açaí foi o material que teve sua temperatura final de degradação acima das demais biomassas, e também apresentou o maior teor de carbono fixo (19,16%), o que pode ter garantido uma maior estabilidade térmica, resultando, por exemplo, em um maior tempo de residência dentro da caldeira (CHAVES *et al.*, 2013).

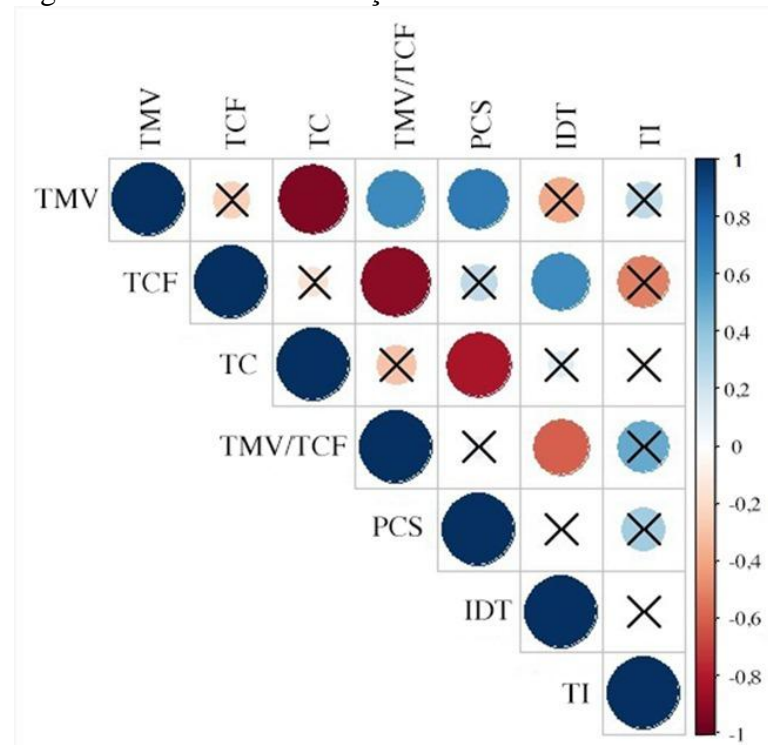
A maior perda de massa ocorre em Pm2, faixa de temperatura que compreende a degradação da celulose, componente estrutural presente em cerca de 50% da composição dos materiais lignocelulósicos (FENGEL; WEGENER, 1989). É nesse intervalo de temperatura também que é encontrado o pico de maior perda de massa em um determinado intervalo de tempo, que pode ser considerado como uma medida de reatividade dos combustíveis, dessa

Figura 5 - Curvas de DTG das biomassas em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



A partir dos dados da análise imediata, poder calorífico superior e das temperaturas obtidas pela análise termogravimétrica, temperatura inicial de perda de massa e intervalo de degradação térmica (obtida a partir da subtração da temperatura inicial da temperatura final), foram verificadas as correlações sobre essas variáveis, o qual quanto maior o círculo e mais forte a cor, maior correlacionada são as variáveis, sendo azul uma correlação positiva e vermelho uma correlação negativa. As variáveis demarcadas com um X não apresentaram correlação ao nível de 15% de significância (Figura 6).

Figura 6 - Matriz de correlação entre as variáveis estudadas



TMV: teor de materiais voláteis, TCF: teor de carbono fixo, TC: teor de cinzas, PCS: poder calorífico superior, IDT: intervalo de degradação térmica, TI: temperatura inicial, correlações demarcadas por um X, não tiveram correlação ao nível de 15% de significância.

Segundo Mukaka (2012) as correlações podem ser divididas em correlações muito fortes, com valores entre 0,9 e 1,0; correlações fortes, entre 0,7 e 0,9; correlação moderada, entre 0,5 a 0,7, correlação fraca entre 0,3 e 0,5 e correlação ausente entre 0 e 0,3.

Pode-se observar uma correlação forte positiva (0,70) entre as variáveis PCS e TMV, assim como uma correlação negativa forte (-0,82) quando comparadas as variáveis de PCS com TC. Sendo que o teor de materiais voláteis e o teor de cinzas resultaram numa correlação negativa muito forte (-0,92).

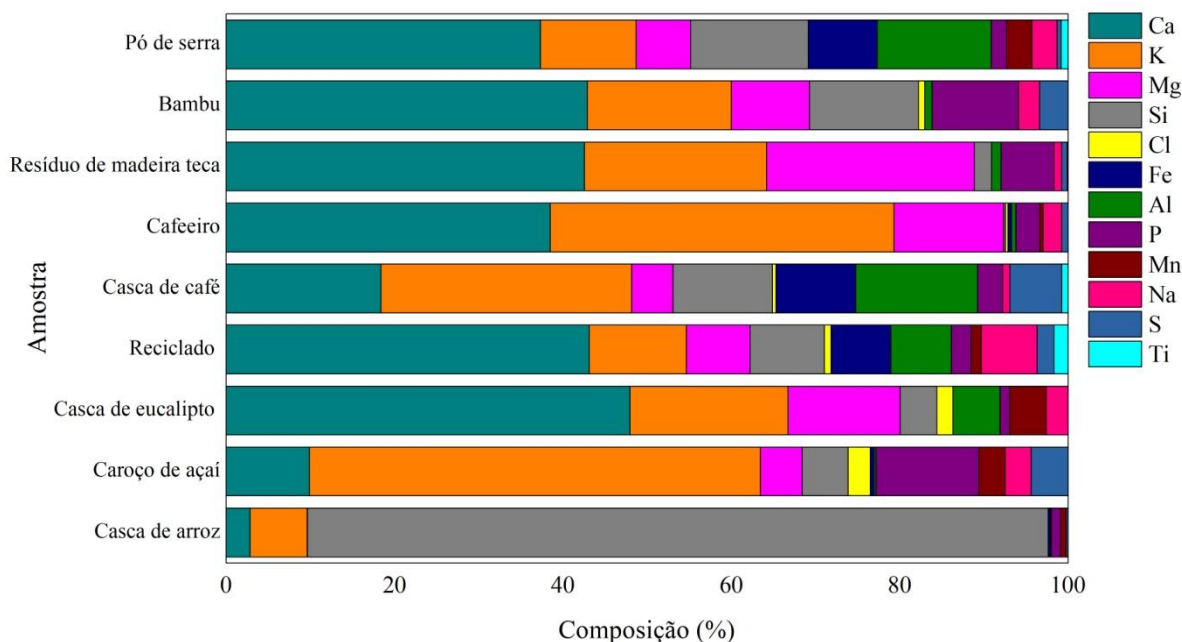
As variáveis que foram estudadas com a análise termogravimétrica não foram correlacionadas ao nível de 5% de significância. Com a significância de 15%, pode-se obter que o teor de carbono fixo teve uma correlação moderada positiva (0,62), em relação ao intervalo de degradação térmica, assim como a relação de MV/CF teve uma correlação moderada negativa (-0,60) com o IDT. Dessa forma, conforme afirmado por García e seus colaboradores (2014), quanto maior a relação do teor de materiais voláteis por carbono fixo menor será o tempo de queima da biomassa. Ele também afirma que essa razão aumenta o grau de reatividade da biomassa, ou seja, quanto maior for este fator mais fácil será a ignição

para o início da combustão, no entanto, a partir dos resultados obtidos não se obteve uma correlação em um nível de significância de 15%.

2.3.4 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Na Figura 7 são apresentados os valores médios percentuais da composição das cinzas das biomassas estudadas, obtidos por meio da espectroscopia por energia dispersiva.

Figura 7 - Gráfico de barras com valores médios obtidos a partir das cinzas das biomassas no EDS



De acordo com Vassilev e seus colaboradores (2010) os principais elementos formadores das cinzas na biomassa são cálcio, potássio, silício, magnésio, alumínio, enxofre, ferro, fósforo, cloro e sódio, o que foi possível notar nas composições obtidas das biomassas. A presença de silício, potássio, cálcio e magnésio, resultam em elevados índices alcalinos, indicando uma tendência a incrustação (DARVELL *et al.*, 2010).

O conjunto de dados demonstra uma variação encontrada na composição das biomassas. É possível perceber que para a maioria das amostras, o cálcio e o potássio foram os elementos em maior abundância. Apenas para as cinzas de casca de arroz que o silício se apresentou como elemento mais presente e segundo Fang e seus colaboradores (2004) o conteúdo de sílica na casca de arroz representa de 87 a 98% de suas cinzas. Para o bambu,

casca de café, reciclado e principalmente para a casca de eucalipto e caroço de açaí, foi observado teores de cloro, elemento potencialmente prejudicial no que diz respeito a corrosão dos instrumentos da caldeira (NIELSEN *et al.*, 2000). E, devido a biomassa apresentar baixo teor de enxofre essa deposição pode aumentar e, conseqüentemente, a corrosão relacionada a ela (SHAO *et al.*, 2012). Shao e seus colaboradores (2012) também mencionam que o potássio solúvel em água junto com o cloro nos combustíveis de biomassa são os elementos prejudiciais durante a combustão de biomassa, o que pode resultar em problemas de cinzas como deposição, incrustação, escória e corrosão.

Segundo Livingston e Babcock (2006) as cinzas de biomassas lenhosas possuem alto teor de cálcio e menores proporções de potássio e silício, resultando em temperaturas de fusão de cinzas mais altas. Enquanto biomassas com maior presença de potássio e silício e baixo teor de cálcio acabam tendo baixas temperaturas de fusão das cinzas, grupo formado por herbáceas e biomassa agrícola, teores observados na casca de café, caroço de açaí e casca de arroz. O ponto de fusão das cinzas em temperaturas mais elevadas pode prevenir a formação de incrustação na superfície de transferência de calor dentro das caldeiras (SHAO *et al.*, 2012).

A ausência de elementos potencialmente tóxicos possibilita aplicação dos resíduos de cinzas no solo para correção do pH (CACURO; WALDMAN, 2015). Mesmo para o material reciclado, não houve a identificação de elementos como cromo, cobre, chumbo e arsênio, geralmente associados a contaminantes externos como tintas, vernizes e substâncias para preservação da madeira. No entanto, foi observada a presença de titânio nas cinzas. Esse fator pode indicar a presença de contaminantes externos de origem plástica, pois o titânio é amplamente empregado como pigmento na indústria de polímeros (TOMELERI *et al.*, 2021). Também não foram identificados metais pesados, como o zinco e o chumbo, que poderiam formar cloretos de baixo ponto de fusão e acelerar a corrosão nas caldeiras.

2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

As biomassas apresentaram baixo teor de cinzas, exceto as cascas de café e casca de arroz. Este é um indicativo de que as biomassas não apresentam quantidades elevadas de material mineral e impurezas, o que as caracterizam como um combustível sólido de qualidade para a conversão energética.

Os resíduos das cascas, que apresentaram um teor mais elevado de cinzas e um poder calorífico superior menor, podem ser combinadas com outros materiais a fim de minimizar tais características indesejáveis e ainda assim serem utilizadas para transformação térmica. Quanto ao poder calorífico superior das demais biomassas, mostraram-se próximos aos encontrados na literatura.

A partir da análise termogravimétrica pode-se perceber um comportamento similar na degradação térmica das biomassas, com três picos de degradação, tendo o caroço de açaí a biomassa com maior estabilidade térmica.

Nos elementos químicos presentes nas cinzas das biomassas, observados pelo EDS, a presença de cloro, metais alcalinos e alcalinos-terrosos tem influência direta na incrustação, formação das escórias e corrosão das caldeiras. Dessa forma, se faz necessária a busca por aditivos que minimizem esses efeitos, e conseqüentemente, a manutenção dos equipamentos e otimização do processo de combustão.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2015:2000**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter (Withdrawn 2000). West Conshohocken, PA, 2000.

BAXTER, X.C.; DARVELL, L.I.; JONES, J.M.; BARRACLOUGH, T.; YATES, N.E.; SHIELD, I. Miscanthus combustion properties and variations with Miscanthus agronomy. **Fuel**, v. 117, p. 851-869, 2014.

BRAHAM, J. E.; BRESSANI, R. **Pulpa de café: Composición, tecnología y utilización**. Bogotá: INCAP, 1978.

BRAND, Martha Andreia. **Energia de Biomassa Florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131 p.

CACURO, Thiago A.; WALDMAN, Walter R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7, p. 2154-2165, 2015.

CALLEJÓN-FERRE, A.J.; CARREÑO-SÁNCHEZ, J.; SUÁREZ-MEDINA, F.J.; PÉREZ-ALONSO, J.; VELÁZQUEZ-MARTÍ, B. Prediction models for higher heating value based on the structural analysis of the biomass of plant remains from the greenhouses of Almería (Spain). **Fuel**, v. 116, p. 377-387, 2014.

CHAVES, Antonio M. Brito; VALE, Ailton Teixeira do; MELIDO, Raul C. N.; ZOCH, Vanessa P. Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de Eucalyptus spp. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, p. 533-542, 2013.

DARVELL, L.I.; JONES, J.M.; GUDKA, B.; BAXTER, X.C.; SADDAWI, A.; WILLIAMS, A.; MALMGREN, A. Combustion properties of some power station biomass fuels. **Fuel**, v. 89, p. 2881-2890, 2010.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco Energético Nacional (BEN) 2021**: ano base 2020. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>>. Acesso em: set/2021.

FANG, M.; YANG, L.; CHEN, G.; SHI, Z.; LUO, Z.; CEN, K. Experimental study on rice husk combustion in a circulating fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1273-1282, 2004.

FARINAS, Cristiane Sanchez; DOS SANTOS, Rodrigo Rafael Mendonça; NETO, Victor Bertucci; PESSOA, José Dalton Cruz. Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido. São Carlos: **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, 2009. 15 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: Chemistry, ultra structure and reactions. New York: Walter de Gruyter. p. 26-105, 1989.

GARCIA, Dorival Pinheiro; CARASCHI, José Cláudio; VENTORIM, Gustavo. Decomposição térmica de pellets de madeira por TGA. **Holos**, v. 1, p. 327-339, 2016.

GARCÍA, Roberto; PIZARRO, Consuelo; LAVÍN, Antonio G.; BUENO, Julio L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 249-258, 2012.

GARCÍA, Roberto; PIZARRO, Consuelo; LAVÍN, Antonio G.; BUENO, Julio L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1139-1147, 2014.

GOMES, Joaquim Ivanir; SAMPAIO, Simonne Silva. Aproveitamento de Resíduos de Madeira em Três Empresas Madeireiras do Estado do Pará. **Comunicado Técnico**, 2004. 5 p. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/395422/1/com.tec.102.pdf>>. Acesso em: nov/2021.

GUPTA, Goutam Kishore; GUPTA, Pavan Kumar; MONDAL, Monoj Kumar. Experimental process parameters optimization and in-depth product characterizations for teak sawdust pyrolysis. **Waste Management**, v. 87, p. 499-511, 2019.

HANSTED, Ana Larissa Santiago; CACURO, Thiago Aguiar; NAKASHIMA, Gabriela Tami; COSTA, Vladimir Eliodoro; YAMAMOTO, Hiroyuki; YAMAJI, Fábio Minoru. Use of a lignocellulosic residue as solid fuel: The effect of ash content in the energy potential. **Industrial Crops & Products**, v. 116, p. 209-214, 2018.

HE, Mingjing; XU, Zibo; SUN, Yuqing; CHAN, P.S.; LUI, Iris; TSANG, Daniel C.W. Critical impacts of pyrolysis conditions and activation methods on application-oriented production of wood waste-derived biochar. **Bioresource Technology**, v. 341, 2021.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual 2020**. São Paulo: Indústria Brasileira de Árvores, 2020, p. 66. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>>. Acesso em: set/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: < <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457>>. Acesso em: nov/2021.

INTERNATIONAL BAMBOO AND RATTAN ORGANISATION - INBAR. **Le bambou comme source de bioénergie**. Disponível em: <<https://www.inbar.int/resources/>>. Acesso em: nov/2021.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18123:2015**: Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter, p. 1-8, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18122:2015**: Solid biofuels - Determination of ash content, p. 1-6, 2015.

KÜHL, Ricardo Marino; OLIVEIRA, Gilmara Maureline Teles da Silva de. Análises da viabilidade econômica da gaseificação de caroço de açaí no restaurante universitário da

universidade federal rural da Amazônia. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, p. 25994-26011, 2019.

LIU, Zhijia; MI, Bingbing; JIANG, Zehui; FEI, Benhua; CAI, Zhiyong; LIU, Xing'e. Improved bulk density of bamboo pellets as biomass for energy production. **Renewable Energy**, v. 86, p. 1-7, 2016.

LIVINGSTON, B.; BABCOCK, M. Ash related issues in biomass combustion. **Thermal Net Workshop Proceedings**, 2006. Disponível em: <https://ec.europa.eu/energy/intelli%20gent/projects/sites/iee-projects/files/projects/documents/thermalnet_ash_related_issues_in_biomass_combustion.pdf>. Acesso em: nov/2021.

MANDE, S. P. Thermo chemical conversion of biomass. In: KISHORE, V. V. N. (Ed.). **Renewable energy engineering and technology**. New Delhi: The Energy and Resources Institute, 2009. p. 705-728.

MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 13-20, 1998.

MARAFON, Anderson Carlos; AMARAL, André Felipe Câmara; LEMOS, Eurico Eduardo Pinto de. Characterization of bamboo species and other biomasses with potential for thermal energy generation. **Pesq. Agropec. Trop.**, v. 49, p. 1-5, 2019.

MARTINEZ, Clara Lisseth Mendoza; ROCHA, Elém Patrícia Alves; CARNEIRO, Angélica de Cassia Oliveira; GOMES, Fernando José Borges; BATALHA, Larisse Aparecida Ribas; VAKKILAINEN, Esa; CARDOSO, Marcelo. Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 68-76, 2019.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

MÍGUEZ, José Luis; PORTEIRO, Jacobo; BEHRENDT, Frank; BLANCO, Diana; PATIÑO, David; DIEGUEZ-ALONSO, Alba. Review of the use of additives to mitigate operational problems associated with the combustion of biomass with high content in ash-forming species. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 141, 2021.

MUKAKA, M. A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. **Malawi Medical Journal**, v. 24, p. 69-71, 2012.

NIELSEN, H. P.; FRANDBSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K.; BAXTER, L. L. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, p. 283-298, 2000.

PADILLA, Elías Ricardo Durango; SANTOS, Luis Ricardo Oliveira; SILVA, Diego Aleixo da; BARROS, João Lúcio de; BELINI, Gabriela Bertoni; YAMAJI, Fabio Minoru; SOUZA, Teófilo Miguel de; CAMPOS, Cristiane Inácio de. Eucalyptus Bark Charcoal: the Influence of Carbonization Temperature in Thermal Behavior. **Materials Research**, p. 1-5, 2019.

PARIKHA, Jigisha; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, p. 487–494, 2005.

PODE, Ramchandra. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468-1485, 2016.

QUILHÓ, Teresa; PEREIRA, Helena. Within and between-tree variation of bark content and wood density of eucalyptus globulus in commercial plantations. **IAWA Journal**, v. 22, p. 255-265, 2001.

R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing; Version 4.1.2; R Foundation for Statistical Computing: Vienna, Austria, 2015.

SETTER, C.; SILVA, F.T.M.; ASSIS, M.R.; ATAÍDE, C.H.; TRUGILHO, P.F.; OLIVEIRA, T.J.P. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Fuel**, v. 261, p. 1-11, 2020.

SHAO, Yuanyuan; WANG, Jinsheng; PRETO, Fernando; ZHU, Jesse; XU, Chunbao (Charles). Ash Deposition in Biomass Combustion or Co-Firing for Power/Heat Generation. **Energies**, v. 5, p. 5171-5189, 2012.

SPADOTTO, Claudio A.; RIBEIRO, Wagner C. **Gestão de Resíduos na Agricultura e Agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006.

TOMELERI, João Otávio Poletto; VARANDA, Luciano Donizeti; PITOMBO, Leonardo Machado; YAMAJI, Fabio Minoru, PÁDUA, Franciane Andrade de. Influence of non-lignocellulosic elements on the combustion of treated wood and wooden panel. **Sustainability**, v. 13, 2021.

VASSILEV, Stanislav V.; BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K.; VASSILEVA, Christina G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, p. 913-933, 2010.

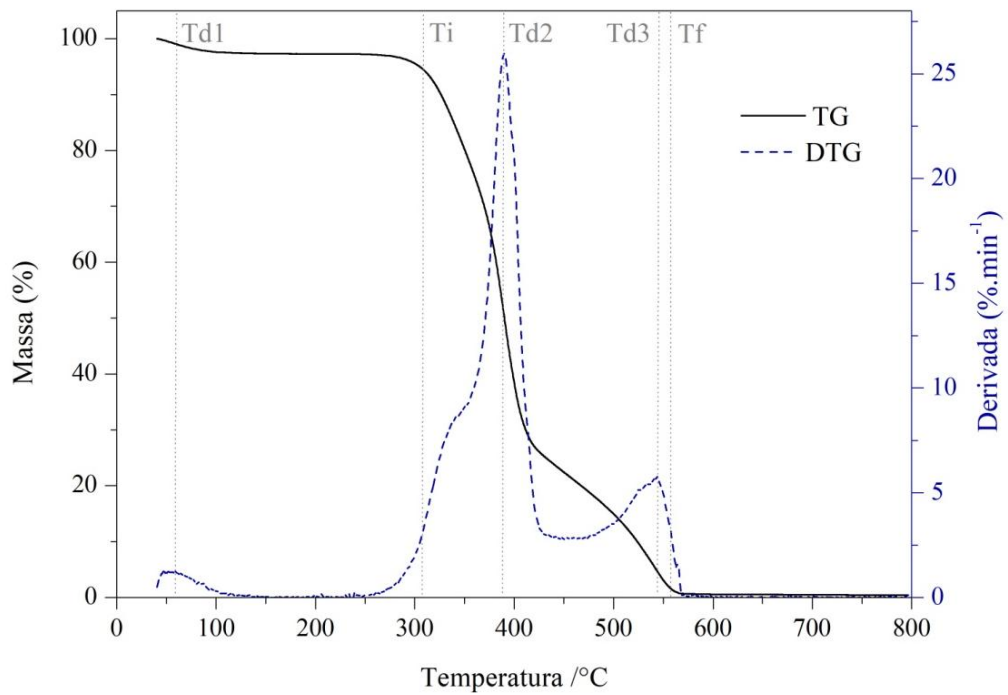
XING, J., LUO, K., WANG, H., GAO, Z., FAN, J. A comprehensive study on estimating higher heating value of biomass from proximate and ultimate analysis with machine learning approaches. **Energy**, v. 188, p. 1-11, 2019.

APÊNDICE A - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As Figuras de A.1 a A.9 apresentam a análise termogravimétrica, perda da massa do combustível em função da temperatura, e sua derivada, correspondente a perda de massa pelo tempo em função da temperatura das biomassas.

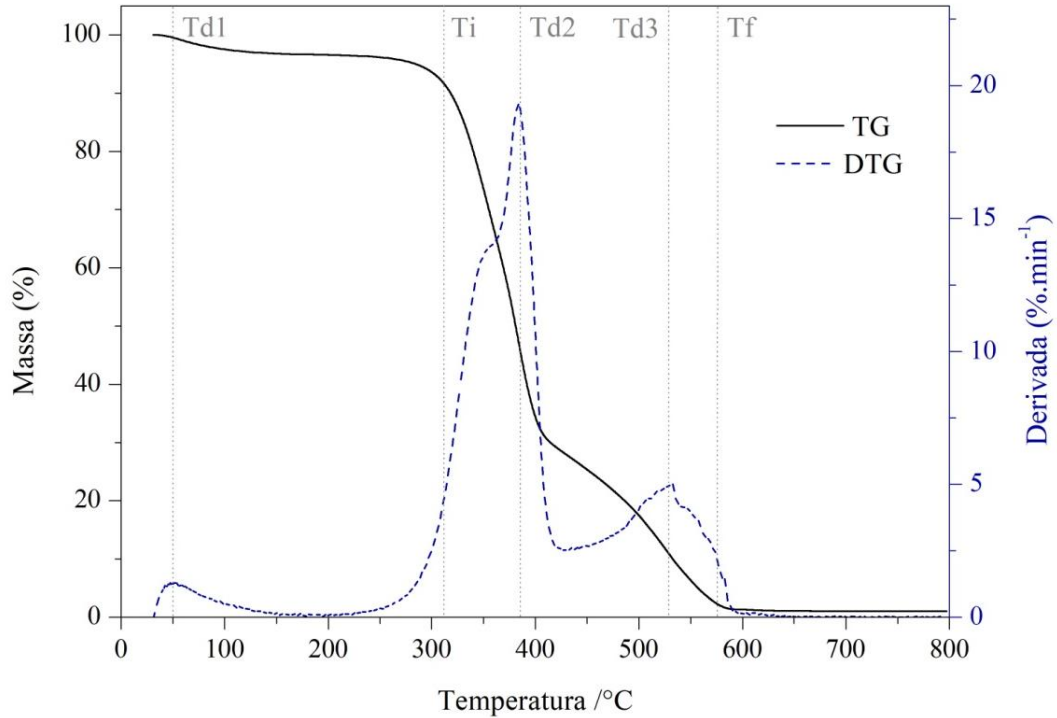
a) Pó de serra.

Figura A.1 - Curvas de TG e DTG de pó de serra em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



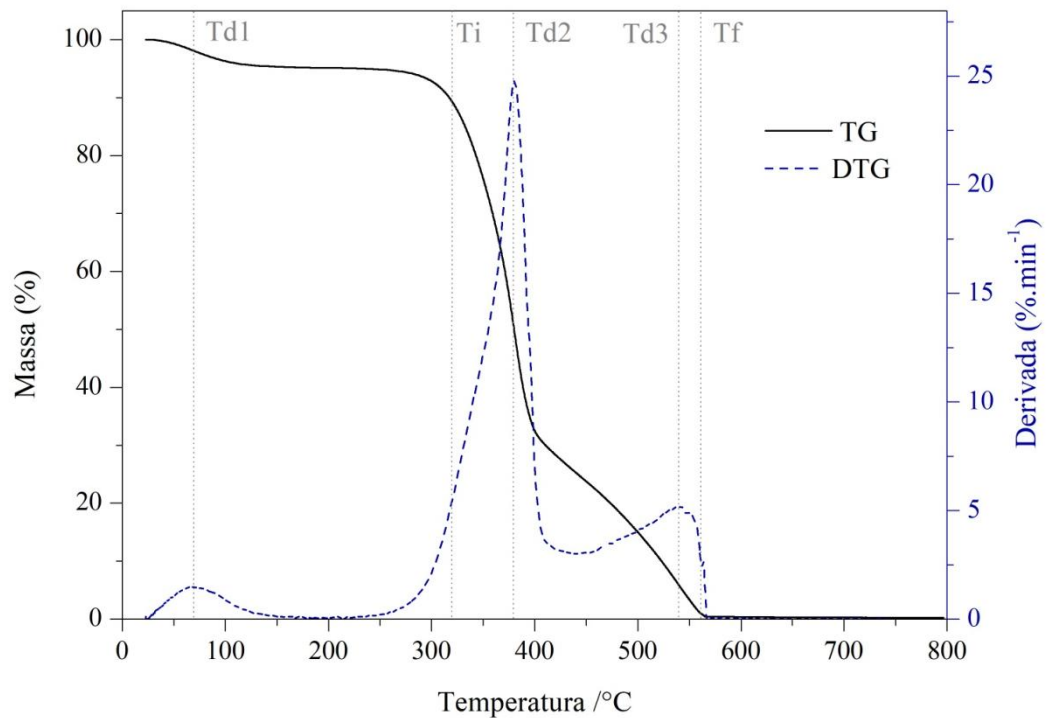
b) Bambu.

Figura A.2 - Curvas de TG e DTG de bambu em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



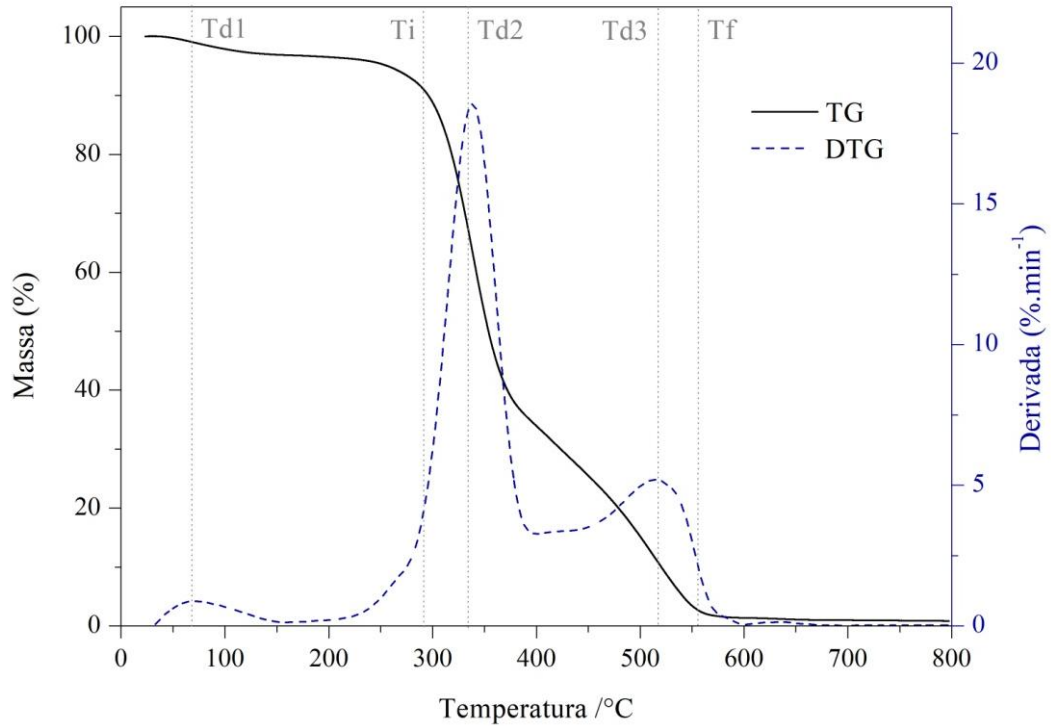
c) Resíduo de madeira teca.

Figura A.3 - Curvas de TG e DTG do resíduo de madeira teca em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



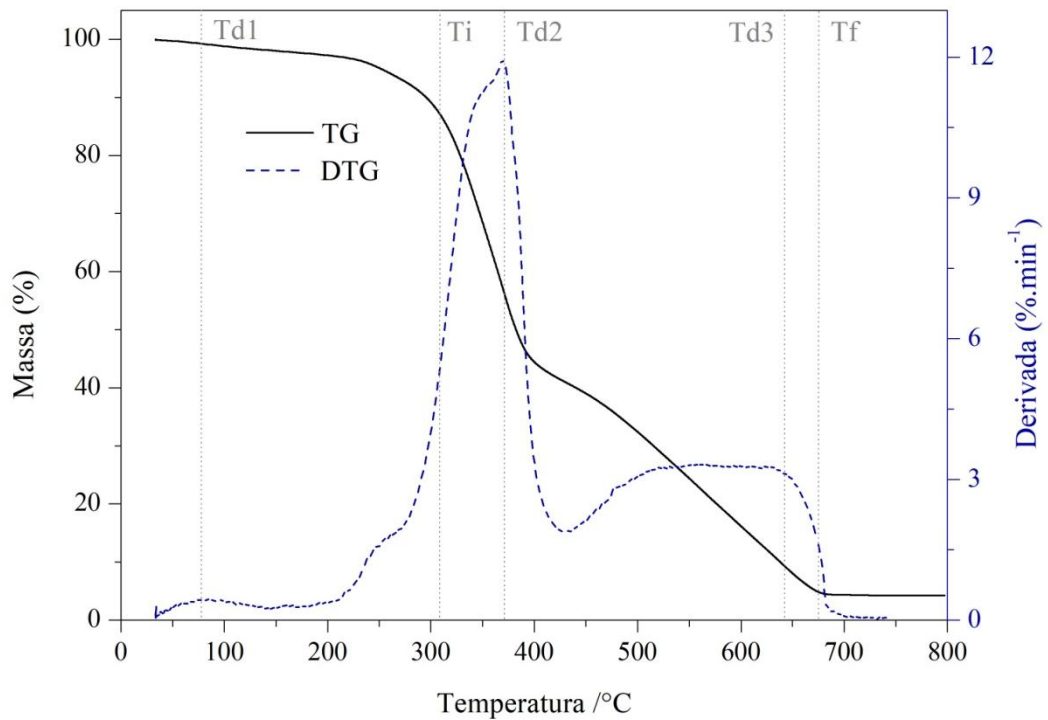
d) Cafeeiro.

Figura A.4 - Curvas de TG e DTG de cafeeiro em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



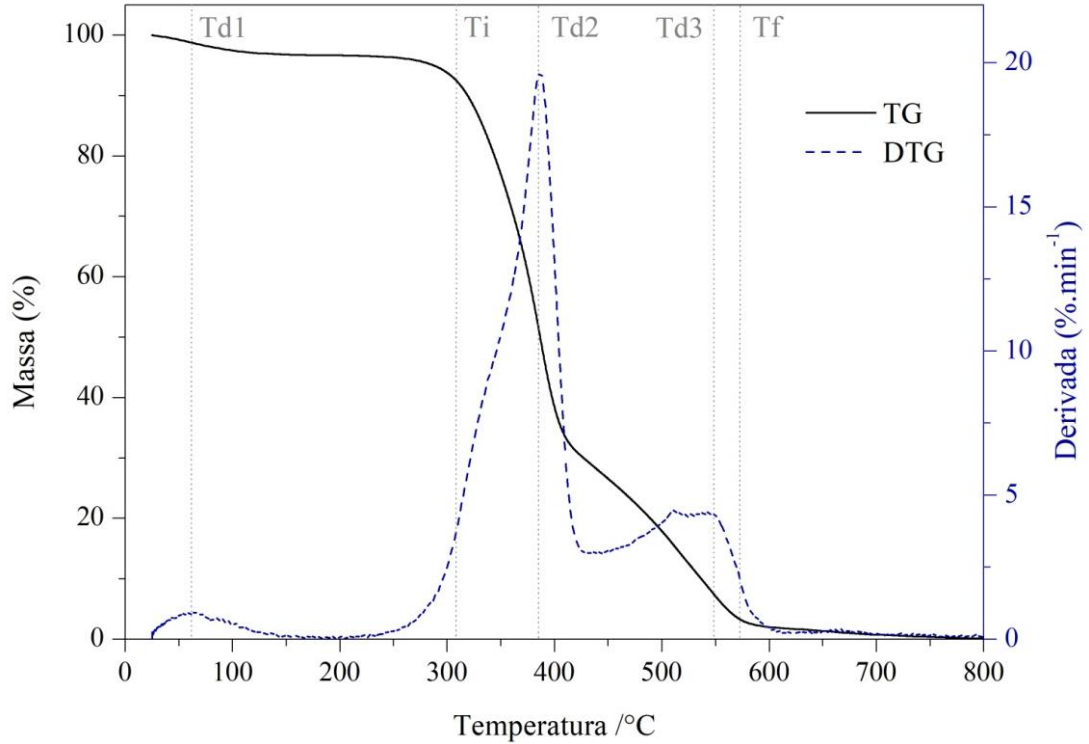
e) Casca de café.

Figura A.5 - Curvas de TG e DTG de casca de café em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



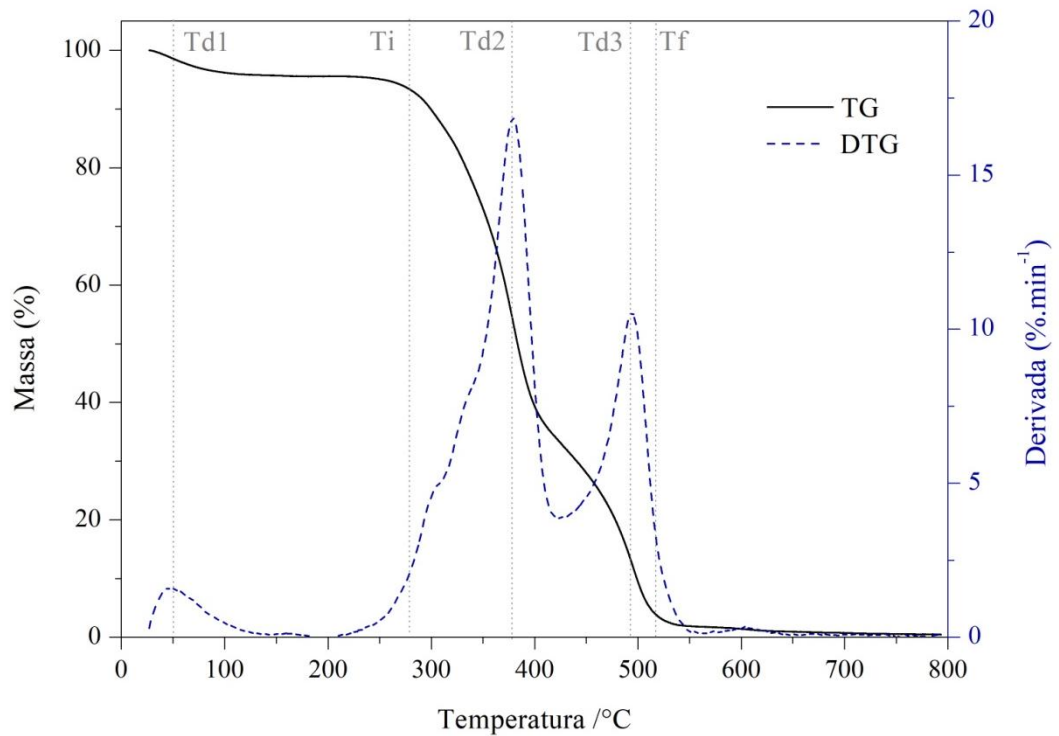
f) Reciclado.

Figura A.6 - Curvas de TG e DTG de reciclado em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



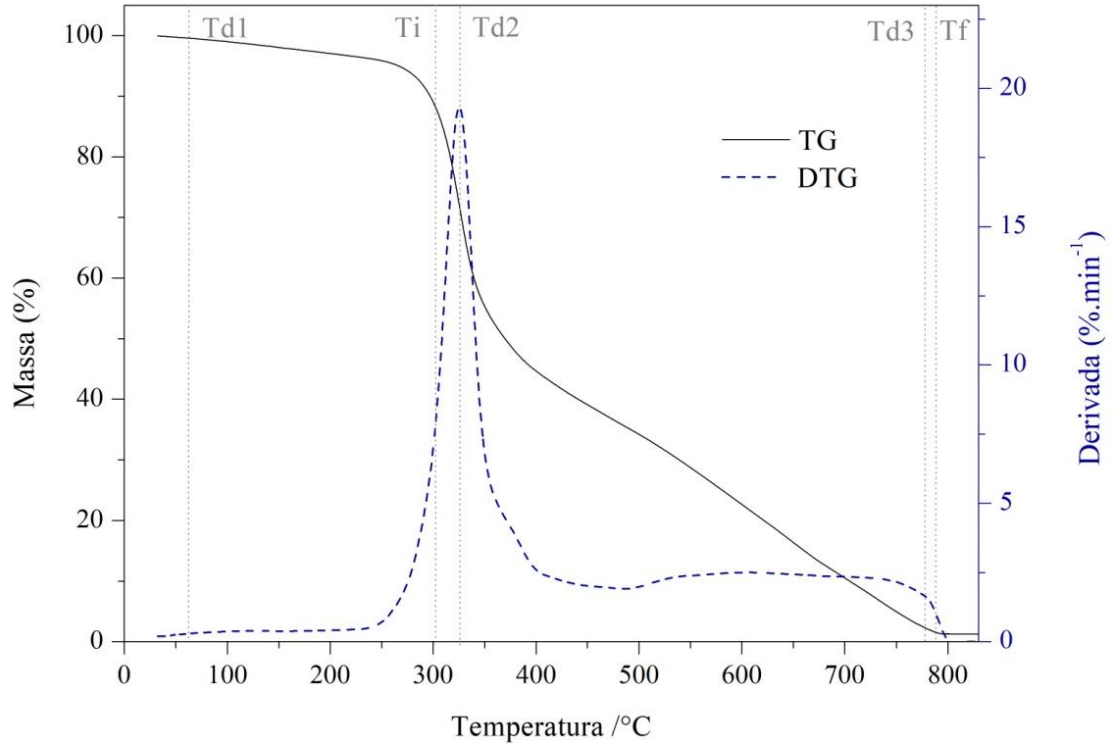
g) Casca de eucalipto.

Figura A.7 - Curvas de TG e DTG de casca de eucalipto em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



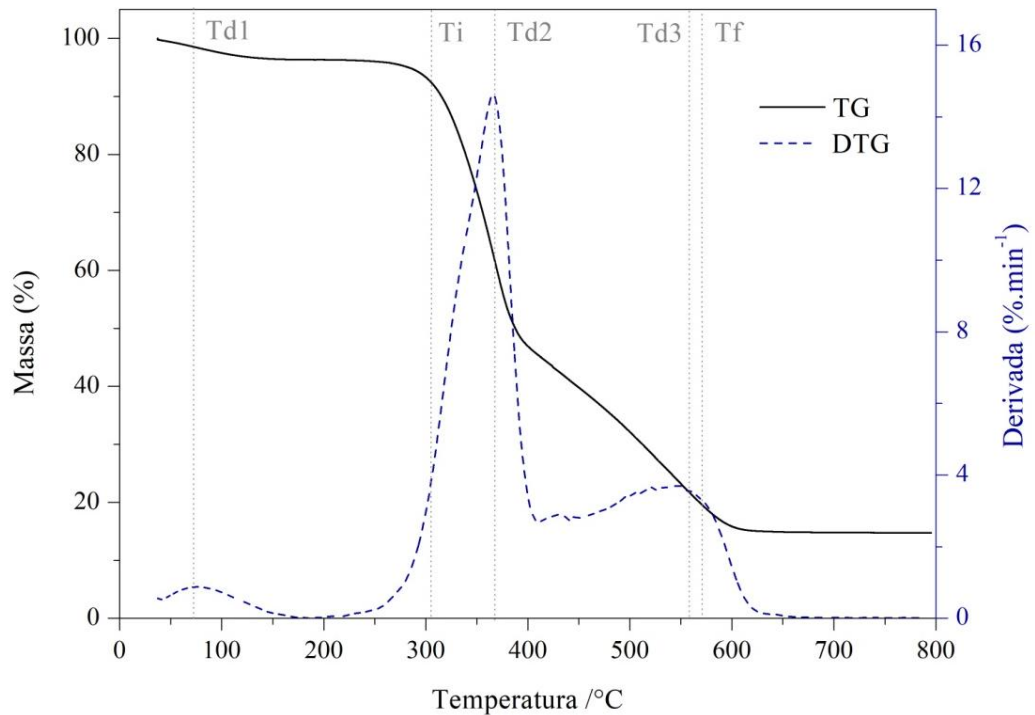
h) Carvão de açáí.

Figura A.8 - Curvas de TG e DTG de carvão de açáí em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



i) Casca de arroz.

Figura A.9 - Curvas de TG e DTG de casca de arroz em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



3 CAPÍTULO 3 - ANÁLISES E CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

Resumo

As caldeiras utilizadas na geração de vapor são estruturas nas quais ocorre a combustão interna de determinada matéria-prima. O uso da biomassa como combustível para queima pode ocasionar, devido a sua composição, a formação de escória, incrustação e corrosão nas caldeiras e interferir diretamente em sua eficiência. O objetivo do capítulo foi caracterizar as cinzas resultantes da queima de biomassas utilizadas para a produção de vapor por uma empresa do setor de energia renovável. Os materiais utilizados foram dezoito cinzas volantes (CV) e cinco cinzas de fundo (CF) de seis unidades diferentes. Foram feitas a análise imediata (teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo), poder calorífico superior (PCS), granulometria, espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das cinzas e, para a CV9, cinzas que retornam para a caldeira, análise termogravimétrica (TGA). Pode-se perceber que ainda há um remanescente de carbono fixo em algumas das cinzas coletadas, alcançando teores de aproximadamente 60%. Isso é uma indicação de combustão incompleta da biomassa na caldeira. As cinzas apresentaram valores de PCS entre $1,95 \text{ MJ.kg}^{-1}$ e $29,63 \text{ MJ.kg}^{-1}$. Os componentes mais presentes nas cinzas volantes foram cálcio, potássio, magnésio, silício, ferro e alumínio, além da presença do cloro, um dos elementos responsáveis pela corrosão. As cinzas de fundo apresentaram maior composição de silício, potássio e cálcio.

Palavras-chave: Composição química. Recursos renováveis. Resíduos.

Abstract

The boilers used in the generation of steam are structures in which the internal combustion of a certain raw material takes place. The use of biomass as fuel for burning can cause, due to its composition, the formation of slag, incrustation and corrosion in boilers and directly interfere in their efficiency. The objective of the chapter was to characterize the ash resulting from the burning of biomass used for the production of steam by a company in the renewable energy sector. The materials used were eighteen fly ash (FA) and five bottom ash (BA) from six different units. Proximate analysis (volatile materials, ash and fixed carbon content), high heating value (HHV), granulometry, energy dispersive spectroscopy (EDS) of the ash and, for CV9, ash returning to the boiler, thermogravimetric analysis (TGA). It can be seen that there is still a remnant of fixed carbon in some of the ash collected, reaching levels of approximately 60%. This is an indication of incomplete combustion of the biomass in the boiler. The ash showed HHV values between 1.95 MJ.kg^{-1} and 29.63 MJ.kg^{-1} . The components most present in fly ash were calcium, potassium, magnesium, silicon, iron and aluminum, in addition to the presence of chlorine, one of the elements responsible for corrosion. Bottom ash showed higher composition of silicon, potassium and calcium.

Keywords: Chemical composition. Renewable resources. Waste.

3.1 INTRODUÇÃO

As caldeiras utilizadas na geração de vapor são equipamentos destinados à combustão de materiais com diferentes propriedades e origens. Um efeito associado à queima direta de biomassa nas caldeiras é a formação de escória, incrustação e corrosão de suas paredes. A ocorrência desses efeitos interfere na redução da eficiência no processo de conversão energética, além de influenciar na escolha do biocombustível (YONGTIE *et al.*, 2018; SHAO *et al.*, 2012).

As cinzas, componente inorgânico e resíduo do processo de combustão da biomassa, podem estar presentes tanto na estrutura da biomassa, como também podem ser contaminantes minerais do solo ou outros compostos adsorvidos durante a colheita, manuseio, processamento e armazenamento do material, sendo os principais elementos formadores dessas cinzas o cálcio, potássio, silício, magnésio, alumínio, enxofre, ferro, fósforo, cloro e sódio (VASSILEV *et al.*, 2010; MÍGUEZ *et al.*, 2021).

O processo de deposição das cinzas e corrosão nas caldeiras está vinculado ao teor de alguns compostos em sua constituição, como substâncias alcalinas e alcalino-terrosas, cloro, fósforo, alumínio e silício (MÍGUEZ *et al.*, 2021; NIU; TAN; HUI, 2016; DARVELL *et al.*, 2010). Os processos que contribuem para a formação desses depósitos são: a impactação inercial, propensão das partículas a permanecerem na superfície uma vez elas impactam, o que depende da geometria do alvo, tamanho e densidade de partículas e propriedades de fluxo de gás; a termoforese, processo de transporte de partículas no gás devido a gradientes de temperatura; condensação, reações físicas de mudança de fase do vapor nas superfícies mais frias, o que irá depender do material inorgânico que forma o condensado; e reação química, reação heterogênea de gases com materiais no próprio depósito (BAXTER, 1993).

Niu, Tan e Hui (2016) sugerem algumas soluções para minimizar os problemas causados nas caldeiras pelas cinzas de biomassas, como utilizar misturas de matérias-primas problemáticas com combustíveis de boa qualidade, a remoção de elementos formadores de cinzas antes de sua combustão e o uso de aditivos que modificam a composição química das cinzas.

O objetivo do capítulo foi caracterizar as cinzas resultantes da queima de biomassas, quanto à análise imediata, poder calorífico superior e identificar os elementos componentes

das cinzas. E assim, verificar a qualidade da combustão nas caldeiras e possíveis problemas devido à sua composição.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Material

Os materiais utilizados foram as cinzas obtidas das caldeiras após a queima de biomassas, de uma empresa do setor de energias renováveis, que tem como produto de venda a geração de vapor. A Tabela 7 identifica a nomenclatura que será utilizada das cinzas, CV para cinzas volantes e CF para as cinzas de fundo de grelha, o material que estava sendo queimado, a unidade que está localizada a caldeira, o tipo da caldeira e o mês/ano que foi coletado o material. E, a Figura 8 mostra as fotos das cinzas que foram utilizadas no trabalho.

Tabela 7 - Identificação das cinzas

Nome	Biomassa	Local	Caldeira	Data
CV1	Casca de Eucalipto + Reciclado	Unidade 1/SP	Mista	Jul/21
CV2	Casca de Eucalipto + Reciclado	Unidade 1/SP	Mista	Jul/21
CV3	Casca de Eucalipto + Reciclado	Unidade 1/SP	Mista	Set/21
CV4	Cavaco de Eucalipto	Unidade 2/SP	Mista	Jul/21
CV5	Cavaco de Eucalipto + Reciclado	Unidade 2/SP	Mista	Jul/21
CV6	Cavaco de Eucalipto + Pó de serra	Unidade 2/SP	Mista	Jul/21
CV7	Cavaco de Eucalipto + Pó de serra	Unidade 2/SP	Mista	Jul/21
CV8	Cavaco de Eucalipto + Pó de serra	Unidade 2/SP	Mista	Set/21
CV9	Cavaco de Eucalipto	Unidade 3/SP	Aquatubular	Jul/21
CV10	Cavaco de Eucalipto	Unidade 3/SP	Aquatubular	Jul/21
CV11	Cavaco de Eucalipto + Reciclado	Unidade 4/SP	Mista	Set/21
CV12	Cavaco de Eucalipto + Reciclado	Unidade 4/SP	Mista	Set/21
CV13	Cavaco de Eucalipto + Reciclado	Unidade 4/SP	Mista	Set/21
CV14	Cavaco de Eucalipto + Reciclado	Unidade 4/SP	Mista	Set/21
CV15	Cavaco de Eucalipto	Unidade 5/MG	Mista	Jul/21
CV16	Cavaco de Eucalipto	Unidade 5/MG	Mista	Out/21
CV17	Cavaco de Eucalipto	Unidade 5/MG	Mista	Out/21
CV18	Cavaco de Eucalipto + Carçoço de açai	Unidade 6/PA	Mista	Jul/21
CF1	Casca de Eucalipto + Reciclado	Unidade 1/SP	Mista	Set/21
CF2	Cavaco de Eucalipto	Unidade 3/SP	Aquatubular	Jul/21
CF3	Cavaco de Eucalipto	Unidade 5/MG	Mista	Set/21
CF4	Casca de Eucalipto + Reciclado	Unidade 1/SP	Mista	Jul/21
CF5	Cavaco de Eucalipto + Pó de serra	Unidade 2/SP	Mista	Jul/21

CV: cinzas volantes e CF: cinzas de fundo.

Figura 8 - Fotos das cinzas utilizadas



Fonte: acervo pessoal. CV: cinzas volantes e CF: cinzas de fundo.

Antes das análises as cinzas foram secas em estufa a 105 °C e utilizadas com a granulometria que foram coletadas.

3.2.2 Análise imediata

O teor de materiais voláteis foi feito em triplicata, seguindo a norma ISO 18123:2015. Foram pesados 1,0 g de material, o cadinho e a tampa. O conjunto foi colocado na mufla M2/3, da marca Bravac, a 900 °C por 7 min. O TMV foi determinado a partir da Equação 1.

$$TMV = \frac{M_i - M_f}{M_a} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

TMV: Teor de materiais voláteis %;

Mi: Massa inicial (cadinho + tampa + amostra), g;

Mf: Massa final (cadinho + tampa + amostra), g;

Ma: Massa da amostra seca, g.

O teor de cinzas foi executado em triplicata, baseado na norma ISO 18122:2015. Foram pesados 1,0 g do material e o cadinho. O conjunto foi colocado na mufla M2/3, da marca Bravac, a 600 °C por 6 horas. O TC foi calculado pela Equação 2.

$$TC = \frac{M_{caf} - M_c}{M_a} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

TC: Teor de cinzas, %;

Mcaf: Massa do cadinho + amostra final, g;

Mc: Massa do cadinho, g;

Ma: Massa da amostra seca, g.

O teor de carbono fixo foi estabelecido pela diferença da massa inicial e os teores de voláteis e cinzas, Equação 3.

$$TCF = 100 - (TC + TMV) \quad (3)$$

Onde:

TCF: Teor de carbono fixo, %;

TC: Teor de cinzas, %;

TMV: Teor de materiais voláteis, %.

3.2.3 Granulometria

A análise granulométrica foi feita utilizando as peneiras de 5 mesh, 10 mesh, 20 mesh, 40 mesh, 60 mesh, 100 mesh e o que passou pela peneira de 100 mesh. Os materiais passaram pelo agitador de peneiras com batidas intermitentes durante 3 minutos e foram pesados.

3.2.4 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior das biomassas foi executado em duplicata com 1,0 g de material previamente seco em estufa. Foi utilizada uma bomba calorimétrica C200, da marca IKA e o procedimento foi baseado na norma ASTM D2015:2000.

3.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento da marca PerkinElmer, modelo Pyris1 TGA em atmosfera de ar sintético, com fluxo de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, em um intervalo variando da temperatura ambiente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram utilizadas somente as cinzas que retornam para a caldeira (CV9).

3.2.6 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A caracterização semiquantitativa dos elementos químicos foi feita a partir de ensaios de espectroscopia por energia dispersiva pela sonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, da marca Hitachi, modelo TM3000, responsável pela obtenção das microanálises elementares. As amostras foram fixadas ao suporte metálico utilizando fita condutiva de carbono. Foram analisadas as cinzas dos materiais, coletadas após a realização da queima em mufla. A tensão de aceleração aplicada foi de 15 kV.

A identificação dos elementos químicos originados no software seguiu um padrão pré-estipulado para a intensidade. Todos os picos maiores ou iguais à contagem de 0,1 cps/ev (contagens por segundo por elétron-volt) foram considerados ao longo do espectro de 0 a 10 keV (quilo elétron-volt). Foram analisados quatro pontos distintos da amostra para cada cinzas das biomassas e o valor final foi calculado a partir da média das porcentagens dos valores obtidos em cada ponto.

3.2.7 Análise estatística

Os dados obtidos da análise imediata e poder calorífico superior foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao Teste de Tukey (com 5% de significância). Todos os testes foram calculados com o software R versão 4.1.2 (R Core Team, 2015).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Análise imediata

A fim de verificar a combustão da biomassa na caldeira, foi feita a análise imediata das cinzas após a queima do material (Tabela 8), que é um dos parâmetros energéticos existentes para avaliar o potencial dos biocombustíveis (DEMIRBAS, 2004).

Tabela 8 - Valores médios seguido do desvio padrão obtidos para os parâmetros da análise imediata das cinzas

Materiais	Materiais Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)
CV1	6,95 ^{bcd} ± 0,15	6,25 ^{ab} ± 2,66	86,80 ^{fgh} ± 2,52
CV2	5,56 ^b ± 0,47	0,07 ^a ± 0,05	94,37 ^{hi} ± 0,49
CV3	9,01 ^{cde} ± 0,20	0,42 ^a ± 0,13	90,58 ^{gh} ± 0,22
CV4	7,54 ^{bcd} ± 0,04	41,90 ^e ± 2,94	50,55 ^d ± 2,98
CV5	6,66 ^{bcd} ± 0,32	24,45 ^c ± 0,50	68,90 ^e ± 0,72
CV6	8,87 ^{cde} ± 0,14	42,42 ^{ef} ± 4,25	48,71 ^d ± 4,11
CV7	8,57 ^{bcde} ± 0,32	59,10 ^g ± 4,02	32,33 ^{bc} ± 3,71
CV8	9,64 ^{def} ± 0,16	60,86 ^g ± 0,83	29,50 ^b ± 0,99
CV9	6,67 ^{bcd} ± 0,49	86,65 ^h ± 1,91	6,68 ^a ± 1,60
CV10	18,54 ^{hi} ± 0,54	43,80 ^{ef} ± 2,98	37,66 ^c ± 2,86
CV11	11,06 ^{efg} ± 0,09	8,87 ^b ± 1,48	80,08 ^f ± 1,40
CV12	11,46 ^{efg} ± 0,42	6,37 ^{ab} ± 1,64	82,17 ^f ± 2,06
CV13	16,42 ^h ± 0,43	0,68 ^a ± 0,46	82,90 ^f ± 0,14
CV14	18,15 ^{hi} ± 0,63	1,02 ^a ± 0,05	80,82 ^f ± 0,64
CV15	6,07 ^{bc} ± 0,23	58,30 ^g ± 6,54	35,63 ^{bc} ± 6,74
CV16	6,37 ^{bc} ± 0,30	59,71 ^g ± 0,69	33,92 ^{bc} ± 0,62
CV17	12,19 ^{fg} ± 4,36	36,53 ^{de} ± 1,40	51,28 ^d ± 2,96
CV18	7,52 ^{bcd} ± 0,36	29,87 ^{cd} ± 2,76	62,61 ^e ± 2,97
CF1	0,44 ^a ± 0,05	0,00 ^a ± 0,00	99,64 ⁱ ± 0,05
CF2	12,89 ^g ± 0,91	5,77 ^{ab} ± 1,72	81,34 ^f ± 2,34
CF3	24,43 ^j ± 0,76	5,77 ^{ab} ± 2,65	69,79 ^e ± 2,99
CF4	-	-	-
CF5	-	-	-

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey. Análises indicadas com traço não foi possível fazer a análise, pois estavam em formato de pedras.

Pode-se perceber que ainda há um remanescente de carbono fixo na maioria das cinzas volantes coletadas. Isso pode indicar uma combustão incompleta das biomassas na caldeira, liberando, além de dióxido de carbono e água, subprodutos da queima, monóxido de carbono e fuligem. Isso pode representar um menor aproveitamento do combustível e a diminuição da eficiência do processo e seu aproveitamento energético, que poderia ser otimizado com o controle dos gases do sistema, por exemplo.

Dessa forma, algumas cinzas assemelham-se ao carvão, tanto em sua aparência (Figura 8) como nos resultados obtidos nos ensaios. A exemplo as cinzas da Unidade 2 (CV4 a CV8) e da Unidade 5 (CV15 a CV17) que apresentaram um teor de carbono fixo próximos a 60%, como em carvões estudados por Padilla e seus colaboradores (2019), que obteve carvão de casca de eucalipto a 500 °C com teor de carbono fixo de 58,25%. Silva, Fortes e Sette (2018), também caracterizaram carvões de eucaliptos produzidos a 450 °C, e obtiveram resultados de carbono fixo entre 69,49 e 72,43%.

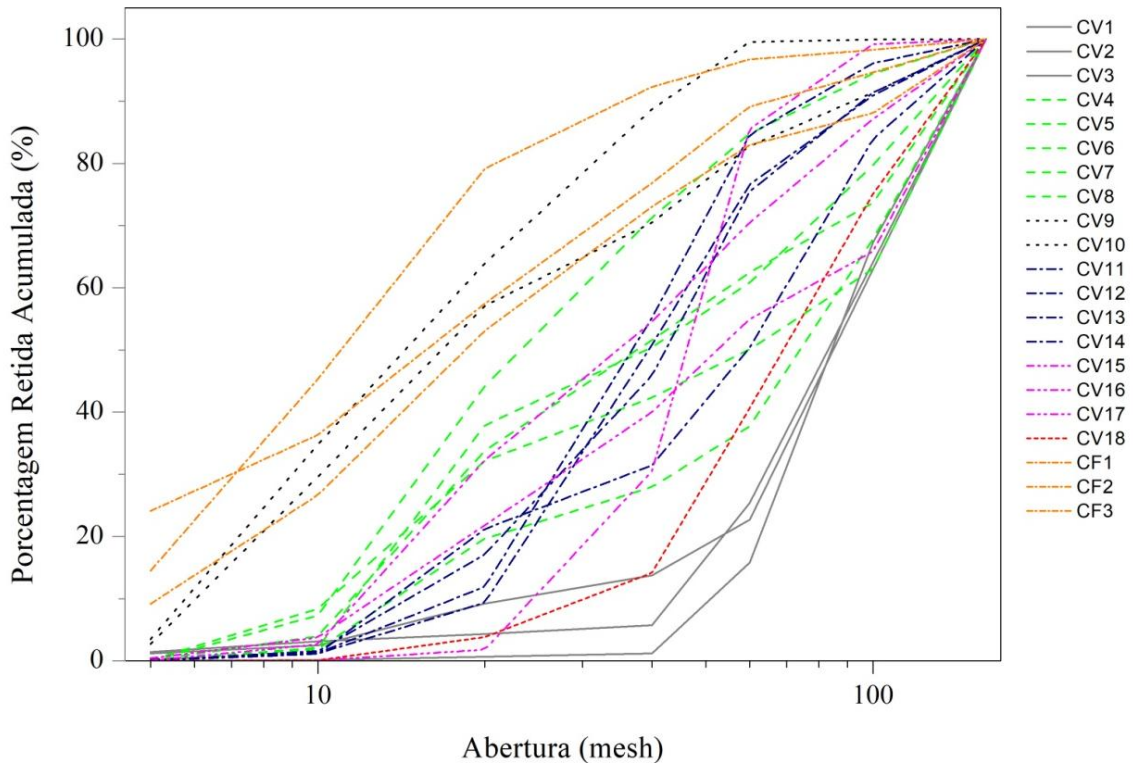
A amostra CV9 faz parte de um processo de retorno das cinzas para serem queimadas novamente na caldeira. A qualidade dessas cinzas é confirmada pela análise imediata, que apresentou um teor de carbono fixo de 86,65% e um teor de cinzas de 6,68%.

As cinzas das cidades 1 (CV1 a CV3) e 4 (CV11 a CV14) apresentaram os melhores resultados da análise imediata entre cinzas volantes, com baixos teores de carbono fixo, de 0,07% a 8,87% e elevados percentuais de cinzas, chegando 94,37%. Já nas cinzas de fundo, foram encontrados os valores de cinzas de 69,79 a 99,64%. Não foram feitas a análise imediata para as CF4 e CF5, devido à incompatibilidade do método em função de seu formato. Esses elevados percentuais de cinzas deveriam estar presentes em todos os materiais, uma vez que eles já passaram pelo processo de combustão.

3.3.2 Granulometria

A Figura 9 apresenta o percentual de cinzas acumulado das porções retidas nas peneiras de diferentes granulometrias. A granulometria representa o tamanho das partículas e pode ter influência na composição e separação do material, assim como verificado por Nakashima e seus colaboradores (2017), que encontraram maiores concentrações de materiais inorgânicos nas partículas mais finas.

Figura 9 - Percentagem retida acumulada das cinzas nas peneiras de 5 mesh, 10 mesh, 20 mesh, 40 mesh, 60 mesh, 100 mesh e o que passou pela peneira de 100 mesh



Do mesmo modo que a análise imediata, a granulometria das cinzas apresentou similaridade nas porcentagens retiradas nas caldeiras de cada cidade. Quando analisadas as cinzas volantes, pode-se notar que as cinzas da Unidade 1 (CV1, CV2 e CV3), apresentaram elevados teores de cinzas foram os materiais com menores granulometrias. Enquanto as cinzas que resultaram em porcentagens retidas nas peneirais maiores, (CV7, CV8, CV9 e CV10) são cinzas que tem elevado teor de carbono fixo, de 43,80 a 86,65%.

As cinzas de fundo (CF1, CF2 e CF3) apresentaram uma porcentagem de massa já nas peneiras de maior tamanho, que indica um material mais grosso e aglomerado, característico dessas cinzas mais pesadas.

3.3.3 Poder calorífico superior (PCS)

Uma das variáveis mais importantes para a caracterização energética de um combustível é o poder calorífico. Ele representa a quantidade de energia liberada na

combustão completa por unidade de massa (DEMIRBAS, 2004). Os valores de poder calorífico superior para as cinzas são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores médios seguidos do desvio padrão obtidos para o poder calorífico superior (PCS) das cinzas

Cinzas	PCS (MJ.kg ⁻¹)		
CV1	1,95 ^a	±	0,06
CV2		-	
CV3		-	
CV4	16,49 ^{cd}	±	0,37
CV5	14,95 ^{cd}	±	1,58
CV6	19,14 ^{cde}	±	0,85
CV7	23,37 ^{def}	±	0,14
CV8	26,79 ^{ef}	±	7,23
CV9	29,63 ^f	±	0,30
CV10	16,60 ^{cd}	±	0,61
CV11		-	
CV12		-	
CV13		-	
CV14		-	
CV15	20,85 ^{cdef}	±	3,55
CV16	23,37 ^{def}	±	1,72
CV17	15,66 ^{cd}	±	0,21
CV18	13,22 ^{bc}	±	1,76
CF1		-	
CF2	4,67 ^{ab}	±	0,73
CF3	2,86 ^a	±	0,32
CF4		-	
CF5		-	

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey. Análises indicadas com traço não foi possível obter o PCS pela bomba calorimétrica.

Não foi possível obter o poder calorífico superior de algumas cinzas, principalmente as que resultaram em um teor de cinzas superior a 80%, uma vez que o alto teor de cinzas resulta em uma diminuição expressiva do poder calorífico superior (GARCÍA *et al.*, 2014).

O maior resultado foi observado nas cinzas que retornam para a caldeira (CV9) com 29,63 MJ.kg⁻¹. Algumas cinzas como CV7, CV8 e CV16 também apresentaram elevados teores de PCS, 23,37 MJ.kg⁻¹, 26,79 MJ.kg⁻¹, 23,37 MJ.kg⁻¹, respectivamente. Esses valores podem ser comparados a carvões e coques, que segundo Parikha, Channiwala e Ghosal

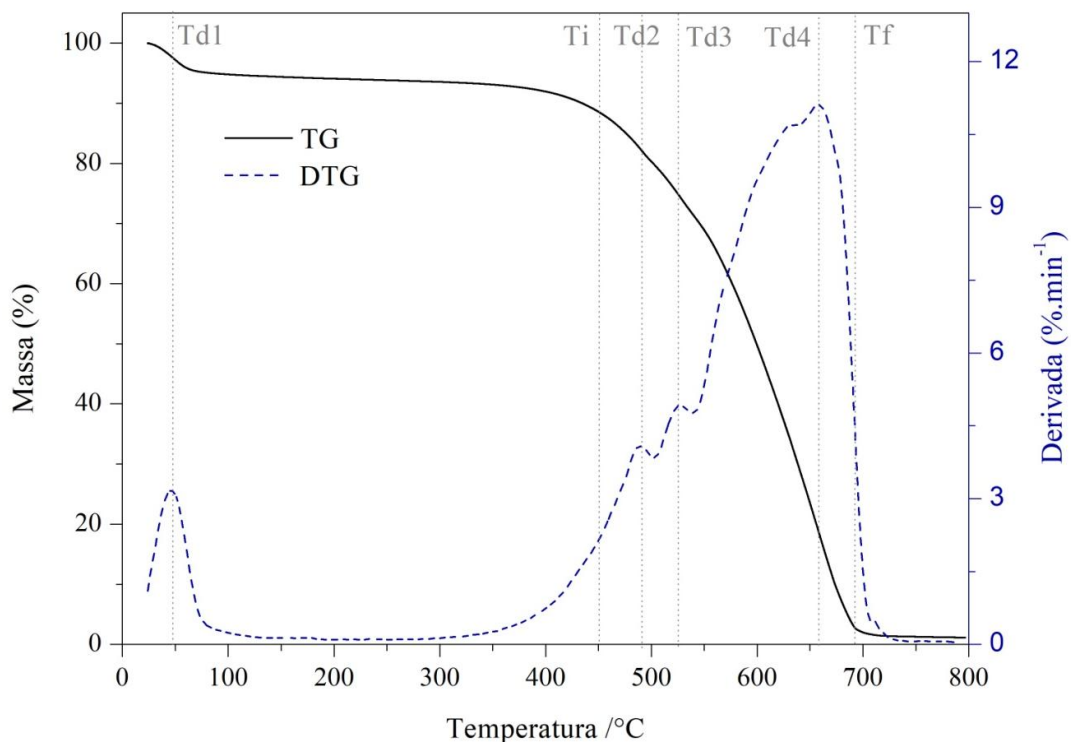
(2005), apresentaram PCS variando de 14,77 a 34,39 MJ.kg⁻¹, como também a carvões vegetais de clones de eucalipto, produzidos por Protásio *et al.* (2021), que possuem valores em média de 30,54 MJ.kg⁻¹.

Se compararmos o PCS médio de algumas biomassas utilizadas pela empresa, 18,47 MJ.kg⁻¹, com o PCS da CV8 (26,79 MJ.kg⁻¹), que é descartada, as cinzas liberam quase 45% a mais de energia que a mesma massa de biomassa, ou então, precisaríamos de 1,45 kg de biomassa para cada quilo de cinzas queimadas, o que demonstra um desperdício dos materiais queimados e uma ineficiência na queima da biomassa, que poderia estar gerando mais energia.

3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 10 mostra a análise termogravimétrica e sua derivada da CV9, cinzas que retornam para a caldeira.

Figura 10 - Curvas de TG e DTG das cinzas que retornam para caldeira (CV9) em atmosfera de ar sintético com fluxo de 20 ml.min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹



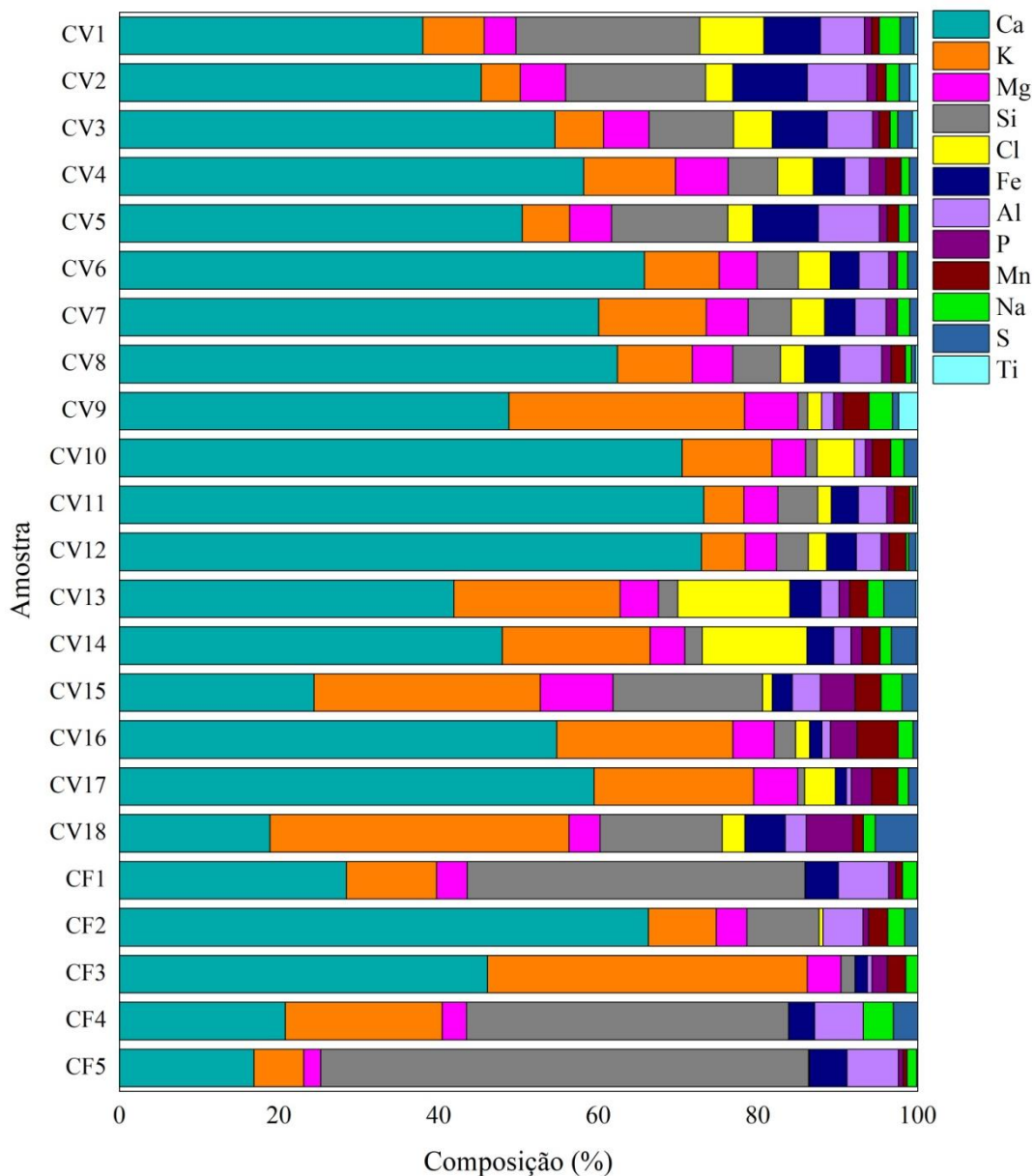
O material teve uma perda de massa inicial, 49,6 °C, devido a liberação da água (Td1). A degradação térmica teve início na temperatura de 450,1 °C (Ti), e término na temperatura de 692,9 °C (Tf). Observamos maiores taxas de degradação a 492,3 °C (Td2) e 526,2 °C (Td3), seguido de outro pico mais expressivo, a 659,1 °C (Td4). O que demonstra uma maior estabilidade térmica e elevadas temperaturas de degradação comparadas a biomassa.

Como o material já passou por um processo de combustão na caldeira, em elevadas temperaturas, pode-se perceber que alguns componentes do material já degradaram, como parte das hemiceluloses e celulose, que tem suas faixas de degradação térmica em temperaturas entre 139 e 323 °C e 323 e 389 °C, respectivamente (MA *et al.*, 2015). Dessa forma, a maior taxa de perda de massa do material por tempo ocorreu a aproximadamente 660 °C, indicando um remanescente de material mais estável termicamente, como a lignina, que segundo Ma e seus colaboradores (2015) irá se degradar em temperaturas na faixa de 390 a 762 °C.

3.3.5 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Na Figura 11 são apresentados os valores médios percentuais da composição das cinzas das cinzas estudadas, obtidos por meio de espectroscopia por energia dispersiva.

Figura 11 - Gráfico de barras com valores médios obtidos das cinzas produzidas a partir das cinzas no EDS



Como os combustíveis utilizados para a queima em todas as caldeiras foram biomassas, nota-se a presença na composição das cinzas de componentes como cálcio, potássio, silício e magnésio, alumínio, enxofre, ferro, fósforo, cloro e sódio, (VASSILEV *et al.* 2010). O alto teor alcalino das cinzas acarreta graves problemas de escória e incrustações nas superfícies das caldeiras (SHAO *et al.*, 2012).

Foi observada a presença de cloro, elemento potencialmente prejudicial no que diz respeito a possível corrosão dos instrumentos da caldeira (NIELSEN *et al.*, 2000; SHAO *et al.*, 2012), em quase todas as cinzas, exceto para a CF3 e CF4. Ou seja, elevados teores de

metais alcalinos e alcalinos-terrosos, juntamente com a presença de cloro e baixas concentrações de enxofre resultam na deposição de cinzas corrosivas (SHAO *et al.*, 2012).

A diferença na densidade e no tamanho das partículas residuais das cinzas, juntamente com as condições de operação da caldeira poderão separar as cinzas que serão levadas juntamente com o gás de combustão das que ficarão no fundo da grelha (SHAO *et al.*, 2012). Nas cinzas de fundo, principalmente na CF1, única amostra que não teve presença de carbono fixo, e CF4 e CF5, que estavam em formato de pedra, foram os materiais que apresentaram em sua composição uma maior porcentagem de silício. O silício em combinação com metais alcalinos e alcalinos-terrosos pode levar a formação de silicatos de baixo ponto de fusão, que resultará na formação das escórias (MÍGUEZ *et al.*, 2021). Característica essa que não foi apresentada nas CF2 e CF3, que apesar de terem sido retiradas do fundo da grelha, ainda continham matéria orgânica e sua maior composição foi de cálcio. Também se notam baixas proporções de silício em algumas cinzas volantes, como as CV9 e CV10 (Unidade 3), CV13 e CV14 (Unidade 4) e CV16 e CV17 (Unidade 5).

3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi verificado um elevado teor remanescente de carbono fixo nas cinzas provenientes das biomassas, que não tiveram sua combustão completa. Dessa forma, processo de combustão deve ser aperfeiçoado pela empresa para que haja um melhor aproveitamento energético do material, e ainda, reduza a formação de cinzas.

A utilização da CV9 retornando para a caldeira é justificada pelo seu potencial energético que, além de possuir um elevado poder calorífico superior e baixo teor de cinzas, comparados a outras cinzas, é um combustível com maior estabilidade térmica.

Compostos que causam incrustações e corrosão sempre estarão presentes nas cinzas resultantes da combustão de biomassas, pois fazem parte da constituição desse material. A utilização conjunta de combustíveis com baixa tendência a incrustação seria uma medida alternativa para prevenir a deposição de cinzas. Assim como, biomassas que possuem baixo teor de cinzas podem diminuir o volume da formação da escória. E ainda, a utilização de aditivos de combustão, que são retardadores da deposição de cinzas.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2015:2000**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter (Withdrawn 2000). West Conshohocken, PA, 2000.

BAXTER, Larry L. Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, p. 85-102, 1993.

DARVELL, L. I.; JONES, J. M.; GUDKA, B.; BAXTER, X. C.; SADDAWI, A.; WILLIAMS, A.; MALMGREN, A. Combustion properties of some power station biomass fuels. **Fuel**, v. 89, p. 2881-2890, 2010.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219-230, 2004.

GARCÍA, Roberto; PIZARRO, Consuelo; LAVÍN, Antonio G.; BUENO, Julio L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1139-1147, 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18123:2015**: Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter, p. 1-8, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18122:2015**: Solid biofuels - Determination of ash content, p. 1-6, 2015.

MA, Zhongqing; CHEN, Dengyu; GU, Jie; BAO, Binfu; ZHANG, Qisheng. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 251-259, 2015.

MÍGUEZ, José Luis; PORTEIRO, Jacobo; BEHRENDT, Frank; BLANCO, Diana; PATIÑO, David; DIEGUEZ-ALONSO, Alba. Review of the use of additives to mitigate operational problems associated with the combustion of biomass with high content in ash-forming species. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 141, 2021.

NAKASHIMA, Gabriela Tami; MARTINS, Mariana Provedel; HANSTED; Ana Larissa Santiago; YAMAMOTO, Hiroyuki; YAMAJI, Fabio Minoru. Sugarcane trash for energy purposes: Storage time and particle size can improve the quality of biomass for fuel? **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 641-648, 2017.

NIELSEN, H. P.; FRANDSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K.; BAXTER, L. L. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, p. 283-298, 2000.

NIU, Yanqing; TAN, Houzhang; HUI, Shi'en. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 52, p. 1-61, 2016.

PADILLA, Elías Ricardo Durango; SANTOS, Luis Ricardo Oliveira; SILVA, Diego Aleixo da; BARROS, João Lúcio de; BELINI, Gabriela Bertoni; YAMAJI, Fabio Minoru; SOUZA, Teófilo Miguel de; CAMPOS, Cristiane Inácio de. Eucalyptus Bark Charcoal: the Influence of Carbonization Temperature in Thermal Behavior. **Materials Research**, p. 1-5, 2019.

PARIKHA, Jigisha; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, p. 487–494, 2005.

PROTASIO, Thiago de Paula; LIMA, Michael Douglas Roque; SCATOLINO, Mario Vanoli; SILVA, Alanna Barishnikov; FIGUEIREDO, Izabel Cristina Rodrigues de; HEIN, Paulo Ricardo Gherardi; TRUGILHO, Paulo Fernando. Charcoal productivity and quality parameters for reliable classification of *Eucalyptus* clones from Brazilian energy forests. **Renewable Energy**, v. 164, p. 34-45, 2021.

R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing; Version 4.1.2; R Foundation for Statistical Computing: Vienna, Austria, 2015.

SHAO, Yuanyuan; WANG, Jinsheng; PRETO, Fernando; ZHU, Jesse; XU, Chunbao (Charles). Ash Deposition in Biomass Combustion or Co-Firing for Power/Heat Generation. **Energies**, v. 5, p. 5171-5189, 2012.

SILVA, Macksuel Fernandes da; FORTES, Myla Medeiros; SETTE Junior, Carlos Roberto. Characteristics of Wood and Charcoal from Eucalyptus clones. **Floresta e Ambiente**, v. 25, p. 1-10, 2018.

VASSILEV, Stanislav V.; BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K.; VASSILEVA, Christina G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, p. 913-933, 2010.

YONGTIE, Cai; KUNLIN, Tay; ZHIMIN, Zheng; WENMING, Yang; HUI, Wang; GUANG, Zeng; ZHIWANG, Li; BOON, Siah Keng; SUBBAIAH, Prabakaran. Modeling of ash formation and deposition processes in coal and biomass fired boilers: A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 230, p. 1447-1544, 2018.

4 CAPÍTULO 4 - APLICAÇÃO DAS CINZAS COMO FERTILIZANTE DO SUBSTRATO NA GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE PEPINO caipira (*Cucumis sativus* L.)

Resumo

No processo de produção de mudas, o substrato possui um papel fundamental para garantir as condições necessárias para que ocorra a germinação da semente e desenvolvimento da plântula. Dessa forma, a utilização das cinzas, resíduo com elevado teor de nutrientes, pode ser uma alternativa como melhoradora do solo. Com as atuais condições do mercado de fertilizantes e a dependência do Brasil para o fornecimento desses insumos, o capítulo objetiva avaliar a atuação das cinzas geradas a partir da queima de cavaco de eucalipto e caroço de açaí na germinação e desenvolvimento das plântulas de pepino. Os materiais utilizados foram as sementes de pepino caipira (*Cucumis sativus* L.) plantadas seguindo os tratamentos: T1 - substrato comercial, T2 - vermiculita, T3 - 10% cinzas e 90% vermiculita, T4 - 25% cinzas e 75% vermiculita e T5 - 50% cinzas e 50% vermiculita. Foram determinados, para os substratos, o teor de matéria orgânica do solo (MOS), granulometria, teor de umidade, densidade aparente úmida e seca, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), pH, condutividade elétrica (CE) e macro e micronutrientes antes e depois do plantio. Para as mudas de pepino, a altura aérea, massa seca aérea e da raiz e macro e micronutrientes da parte aérea e da raiz, foram analisadas. As cinzas utilizadas no trabalho apresentaram uma MOS de 580,69 g.kg⁻¹, o que caracteriza o material como um resíduo oriundo de queima incompleta da biomassa na caldeira. A distribuição granulométrica demonstrou que há diferença nas dimensões dos materiais testados como substrato. As partículas de maiores dimensões estão presentes na vermiculita, enquanto as de menores dimensões compõem as cinzas. O substrato comercial apresentou um teor de umidade de 72,24%, valor superior ao determinado para a vermiculita e para as cinzas, de 0,99 e 6,43%, respectivamente. A densidade aparente seca dos materiais foi de 121,25 kg.m⁻³ para o substrato, 138,29 kg.m⁻³ para a vermiculita e 310,85 kg.m⁻³ para as cinzas. Pelo MEV foi observada a formação de cenosferas nas cinzas e ainda fibras de biomassa não carbonizada. A alcalinidade observada nas cinzas (11,49) influenciou no aumento do pH dos tratamentos T3, T4 e T5. O tratamento T1 foi o que apresentou a maior condutividade elétrica, 991,3 μS.cm⁻¹ enquanto a menor (32,2 μS.cm⁻¹) foi observada no tratamento T2, que também propiciou a menor altura média das mudas, seguidos pelo T1, T3, T4 e T5. Para a propriedade de massa seca da raiz, o T3 foi o que apresentou a maior média, seguido pelo T4 e T5. Para a massa seca aérea e a massa seca total, não houve diferença significativa entre os tratamentos. Nenhum tratamento apresentou a presença de metais pesados como chumbo e cádmio. Os tratamentos com as cinzas aumentaram a disponibilidade de nutrientes e resultaram em maiores teores de macronutrientes presentes nas plantas.

Palavras-chave: Resíduos. Adubação. Solo. Nutrientes.

Abstract

In the seedling production process, the substrate has a fundamental role to guarantee the necessary conditions for seed germination and seedling development to occur. Thus, the use of ash, a residue with high nutrient content, can be an alternative as a soil improver. With the current fertilizer market conditions and Brazil's dependence on the supply of these inputs, the chapter aims to evaluate the role of the ash generated from the burning of eucalyptus chips and açai seeds on the germination and development of cucumber seedlings. The materials used were wild cucumber seeds (*Cucumis sativus* L.) planted following the treatments: T1 - commercial substrate, T2 - vermiculite, T3 - 10% ash and 90% vermiculite, T4 - 25% ash and 75% vermiculite and T5 - 50% ash and 50% vermiculite. For the substrates, soil organic matter (SOM) content, granulometry, moisture content, wet and dry bulk density, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), pH, electrical conductivity (EC) and macro and micronutrients before and after planting. For cucumber seedlings, aerial height, aerial and root dry mass and macro and micronutrients of aerial parts and roots were analyzed. The ash used in the work presented a SOM of 580.69 g.kg⁻¹, which characterizes the material as a residue from incomplete burning of the biomass in the boiler. The granulometric distribution showed that there is a difference in the dimensions of the materials tested as substrate. The larger particles are present in the vermiculite, while the smaller ones make up the ash. The commercial substrate presented a moisture content of 72.24%, a value higher than that determined for vermiculite and ash, of 0.99 and 6.43%, respectively. The apparent dry density of the materials was 121.25 kg.m⁻³ for the substrate, 138.29 kg.m⁻³ for vermiculite and 310.85 kg.m⁻³ for ash. By SEM it was observed the formation of cenospheres in the ash and also fibers of non-carbonized biomass. The alkalinity observed in the ash (11.49) influenced the increase in pH of treatments T3, T4 and T5. Treatment T1 showed the highest electrical conductivity, 991.3 µS.cm⁻¹, while the lowest (32.2 µS.cm⁻¹) was observed in treatment T2, which also provided the lowest average height of seedlings, followed by T1, T3, T4 and T5. For aerial dry mass and total dry mass, there was no significant difference between treatments. No treatment showed the presence of heavy metals such as lead and cadmium. The ash treatments increased the availability of nutrients and resulted in higher levels of macronutrients present in the plants.

Keywords: Waste. Fertilizing. Soil. Nutrients.

4.1 INTRODUÇÃO

Para o cultivo de mudas, o substrato é considerado um dos elementos mais importantes para o desenvolvimento das plantas, ele influencia tanto na germinação das sementes quanto no crescimento das mudas (DUTRA *et al.*, 2012), podendo reduzir o ciclo da cultura (CASTOLDI *et al.*, 2014). A disponibilidade de nutrientes, em quantidades e proporções adequadas estão associados tanto a fertilidade, como a propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. Assim, cada planta tem necessidades específicas que demandam de fontes de nutrientes para suprir seu crescimento e, desse modo, é preciso verificar o melhor processo de calagem ou adubação procurando obter o máximo rendimento econômico (SENGIK, 2003).

De acordo com o ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, até 2050 estima-se que a produção agrícola do Brasil deverá crescer na ordem de 40% para atender a demanda global, assim, a utilização de fertilizantes é indispensável para garantir a produção agropecuária brasileira (GLOBALFERT, 2021). O total de fertilizantes entregues ao mercado nacional foi de 45,8 milhões de toneladas no ano de 2021, um acréscimo de 26,5% se comparado a dois anos atrás, sendo que o país importa aproximadamente 80% desse insumo (ANDA, 2022), o que aumenta sua vulnerabilidade em relação às variações de preços no mercado mundial, de taxas de câmbio, de fretes e de questões logísticas (BRASIL, 2021).

Por isso, em 2021, foi criado o Plano Nacional de Fertilizantes (PNF) 2050, que visa abranger adubos, corretivos, condicionadores e novas tecnologias a fim de ampliar a competitividade do agronegócio nacional, de modo a reduzir a dependência de insumos externos e fortalecer as políticas de incremento a competitividade da produção e distribuição de insumos e tecnologias, de forma sustentável. Um dos objetivos estratégicos do PNF é ampliar os investimentos em PD&I e no desenvolvimento da cadeia de fertilizantes e nutrição de plantas do Brasil. Para isso, será necessário alternativas capazes de suprir a demanda de nutrientes e garantir a produção agrícola nacional, aumentando a eficiência do uso de fertilizantes e consequente diminuição de sua participação nos custos de produção agropecuária, além de fontes alternativas de nutrientes que minimizam os impactos ambientais ocasionados pelo uso intenso de fertilizantes (BRASIL, 2021).

A utilização de resíduos como melhoradores sustentáveis em substratos vem sendo estudada, a aplicação de lodo de esgoto e cinzas de biomassa como parte de seus componentes

apresentou resultados promissores para o desenvolvimento de mudas e uma maior massa seca (SILVA *et al.*, 2020) e para Ma e seus colaboradores (2019), esses materiais apresentaram boas propriedades físico-químicas, adequadas para o crescimento das plantas, assim como, biochar aplicado na terra, pode melhorar a qualidade do solo e o crescimento das plantas (GONZAGA *et al.*, 2018) e, resíduos da produção de papel e celulose junto com biochar também melhoraram a porosidade do substrato e aumentaram a disponibilidade de água para planta (FARHAIN *et al.*, 2022).

As cinzas, resíduo da queima da biomassa, podem representar problemas ecológicos, ligados à sua gestão, e são frequentemente descartadas em aterros. Quando este resíduo passa a ser visualizado como um recurso, é possível reutilizá-lo em diversos setores, com destaque ao setor agrário. Este potencial se dá em função de características propícias quanto ao pH, elas são alcalinas, e presença de minerais e nutrientes, possibilitando então seu uso como melhorador do solo (ONDRASEK *et al.*, 2021).

O objetivo do capítulo foi estudar a interferência da adição das cinzas de eucalipto e caroço de açaí no substrato utilizado para cultivo de hortaliças. Foram avaliadas as propriedades de altura, teor de biomassa seca e nutrientes das mudas de pepino caipira (*Cucumis sativus* L.). Além de propriedades dos substratos como a matéria orgânica do solo, granulometria, densidade aparente, teor de umidade, pH, condutividade elétrica e macro e micronutrientes.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Material

Os materiais utilizados como substrato para a germinação das sementes, apresentados na Figura 12, foram Carolina Soil (A), substrato comercial vendido no mercado de insumos agrícolas da cidade de Sorocaba; vermiculita (B), mineral composto por silicatos e cinzas volantes (C) obtidas de uma caldeira após a queima de uma mistura de cavaco de eucalipto com caroço de açaí, de uma empresa geradora de vapor. As sementes usadas foram de pepino caipira (*Cucumis sativus* L.) da marca Horticeres.

Figura 12 - Substratos utilizados para o plantio das sementes de pepino



Fonte: acervo pessoal. A: Carolina Soil, B: vermiculita, C: cinzas volantes.

Foram feitos 5 tratamentos distintos:

- T1: Carolina Soil, substrato comercial;
- T2: vermiculita;
- T3: proporção em volume de 1 cinzas : 9 vermiculita (10% de cinzas);
- T4: proporção em volume de 1 cinzas : 3 vermiculita (25% de cinzas);
- T5: proporção em volume de 1 cinzas : 1 vermiculita (50% de cinzas).

4.2.2 Plantio

As sementes foram plantadas em bandejas com 64 células de dimensões 36 mm x 36 mm x 61 mm, sendo colocada uma semente em cada célula. O plantio foi feito no dia 28 de dezembro de 2021 até 19 de janeiro de 2022, na cidade de Porto Feliz, latitude 23°12'13" S, longitude 47°31'14" O, elevação de 540 m.

Durante o período do plantio, vinte e três dias, apenas cinco dias não tiveram chuva, dessa forma, a irrigação das mudas foi feita apenas quando havia a necessidade de molhá-las. Isso porque as bandejas ficaram expostas ao tempo com um sombrite para proteção do sol.

4.2.3 Matéria orgânica do solo

A análise da matéria orgânica foi determinada, em triplicata, seguindo o Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa (TEIXEIRA *et al.*, 2017), o qual os materiais foram

colocados na mufla M2/3, da marca Bravac, junto aos cadinhos a 600 °C por 6 horas. A MOS foi determinada a partir da Equação 4.

$$MOS = \frac{Ms-Mr}{Ms} \times 1000 \quad (4)$$

Onde:

MOS: concentração de matéria orgânica do solo, em g.kg⁻¹;

Ms: massa do solo seco, g;

Mr: massa do resíduo após mufla, g.

4.2.4 Granulometria

A análise granulométrica foi feita com as cinzas utilizando as peneiras de 10 mesh, 20 mesh, 40 mesh, 60 mesh, 100 mesh e fundo. As cinzas passaram pelo agitador de peneiras com batidas intermitentes durante 3 minutos. Ao fim do período, os materiais retidos em cada estrato foram pesados.

4.2.5 Teor de umidade

O teor de umidade foi feito, em triplicada, a partir da norma ASTM D22161:2010. O material ficou em estufa a 110 °C até atingir massa constante. O Tu foi determinado pela Equação 5.

$$Tu = \frac{Mi-Mf}{Ma} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

Tu: Teor de umidade, %;

Mi: Massa inicial (recipiente + amostra), g;

Mf: Massa final (recipiente + amostra seca), g;

Ma: Massa da amostra seca, g.

4.2.6 Densidade aparente

A densidade aparente foi determinada em triplicata, seguindo as diretrizes do Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa (TEIXEIRA *et al.*, 2017). Os processos para determinação ocorreram com os materiais na umidade em que se encontravam, sem secagem prévia. Foram encontrados os valores para o substrato comercial, a vermiculita e para as cinzas. A D_a foi determinada a partir da Equação 6.

$$D_a = \frac{M_a}{V} \quad (6)$$

Onde:

D_a : Densidade aparente, kg.m^{-3} ;

M_a : Massa da amostra, kg;

V : Volume do recipiente, m^3 .

A partir dos resultados obtidos da densidade aparente úmida e dos dados do teor de umidade, foi possível determinar a densidade aparente seca dos materiais utilizando a Equação 7.

$$D_{as} = D_a \times (1 - Tu) \quad (7)$$

Onde:

D_{as} : Densidade aparente seca, kg.m^{-3} ;

D_a : Densidade aparente, kg.m^{-3} ;

Tu : Teor de umidade, %.

4.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A caracterização semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras foi conduzida por meio da técnica de espectroscopia por energia dispersiva utilizando um microscópio eletrônico de varredura, da marca Hitachi, modelo TM3000. As amostras foram fixadas em um suporte metálico sobre uma fita condutiva de carbono. A tensão de aceleração aplicada foi de 15kV.

A identificação dos elementos químicos originados no software seguiu um padrão pré-estipulado para a intensidade. Todos os picos maiores ou iguais à contagem de 0,1 cps/ev (contagens por segundo por elétron-volt) foram considerados ao longo do espectro de 0 a 10 keV (quilo elétron-volt). Foram analisados quatro pontos distintos da amostra para o substrato comercial, a vermiculita e as cinzas. O valor final foi calculado a partir da média das porcentagens dos valores obtidos em cada ponto.

4.2.8 pH e condutividade elétrica

O pH dos tratamentos foi determinado, em triplicata, a partir da norma NBR 14283:1999, com o pHmetro de bancada da marca Gehaka e a condutividade, feita a partir do Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos (BRASIL, 2017), utilizando o condutivímetro de bancada da marca Gehaka. Os ensaios foram feitos, em triplicata, com os tratamentos antes e depois do plantio.

4.2.9 Altura e massa seca das mudas

A altura da parte aérea foi medida com o auxílio de uma régua, do colo até o nó da folha mais jovem. As mudas foram lavadas em água corrente e levadas para estufa a 65 °C até atingir massa constante (PARANHOS; MARCHEZAN; DUTRA, 1995) e depois pesadas a parte aérea e a raiz em uma balança de precisão de 0,0001 g. Todas as plântulas foram medidas e pesadas.

Na apresentação dos resultados foi considerada uma amostragem de 55 indivíduos, para uma homogeneização dos tratamentos, uma vez que algumas sementes não germinaram. Dessa forma, as mudas foram selecionadas a partir da distribuição normal das medidas e descontadas as medições mais distantes da média.

4.2.10 Macro e micronutrientes

A determinação das concentrações de elementos foi feita nas amostras dos cinco tratamentos, antes e depois da germinação e na raiz e parte aérea da plântula de pepino. Primeiramente foram realizadas digestões das amostras em forno de micro-ondas (Multiwave PRO, Anton Paar). Os tratamentos de substrato foram previamente secos, homogeneizados e pesadas, aproximadamente 0,2 g de cada amostra em vasos específicos para a digestão, em triplicata, nos quais foram adicionados 9 mL de HNO₃ 65% e submetidos a aquecimento a 185 °C. Para as amostras da plântula foram pesadas 0,5 g e adicionados 6 mL de HNO₃ 65%.

Após esse procedimento, as amostras digeridas foram transferidas para balões volumétricos e avolumadas para volume final de 25 mL, para os substratos, e 10 mL, para a raiz e parte aérea, com água ultrapura. Posteriormente, a quantificação foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas (MP-AES 4200, Agilent Technologies) (NUNES *et al.*, 2018; PRATIBHA; SAHA; HARIPRASAD, 2021). A concentração em mg/kg foi obtida a partir da Equação 8.

$$C = \frac{Cmp \times d \times V}{Ma} \quad (8)$$

Onde:

C: Concentração no solo, mg.kg;

Cmp: Concentração do MP, mg.L;

d: Diluição;

V: volume final solução extratora ou do balão no final da extração, L;

Ma: Massa da amostra, kg.

4.2.11 Análise estatística

Os dados obtidos na matéria orgânica do solo, densidade aparente úmida e seca, teor de umidade, pH, condutividade elétrica, altura aérea, massa seca aérea, da raiz e total e a concentração de nutrientes foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao Teste de Tukey (com 5% de significância). Todos os testes foram calculados com o software R versão 4.1.2 (R Core Team, 2015).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica do solo (MOS) resulta das taxas de produção, alteração e decomposição de resíduos orgânicos e é relativa a uma série de fatores, como temperatura, aeração, pH e disponibilidade de água e nutrientes, muitos deles condicionados pelo uso e manejo dos solos. Ela influencia no comportamento dos solos, seja ele nos aspectos físicos, químicos e biológicos (NASCIMENTO *et al.*, 2010). A análise da matéria orgânica está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores médios seguido do desvio padrão obtidos para matéria orgânica do solo

Materiais	Matéria Orgânica (g.kg ⁻¹)
Substrato	425,18 ^b ± 3,87
Vermiculita	34,92 ^a ± 0,54
Cinzas	580,69 ^c ± 6,64

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

As cinzas, parte inorgânica da biomassa (TEIXEIRA *et al.*, 2008), foi o material que apresentou maior teor de matéria orgânica (580,69 g.kg⁻¹), o que sugere uma presença de carbono significativa na sua constituição, oriunda da queima incompleta da biomassa na caldeira. Dessa forma, difere de outros estudos, como as cinzas de carvão utilizadas por Ma e seus colaboradores (2019) que apresentaram um teor de matéria orgânica de 9,32 g.kg⁻¹ ou as cinzas de madeira aplicadas por Ondrasek e seus colaboradores (2021), que possuíam mais de 99% de material inorgânico, reforçando a heterogeneidade das cinzas, não só por sua composição química, mas também na quantidade de material inorgânico.

Essa característica das cinzas usadas no trabalho potencializa uma melhor aplicação como melhorador do solo, uma vez que a utilização conjunta de cinzas, com baixo teor de material orgânico, juntamente com corretivos orgânicos podem melhorar a estrutura do solo e a maior liberação dos nutrientes das cinzas, e ainda, diminuir a lixiviação (MENDES *et al.*, 2021).

A vermiculita é um mineral constituído de silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008), por isso, o baixo teor de MOS (34,92 g.kg⁻¹).

Assim, formando os tratamentos T3, T4 e T5 com a adição dessas cinzas o teor de matéria orgânica aumentará nos substratos com essas combinações.

O substrato comercial também apresentou um teor de MOS de $425,18 \text{ g.kg}^{-1}$, reforçando sua importância no desenvolvimento das mudas. Conforme as informações técnicas sobre substratos utilizados na produção de mudas de hortaliças da EMBRAPA, os materiais mais utilizados para a formulação dos substratos comerciais são compostos orgânicos e minerais, ricos em nutrientes. A incorporação de matéria orgânica favorece a porosidade e, conseqüentemente, a aeração, a capacidade de retenção de água do substrato (JORGE *et al.*, 2020) e a lenta liberação dos nutrientes, aumentando o seu período de utilização pelas plantas. Ou seja, fertilizantes orgânicos melhoram a estrutura física da maioria dos solos, aumentando a retenção de água durante a seca e aumentando a drenagem em períodos chuvosos (BRISKIN; BLOOM, 2013). Além de promover a estabilização do pH do solo (FAÇANHA; CANELLAS; DOBBSS, 2019).

4.3.2 Granulometria

A distribuição granulométrica representa os tamanhos de partículas e suas proporções. Ela afeta diretamente os processos físicos que ocorrem no solo, como transporte e deposição, porosidade e permeabilidade (SUGUIO, 1980). A porcentagem retida de material nas peneiras é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores das porcentagens retidas nas peneiras de 10, 20, 40, 60 e 100 mesh e que passaram da de 100 mesh, do substrato, vermiculita e cinzas

Peneira (mesh)	Porcentagem Retida (%)		
	Substrato	Vermiculita	Cinzas
10	8,02	23,01	0,24
20	38,68	64,52	13,04
40	36,15	9,89	23,67
60	10,23	1,43	29,34
100	3,74	0,44	16,34
fundo	3,18	0,71	17,38

Uma maior proporção de material fino acarreta o aumento da superfície exposta das partículas, que tem alta atividade, isto é, alta capacidade de retenção de água (RAIJ, 1983).

No entanto, granulometrias pequenas apresentam maior interconexão entre as partículas, interferindo na ruptura do solo (REICHERT *et al.*, 2021). Solos compactados e sem estrutura podem diminuir sua produtividade, apresentando dificuldade na emergência da planta e penetração de raízes, limitando a absorção de água e nutrientes (RAIJ, 1983).

As cinzas apresentaram uma maior porcentagem em partículas mais finas e a vermiculita, material com grãos maiores é um material drenante, o que pode favorecer o crescimento da raiz, dessa forma, sua combinação nos tratamentos (T3, T4 e T5) pode beneficiar no desenvolvimento da planta.

Foi possível notar que emergência de plântulas levou mais tempo (Figura 16) no T5, tratamento com maior teor de cinzas (50%).

O substrato apresentou uma distribuição maior das partículas nas peneiras intermediárias, com uma baixa porcentagem do particulado mais fino, 6,92% que passaram pela peneira de 60 mesh e 8% que ficou retido na peneira de 10 mesh.

4.3.3 Densidade aparente e teor de umidade

A densidade se refere ao peso do material em relação ao seu volume, dessa forma, como os substratos são usados para preencher as bandejas na produção de mudas, quanto menor for sua densidade, maior será seu rendimento. Além disso, altas densidades dificultam o manejo das bandejas seja dentro do ambiente de produção, no despacho e transporte até o destino, o campo (JORGE *et al.*, 2020). A Tabela 12 mostra a densidade aparente úmida, o teor de úmida e da densidade aparente seca.

Tabela 12 - Valores médios seguido do desvio padrão obtidos para os parâmetros da densidade aparente úmida e seca e teor de umidade do substrato, vermiculita e cinzas

Materiais	Densidade aparente úmida (kg.m ⁻³)	Teor de umidade (%)	Densidade aparente seca (kg.m ⁻³)
Substrato	436,82 ^c ± 10,92	72,24 ^c ± 0,19	121,25 ^a ± 3,03
Vermiculita	139,67 ^a ± 2,32	0,99 ^a ± 0,03	138,29 ^a ± 2,30
Cinzas	332,22 ^b ± 13,45	6,43 ^b ± 0,43	310,85 ^b ± 12,58

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

O teor de umidade influencia diretamente na densidade aparente do substrato, a água presente nos materiais aumenta a densidade aparente. O substrato comercial foi o material com maior teor de umidade (72,24%) e, por isso, apresentou a maior alteração entre as densidades úmida e seca. Sua densidade aparente seca foi de $121,25 \text{ kg.m}^{-3}$, sem diferença estatística para a densidade aparente seca da vermiculita, $138,29 \text{ kg.m}^{-3}$.

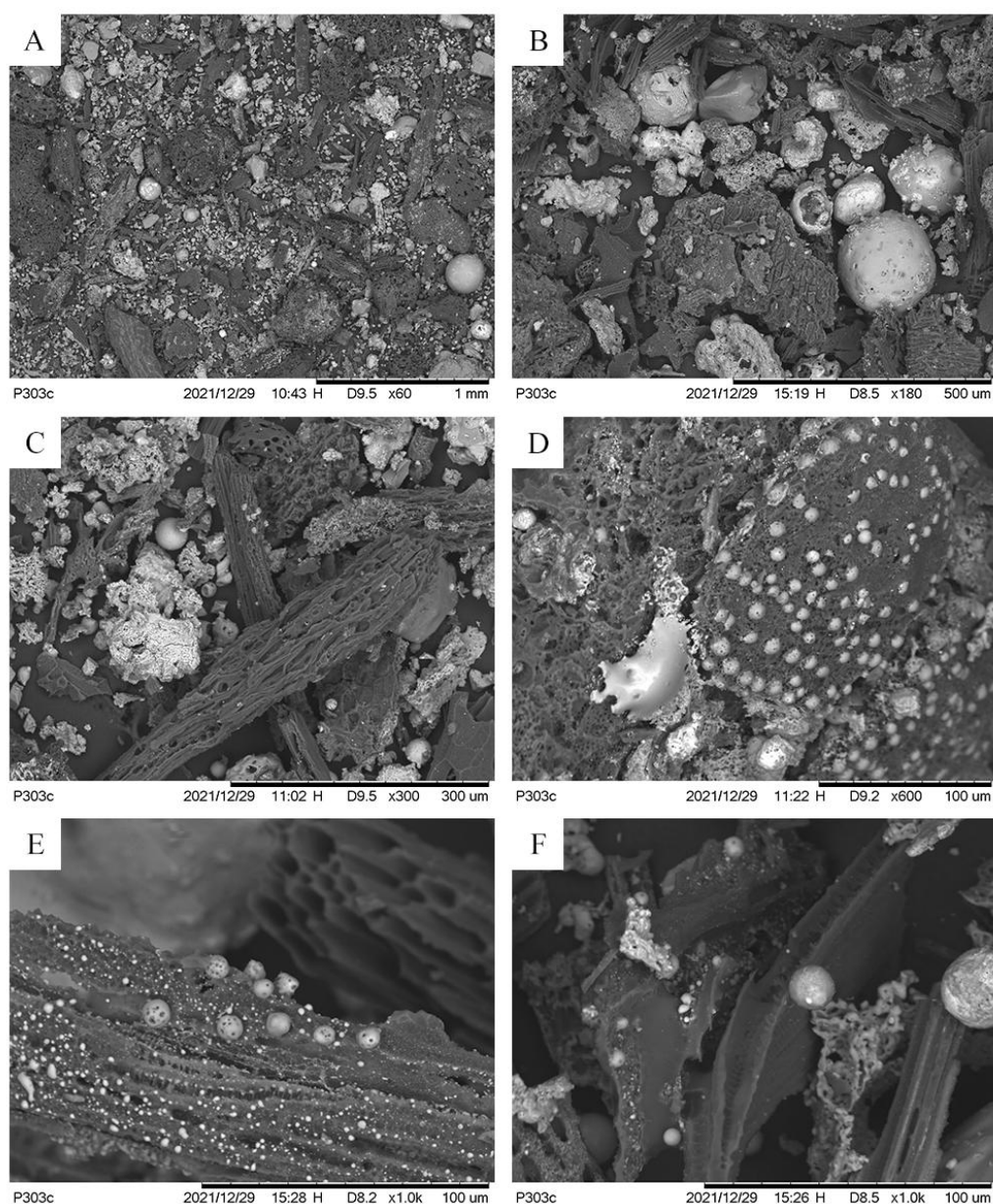
Para sua produção, a vermiculita passa por um processo térmico industrial originando um material de baixa densidade (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008), assim como o verificado no trabalho.

As cinzas resultaram na maior densidade aparente seca, cerca de três vezes maior que os demais materiais, o que pode interferir negativamente na sua utilização em grandes proporções no substrato, uma vez que, altas densidades têm implicações no espaço disponível para o desenvolvimento radicular e aéreo, armazenamento de água, além do custo de transporte e manuseio do material (CASTOLDI *et al.*, 2014).

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A Figura 13 apresenta as imagens das cinzas obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura.

Figura 13 - Fotomicrografia obtida por MEV das cinzas



Cinzas da mistura de cavaco de eucalipto e caroço de açaí em diferentes pontos de varredura e ampliações. A: 60x; B:180x; C: 300x; D: 600x; E: 1000x e F: 1000x.

A morfologia das cinzas revelou uma estrutura diversificada dos tipos e tamanhos de partículas (Fig. 13A). Essa variação pode se dar pelas diferentes condições de queima e lugares distintos de um mesmo processo (CACURO; WALDMAN, 2015).

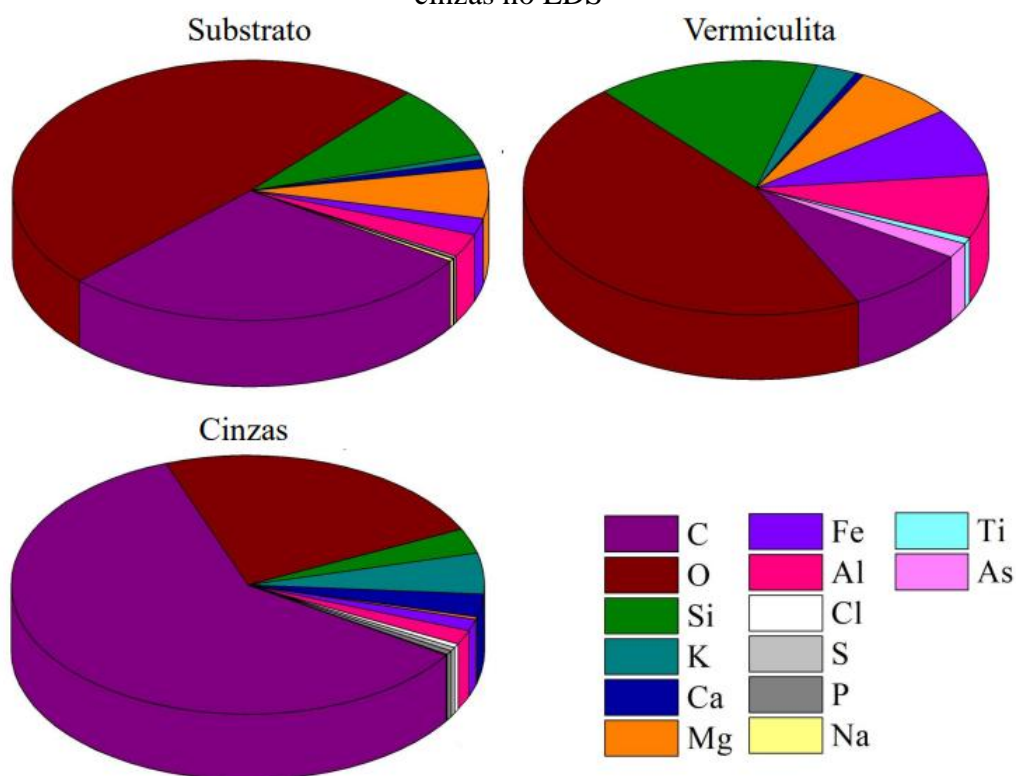
Em todas as imagens foi possível observar a formação de cenosferas, microesferas leves e ocas, de alta resistência térmica, trabalhabilidade e resistência. Sua formação depende de fatores associados ao tipo da biomassa e também das características do processo de produção, o que ocasiona uma composição química variada (RANJBAR; KUENZEL, 2017).

Além disso, foram encontradas partículas aderidas às esferas, conforme observado anteriormente por Ondrasek e seus colaboradores (2021).

Também se nota a presença de resíduos dos materiais lignocelulósicos, ou seja, biomassa não queimada, sendo que sua quantidade está relacionada a eficiência do processo de combustão. Como o biocombustível utilizado para queima foi uma mistura de cavaco de eucalipto com caroço de açaí pode-se notar resíduos diferentes, parte das paredes celulares das biomassas.

A Figura 14 apresenta a composição das cinzas obtida pelo EDS.

Figura 14 - Gráfico de pizza com valores médios obtidos do substrato, da vermiculita e das cinzas no EDS



Os componentes encontrados em maiores proporções nas amostras foram o carbono e oxigênio. O carbono presente na matéria orgânica e o oxigênio formando ligações com os minerais e para a obtenção dos óxidos (RAIJ,1983).

De acordo com Sengik (2003), as cinzas eram aplicadas como matéria-prima para a obtenção de adubos potássicos, assim como o elemento foi encontrado em maior proporção

depois do carbono e oxigênio. O caroço de açaí, apresentou uma maior concentração de potássio em sua composição apresentada no capítulo 2.

Como a vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, $(\text{Mg,Fe})_3[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_24\text{H}_2\text{O}$, foi observada a maior presença desses elementos (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008). Além disso, ela foi o material com menor teor de matéria orgânica, o que também é notado pela menor presença de carbono, comparada as outras amostras.

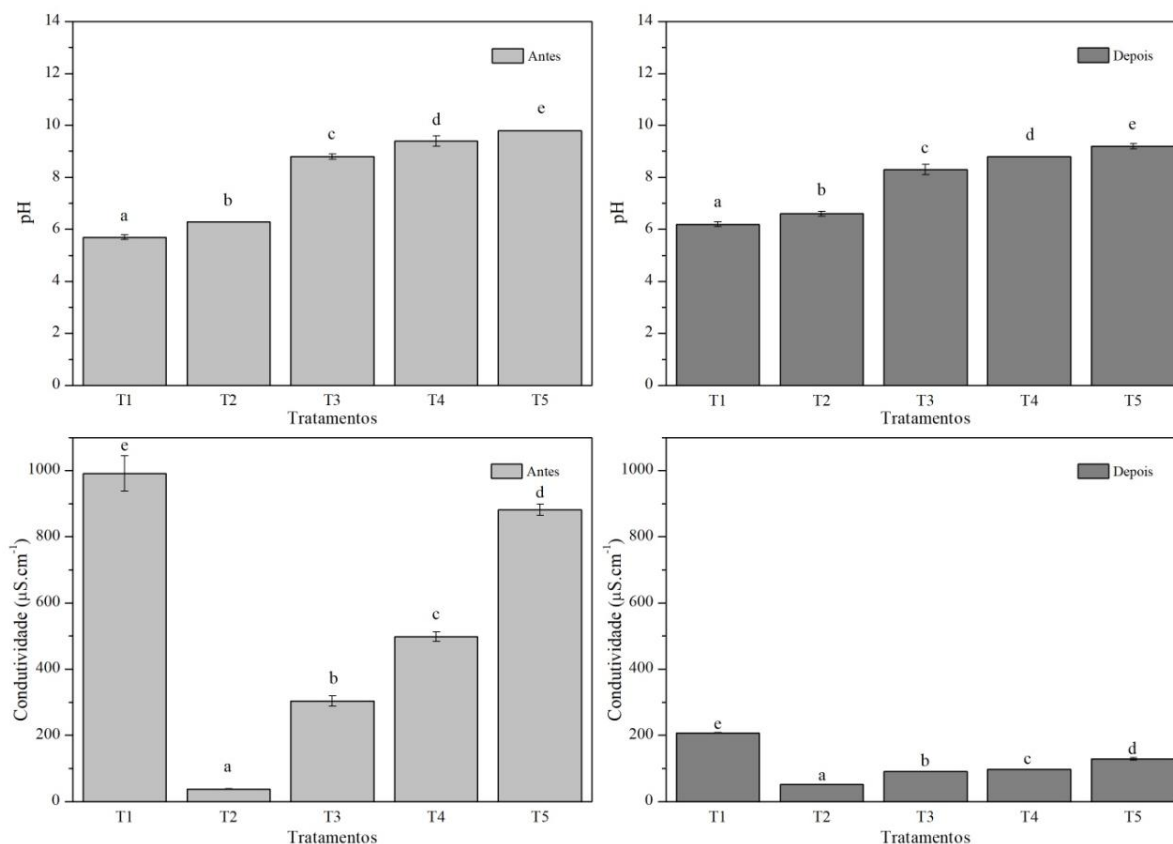
4.2.5 pH e condutividade

O pH do solo é uma propriedade muito importante e controla a disponibilidade dos nutrientes. Tanto pH baixo quanto alto prejudicam a disponibilidade de nutrientes para as culturas (SENGIK, 2003).

A condução de eletricidade pelo solo se deve à presença de sais na solução do solo e íons trocáveis nas superfícies de partículas sólidas. Dessa forma, a condutividade elétrica aparente está relacionada a algumas propriedades do solo, como sua textura, matéria orgânica, pH, teor de água e a quantidade de cátions trocáveis, podendo ser usada para identificar a variabilidade de solos (ALLRED; DANIELS; EHSANI, 2008).

O pH e a condutividade dos tratamentos, antes e depois do plantio, é apresentada na Figura 15.

Figura 15 - Gráfico de barras com valores médios e desvio padrão obtidos para pH e condutividade dos cinco tratamentos



Barras com médias indicadas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Todos os tratamentos apresentaram diferenças significativas quanto ao pH, tanto antes como depois do plantio, mantendo suas posições, sendo antes, T1, o tratamento mais ácido (5,7), seguido de T2 (6,3), T3 (8,8), T4 (9,4) e T5, com 50% de cinzas, o tratamento mais alcalino (9,8).

A presença de óxidos formados por componentes alcalinos está diretamente ligada ao aumento do pH. Dessa forma, as cinzas apresentam potencial aplicação para alterar características causadas pelo pH baixo, como em ações melhorativas de solos ácidos além de aumentar os teores de nutrientes do solo (SHI *et al.*, 2017). As cinzas utilizadas apresentaram um pH de 11,49, indicando um aumento no pH nos tratamentos T3, T4 e T5.

Como as condições dos solos no Brasil se apresentam desfavoráveis, devido a sua acidez, há a necessidade da calagem para sua correção, sendo que cada solo difere nas necessidades de carbonato de cálcio para uma mesma mudança de pH (RAIJ,1983). As condições climáticas de elevadas temperaturas associadas a umidade são favoráveis ao intenso

intemperismo e uma constante remoção de elementos pela lixiviação, promovida pela água que percola através do solo (RAIJ, 1983). A acidez do solo aumenta na medida que em que cálcio e magnésio são perdidos pela lixiviação (FAÇANHA; CANELLAS; DOBBSS, 2019).

Para a plantação de hortaliças a faixa de pH desejada, segundo Farhain e seus colaboradores (2022), é de 6,3-7,3, assim, um pH, seja ele mais ácido ou alcalino, não será a condição mais adequada para o crescimento das plantas.

Como a condutividade elétrica (CE) é uma propriedade solo que está ligada a um conjunto de características do solo ela pode afetar o crescimento e desenvolvimento das mudas, ou seja, sua absorção de nutrientes. Assim como o pH, na condutividade todos os tratamentos apresentaram diferenças significativas, tanto antes como depois do plantio, sendo antes, T1, o tratamento com maior CE ($991,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), seguido de T5 ($811,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), T4 ($497,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), T3 ($303,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e T2, somente a vermiculita, o tratamento com CE mais baixa ($37,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Depois do plantio houve uma diminuição da CE de 3 a 6 vezes do valor inicial, o que não ocorreu somente com o T2. Esse comportamento também foi observado por Ma e seus colaboradores (2019) que encontraram uma diminuição da CE de 5 a 8 vezes depois do plantio. Eles também encontraram valores de $3680 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, que teve um efeito inibitório no crescimento da planta principalmente durante a germinação e crescimento inicial da plântula, isso para condutividades acima de $3000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

4.2.6 Altura e massa seca das mudas

A Figura 16 mostra as mudas de todos os tratamentos ao serem retiradas da bandeja, depois de limpas e separada a raiz da parte aérea para secagem e assim a aferição da massa.

Figura 16 - Plântula e o desenvolvimento da medição da altura e massa seca aérea e da raiz



Fonte: acervo pessoal.

Visualmente, apenas o T2 apresentou um menor tamanho da parte aérea, conforme apresentado na Tabela 13, nos demais tratamentos não foi possível distinguir quais haviam apresentado o melhor desenvolvimento, tanto da parte aérea como da raiz.

A resistência à perda da estrutura do torrão é essencial para o sucesso do transplante das mudas para o campo (CASTOLDI *et al.*, 2014). Como a vermiculita é um material leve e granulado (JORGE *et al.*, 2020) os tratamentos, principalmente o T2, não apresentaram um torrão estruturado como o T1, substrato comercial.

A Tabela 13 apresenta os valores de altura e massa seca dos tratamentos.

Tabela 13 - Valores médios seguido do desvio padrão obtidos para o a altura, massa seca aérea, da raiz e total dos cinco tratamentos

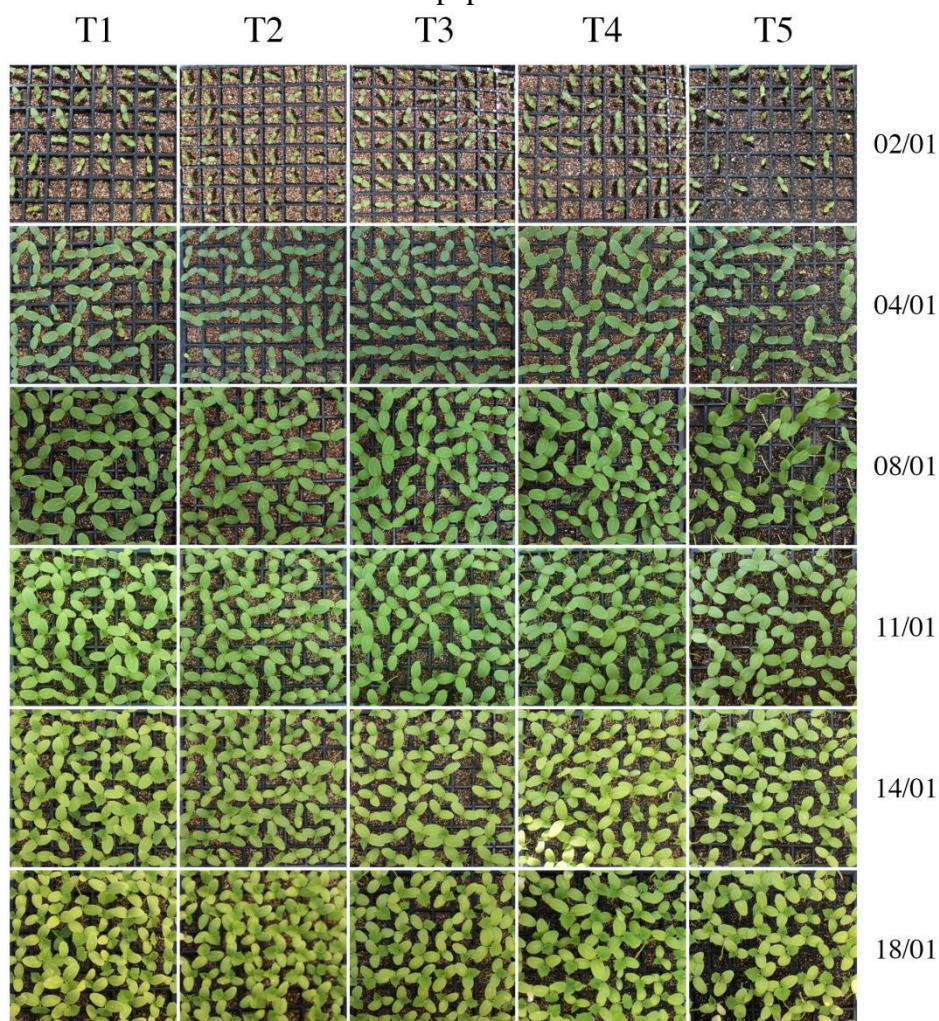
Trat.	Altura (cm)	Massa seca aérea (mg)	Massa seca raiz (mg)	Massa seca total (mg)
T1	3,92 ^b ± 0,49	103,94 ^a ± 27,80	25,84 ^a ± 6,28	129,79 ^a ± 33,49
T2	3,09 ^a ± 0,35	102,61 ^a ± 18,59	27,24 ^{ab} ± 4,73	129,86 ^a ± 22,44
T3	4,03 ^{bc} ± 0,48	101,93 ^a ± 18,38	30,63 ^c ± 4,39	132,57 ^a ± 21,71
T4	4,25 ^{cd} ± 0,54	103,43 ^a ± 22,65	29,09 ^{bc} ± 6,05	132,52 ^a ± 27,63
T5	4,36 ^d ± 0,46	108,31 ^a ± 22,97	29,56 ^{bc} ± 6,98	137,87 ^a ± 29,04

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

A menor altura da plântula, foi apresentada para a vermiculita (T2), a adição das cinzas nos três tratamentos (T3, T4 e T5) produziram resultados significativos para a altura das plântulas. Ao mesmo tempo, em relação ao substrato, as cinzas produziram uma plântula com maior massa seca da raiz, comparadas aos tratamentos T1 e T2. A massa seca aérea não apresentou diferença significativa entre os tratamentos. E, conseqüentemente, massa seca total também se apresentou igual estatisticamente, pela menor proporção da raiz.

A Figura 17 mostram as bandejas dos cinco tratamentos durante o plantio.

Figura 17 - Bandejas com os tratamentos ao decorrer do desenvolvimento das mudas de pepino



Fonte: acervo pessoal.

A emergência das plântulas iniciou no dia 01/01 e no dia 02 nota-se que quase todos os tratamentos já tinham as sementes germinadas. Apenas o T5 que no dia 04 ainda havia plântulas emergindo. Isso porque, a presença de 50% de cinzas, material fino e denso, pode ter interferido na ruptura do solo.

No dia 14/01 algumas folhagens começaram a perder coloração, podendo ser indicativo de clorose, um dos principais sintomas de deficiência de alguns nutrientes (BRISKIN; BLOOM, 2013). Como foi observado uma redução da condutividade elétrica (Fig. 15) depois do plantio, fatores podem ter ocasionado uma menor disponibilidade dos nutrientes para as plantas.

4.2.7 Macro e micronutrientes

As plantas, para finalizarem seu ciclo de vida, necessitam de nutrientes essenciais para o seu desenvolvimento adequado, estes são classificados em macronutrientes, sendo eles o nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S) e micronutrientes, como o boro (B), zinco (Zn), ferro (Fe), cobre (Cu), molibdênio (Mo), manganês (Mn) e cloro (Cl), que, mesmo em baixa quantidade, sua indisponibilidade pode limitar as funções e dessa forma, resultar em um crescimento reduzido e um menor rendimento.

As concentrações dos elementos nos substratos, antes e depois do plantio, está apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores médios obtidos dos macro e micronutrientes para cinco tratamentos antes e depois do plantio

	P		K		Ca		Mg	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
T1	1455,6 ^b ± 188,2	416,4 ^a ± 64,5	3761,5 ^a ± 852,6	5682,4 ^a ± 161,9	8361,9 ^{cd} ± 572,9	7940,2 ^{bc} ± 442,2	41186,6 ^c ± 2574,8	55762,5 ^d ± 1923,0
T2	124,8 ^a ± 35,4	133,2 ^a ± 50,8	38057,7 ^e ± 890,8	34705,5 ^{de} ± 2605,7	4709,2 ^a ± 34,6	4987,3 ^a ± 340,5	66801,0 ^e ± 787,1	64237,4 ^e ± 4918,7
T3	1662,2 ^b ± 270,4	423,3 ^a ± 54,1	31339,8 ^{bcd} ± 1709,7	34439,3 ^{de} ± 2941,4	8610,1 ^{cd} ± 1560,8	5687,2 ^{ab} ± 233,5	38758,0 ^{bc} ± 2940,1	58962,8 ^{de} ± 3153,2
T4	3745,2 ^d ± 171	2516,5 ^c ± 543,0	33475,3 ^{cde} ± 1413,3	28336,8 ^{bc} ± 3010,9	14307,1 ^e ± 46,9	10645,8 ^d ± 1529,1	33156,7 ^b ± 2545,8	32500,1 ^b ± 3328,9
T5	3374,8 ^d ± 147,7	5535,1 ^e ± 433,0	27876,1 ^b ± 790,7	27299,9 ^b ± 628,3	13609,9 ^e ± 489	19484,9 ^f ± 1056	23879,3 ^a ± 1559,8	18902,5 ^a ± 256,4
	Al		Co		Ba		Cu	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
T1	21509,7 ^a ± 1315,4	28433,4 ^{ab} ± 819,3	9,2 ^c ± 0,5	11,7 ^d ± 1,3	68,7 ^a ± 11,2	148,3 ^{ab} ± 11,8	40,5 ^{bcd} ± 4,6	37,1 ^{bcd} ± 1,7
T2	70772,3 ^e ± 397,1	69716,1 ^{de} ± 3582,6	2,4 ^b ± 0,1	1,1 ^{ab} ± 1,1	767,1 ^e ± 40,4	771,6 ^e ± 49,3	19,4 ^a ± 7,7	35,1 ^{abcd} ± 7,7
T3	52361,2 ^c ± 4955,4	61855,3 ^d ± 4331,5	0,4 ^{ab} ± 0,7	0,7 ^{ab} ± 1,3	539,7 ^{cd} ± 76,3	658,7 ^{de} ± 66,9	31,2 ^{ab} ± 4,7	34,8 ^{abc} ± 11,7
T4	46529,2 ^c ± 2985,7	44061,1 ^c ± 3639,8	-	-	421,2 ^c ± 52,1	434,7 ^c ± 59,5	50,6 ^{cde} ± 2,0	46,1 ^{bcd} ± 4,1
T5	31004,9 ^b ± 1892,9	29139,5 ^{ab} ± 513,5	-	-	273,0 ^b ± 29,4	193,5 ^{ab} ± 11,1	51,5 ^{de} ± 2,5	59,1 ^e ± 1,9
	Zn		Fe		Mn		Ni	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
T1	42,6 ^a ± 3,9	74,3 ^b ± 3,5	18945,1 ^a ± 1586,2	27489,2 ^a ± 1442,5	245,6 ^a ± 37,9	321,3 ^a ± 16,8	464,9 ^b ± 23,1	377,4 ^a ± 13,9
T2	165,7 ^{de} ± 4,3	169,0 ^e ± 13,5	89736,4 ^e ± 2012,1	86348,9 ^{de} ± 6188,7	1009,4 ^b ± 34,6	989,1 ^b ± 65,9	-	-
T3	121,8 ^c ± 7,4	148,4 ^d ± 11,0	63067,2 ^{cde} ± 7339,6	74788,0 ^{de} ± 5890,7	987,6 ^b ± 107,7	926,4 ^b ± 106,9	-	-
T4	106,3 ^c ± 5,1	107,0 ^c ± 8,8	53347,5 ^{bcd} ± 3726,5	441674,2 ^b ± 36409,2	1198,1 ^{cd} ± 46,2	1042,7 ^{cb} ± 68,0	-	-
T5	64,2 ^b ± 1,8	62,5 ^{ab} ± 1,1	32006,7 ^{ab} ± 1142,7	28007,6 ^{ab} ± 289,2	983,7 ^b ± 54,5	1341,3 ^d ± 40,2	-	-
	Cr		As					
	Antes	Depois	Antes	Depois				
T1	1050,0 ^e ± 76,3	796,7 ^d ± 26,2	-	355,2 ^{ef} ± 83,2				
T2	123,8 ^{bc} ± 8,4	133,9 ^c ± 15,4	449,1 ^f ± 17,4	225,8 ^{cd} ± 17,9				
T3	84,9 ^{abc} ± 23,2	113,9 ^{bc} ± 14,3	124,8 ^{bc} ± 29,8	296,0 ^{de} ± 12,5				
T4	86,0 ^{abc} ± 3,1	71,3 ^{abc} ± 8,3	84,6 ^{ab} ± 38,6	306,2 ^{de} ± 42,0				
T5	45,2 ^{ab} ± 5,3	29,8 ^a ± 3,1	-	288,7 ^{de} ± 28,7				

Médias seguidas pela mesma letra para cada elemento não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Dos macronutrientes presentes nos substratos não foram analisados os teores de nitrogênio e enxofre e, para os micronutrientes o boro, cloro e molibdênio. No entanto, outros elementos, como o alumínio (Al), cobalto (Co), crômio (Cr), níquel (Ni), que são considerados benéficos, foram encontrados, além do arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd) e chumbo (Pb), também foram analisados.

Não foram identificados os elementos cádmio e chumbo tanto nos substratos como nas plantas, esses metais pesados podem interferir no processo de absorção de outros nutrientes e afetam funções específicas de enzimas ou microrganismos bacterianos, além disso, se presentes nos solos usados para a produção de alimentos são prejudiciais à saúde e poderão entrar na cadeia alimentar (SEMHI; CLAUER; CHAUDHURI, 2014).

Nas plantas também não foi identificado o elemento Arsênio, mas ele estava presente em todos os substratos. Segundo os valores orientadores para solo no estado de São Paulo, o valor de referência de qualidade (VRQ) é de $3,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (CETESB, 2016), quantidade muito abaixo das concentrações encontradas, até $449,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, para a vermiculita. O Arsênio em níveis elevados pode inibir o crescimento de toda a planta, alterando o sistema metabólico, resultando em menor germinação e rendimento das culturas, além de levar a sérios riscos à saúde dos organismos vivos (KHAN; THOUNAOJAM; UPADHYAYA, 2022). Concentrações muito elevadas de alguns elementos podem ter um efeito tóxico e ainda interferir no desenvolvimento da produção das plantas, sendo que essa concentração pode variar entre as culturas e nutrientes (RAIJ, 1983).

Ao comparar os macronutrientes ofertados pelos tratamentos nota-se que o substrato comercial (T1) não apresentou as maiores concentrações em nenhum dos elementos estudados, sendo o material com menor teor de potássio.

A vermiculita (T2), resultou nos maiores teores de potássio e magnésio, e os menores de fósforo e cálcio. Com a mistura das cinzas o teor de fósforo e cálcio aumentou nos T4 e T5, apresentando os maiores teores desses macronutrientes, no entanto um baixo teor de magnésio no T5.

Para os micronutrientes e os demais elementos, o T1 mostrou as maiores proporções de cobalto e crômio, enquanto obteve as menores concentrações de zinco, ferro, manganês, alumínio e bário, o T2 apresentou as maiores concentrações de zinco, ferro, alumínio, bário e arsênio. Cobre estava mais presentes nos T4 e T5.

Apesar de T2 ser o tratamento com as maiores concentrações da maioria dos elementos foi o tratamento com a menor altura e um dos menores resultados de massa seca da raiz.

A eficiência na aquisição dos nutrientes se dá pela relação entre a quantidade de nutrientes absorvidos pela quantidade de nutrientes aplicados, ou seja, o aproveitamento por parte da planta do que foi ofertado a fim de garantir um fornecimento equilibrado, evitando desperdícios e possibilidades de contaminação (SOARES; WEBER; VIEIRA, 2019).

Os teores de nutrientes nas folhas podem não apresentar correlação direta com os teores disponíveis no solo. Isto porque existem outros fatores que afetam a absorção pelas plantas, além da disponibilidade no solo dos nutrientes. Esses fatores podem ser as condições de umidade, aeração, compactação, acidez e, além disso, alguns nutrientes podem afetar a absorção de outros, tanto inibindo como favorecendo sua absorção (RAIJ, 1983).

A Tabela 15 apresenta as concentrações dos elementos na parte aérea e radicular das plantas de pepino.

Tabela 15 - Valores médios obtidos dos macro e micronutrientes para a plântula na parte aérea e na raiz para os cinco tratamentos

	P		K		Ca		Mg	
	Raiz	Aéreo	Raiz	Aéreo	Raiz	Aéreo	Raiz	Aéreo
T1	7680,0 ^b ± 504,0	3210,9 ^c ± 51,9	34124,8 ^a ± 1977,0	10512,5 ^b ± 116,1	8977,8 ^b ± 86,8	7642,1 ^b ± 182,0	5472,1 ^c ± 246,5	3659,3 ^{bc} ± 50,1
T2	2244,6 ^a ± 47,9	1605,3 ^a ± 165,4	28493,2 ^a ± 1505,4	8202,2 ^a ± 834,6	6523,7 ^a ± 176,1	2241,3 ^a ± 417,6	3035,4 ^a ± 144,8	2529,9 ^a ± 266,7
T3	8555,2 ^b ± 312,9	2993,0 ^c ± 256,2	46369,0 ^b ± 1413,8	10841,9 ^b ± 500,1	8619,6 ^b ± 312,9	10285,2 ^c ± 411,7	3498,8 ^b ± 92,9	3243,4 ^b ± 16,0
T4	7902,1 ^b ± 494,2	2875,4 ^c ± 153,9	51958,2 ^c ± 2903,3	11421,6 ^{bc} ± 465,4	9018,1 ^b ± 551,7	12941,8 ^d ± 555,1	3202,5 ^{ab} ± 90,6	3795,6 ^c ± 298,1
T5	3751,3 ^a ± 1043,9	2129,2 ^b ± 66,2	56171,2 ^d ± 230,4	12478,7 ^c ± 95,0	9360,6 ^b ± 1369,5	14867,9 ^e ± 374,1	3556,9 ^b ± 172,3	4421,3 ^d ± 36,5
	Al		Co		Ba		Cu	
	Raiz	Aéreo	Raiz	Aéreo	Raiz	Aéreo	Raiz	Aéreo
T1	125,1 ^a ± 28,7	31,9 ^a ± 2,5	-	-	18,8 ^c ± 0,9	9,5 ^b ± 0,5	28,0 ^b ± 0,4	4,2 ^b ± 0,1
T2	2179,4 ^d ± 216,0	58,1 ^b ± 13,3	3,2 ^a ± 0,0	-	65,7 ^e ± 1,3	22,3 ^d ± 2,2	15,4 ^a ± 1,8	3,4 ^a ± 0,4
T3	1309,0 ^c ± 110,7	35,9 ^a ± 0,9	-	-	25,8 ^d ± 0,7	15,7 ^c ± 0,4	16,1 ^a ± 1,1	3,2 ^a ± 0,3
T4	881,5 ^b ± 90,0	39,3 ^a ± 0,7	-	-	15,6 ^b ± 1,4	9,4 ^b ± 0,1	15,4 ^a ± 1,7	3,3 ^a ± 0,1
T5	1213,2 ^{bc} ± 137,1	46,0 ^{ab} ± 2,3	-	-	11,4 ^a ± 0,6	5,5 ^a ± 0,2	13,7 ^a ± 1,8	3,6 ^{ab} ± 0,1
	Zn		Fe		Mn		Ni	
	Raiz	Aéreo	Raiz	Aéreo	Raiz	Aéreo	Raiz	Aéreo
T1	50,6 ^b ± 2,4	27,2 ^c ± 0,9	238,6 ^a ± 13,8	88,7 ^a ± 1,2	28,7 ^a ± 1,8	31,7 ^a ± 0,4	5,0 ^c ± 0,6	2,1 ^b ± 0,1
T2	28,7 ^a ± 2,2	18,3 ^a ± 2,3	2361,3 ^d ± 207,5	104,4 ^a ± 32,7	71,9 ^{ab} ± 3,9	42,8 ^b ± 6,1	1,4 ^b ± 0,1	0,3 ^a ± 0,6
T3	30,7 ^a ± 1,1	20,4 ^{ab} ± 1,6	1147,5 ^c ± 177,5	76,6 ^a ± 4,6	119,7 ^{bc} ± 9,8	55,0 ^c ± 0,9	0,1 ^a ± 0,1	1,0 ^a ± 0,3
T4	28,6 ^a ± 3,8	20,8 ^{ab} ± 0,5	672,4 ^b ± 76,0	88,2 ^a ± 3,2	166,5 ^{cd} ± 24,1	57,0 ^c ± 0,8	-	0,8 ^a ± 0,3
T5	25,8 ^a ± 1,0	23,5 ^{bc} ± 2,0	872,6 ^{bc} ± 81,7	102,2 ^a ± 8,7	226,6 ^d ± 46,7	56,2 ^c ± 0,7	0,4 ^a ± 0,2	1,0 ^a ± 0,4
	Cr							
	Raiz	Aéreo						
T1	13,1 ^c ± 2,6	2,8 ^b ± 0,2						
T2	3,9 ^a ± 0,4	0,5 ^a ± 0,8						
T3	6,3 ^{ab} ± 0,8	2,1 ^b ± 0,3						
T4	6,8 ^{ab} ± 0,8	2,4 ^b ± 0,6						
T5	9,1 ^{bc} ± 1,8	3,1 ^b ± 0,5						

Médias seguidas pela mesma letra para cada elemento, em cada coluna, não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Como o fósforo e cálcio eram os macronutrientes menos disponíveis no T2 (vermiculita) pode-se notar sua menor concentração também na raiz e na parte aérea da planta cultivada nesse tratamento. No entanto, o potássio e magnésio, que estavam mais presentes nesse substrato, se encontraram em menores concentrações comparadas aos outros tratamentos. Isso pode estar relacionado a outras características, como sua baixa condutividade, que pode interferir diretamente na absorção desses nutrientes. E, o que também pode ter resultado em um menor tamanho das plântulas de pepino.

A parte aérea do T5 foi a que resultou nas maiores concentrações de potássio, cálcio e magnésio. Assim, pode-se perceber que houve um aumento da disponibilidade e absorção de nutrientes na presença das cinzas.

O T1 (substrato comercial), apesar de não apresentar as maiores concentrações dos macronutrientes em sua composição, resultou nas maiores concentrações de fósforo na parte aérea e raiz e cálcio e magnésio na raiz das mudas, assim, nota-se que esses nutrientes estavam mais disponíveis e foram melhores absorvidos pelas plantas. Junto com T1 os tratamentos com as cinzas T3, T4 estavam com as maiores concentrações de fósforo na raiz e parte aérea e T3, T4 e T5 com as mesmas proporções de cálcio na raiz.

Dos demais elementos o níquel, que estava somente presente no T1, teve sua maior concentração na parte aérea nesse tratamento, apesar de ter apresentado outros teores nos demais tratamentos. O níquel pode estar presentes em enzimas nas plantas que transformam ureia como fonte de nitrogênio (FAÇANHA; CANELLAS; DOBBSS, 2019). Também, o cobre, bário, zinco e crômio estavam mais presentes na parte aérea desse tratamento, sendo zinco e bário também encontrados em maiores proporções no T5.

O manganês, micronutriente, apresentou maiores concentrações nos tratamentos com as cinzas, assim como o crômio. Apenas o ferro não apresentou diferença significativa nas concentrações encontradas na parte aérea das mudas.

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Algumas características físicas das cinzas, como granulometria e densidade, podem interferir negativamente na germinação das sementes, principalmente no que se diz respeito a

compactação e dificuldade de ruptura da plântula, além de apresentarem um pH muito alcalino.

No entanto, comparados com a vermiculita (T2), os tratamentos que tiveram adição de cinzas (T3, T4 e T5) apresentaram uma melhoria na disponibilidade de todos os macronutrientes e outros elementos, culminando em plântulas com a altura média superior.

É preciso atenção às altas concentrações de alguns metais que podem se tornar tóxicos para as plantas e ainda causar riscos à saúde com o consumo de alimentos plantados nesses substratos.

REFERÊNCIAS

ALLRED, B. J.; DANIELS, J. J.; EHSANI, M. R. (Eds.). **Handbook of agricultural geophysics**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2008. 410 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **ASTM D22161:2010**: Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass. p. 7, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14283:1999**: Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico, p. 8, 1999.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA. **Principais indicadores do setor de fertilizantes - 2021**. Disponível em: <https://anda.org.br/wp-content/uploads/2022/04/Principais_Indicadores_2022.pdf>. Acesso em: mai/2022.

BRASIL. Secretaria Especial de Assuntos Estratégicos: **Plano Nacional de Fertilizantes 2050 (PNF 2050)**. Brasília: SAE, 2021. 195 p.lv. Disponível em: <<https://static.poder360.com.br/2022/03/plano-nacional-de-fertilizantes-brasil-2050.pdf>>. Acesso em: mai/2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília: MAPA, 2017. 240 p. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/credenciamento-e-laboratorios-credenciados/legislacao-metodos-credenciados/fertilizantes-substratos/manual-de-metodos>>. Acesso em: mai/2022.

BRISKIN, Donald P.; BLOOM, Arnold. Nutrição Mineral. *In*: TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. **Fisiologia vegetal**. 5. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2013. p. 108-130.

CACURO, Thiago A.; WALDMAN, Walter R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7, p. 2154-2165, 2015.

CASTOLDI, Gustavo; FREIBERGER, Mariângela Brito; PIVETTA, Laércio Augusto; PIVETTA, Laerte Gustavo; ECHER, Márcia de Moraes. Alternative substrates in the production of lettuce seedlings and their productivity in the field. **Revista Ciência Agronômica**, v. 45, p. 299-304, 2014.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/tabela_vos_2016_site.pdf>. Acesso em: mai/2022.

DUTRA, Tiago Reis; MASSAD, Marília Dutra; SARMENTO, Mateus Felipe Quintino; OLIVEIRA, Jéssica Costa de. Emergência e crescimento inicial da canafístula em diferentes substratos e métodos de superação de dormência. **Revista Caatinga**, Mossoró, v.25, p.65-71, 2012.

FAÇANHA, Arnaldo Rocha; CANELLAS, Luciano Pasqualoto; DOBBSS, Leonardo Barros. Nutrição Mineral. *In*: KERBAUY, Gilberto Barbante. **Fisiologia Vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan 3.ed. 2019. p. 32-49.

FARHAIN, Muhammad M.; CHEEMA, Mumtaz; KATANDA, Yeukai; NADEEM, Muhammad; JAVED, Bilal; THOMAS, Raymond; SAHA, Ratnajit; GALAGEDARA, Lakshman. Potential of developing podzolic soil-based potting media from wood ash, paper sludge and biochar. **Journal of Environmental Management**, v. 301, 2022.

GLOBALFERT. **Outlook GlobalFert 2021**. Disponível em: <<https://www.globalfert.com.br/OGFposEvento/arquivo/Outlook-GlobalFert-2021.pdf>>. Acesso em: mai/2022.

GONZAGA, Maria Isidoria Silva; MACKOWIAK, Cheryl; ALMEIDA, Andre Quintao de; CARVALHO JUNIOR, Jose Ilmar Tinel de; ANDRADE, Kairon Rocha. Positive and negative effects of biochar from coconut husks, orange bagasse and pine wood chips on maize (*Zea mays* L.) growth and nutrition. **Catena**, v. 162, p. 414-420, 2018.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18123:2015**: Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter, p. 1-8, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18122:2015**: Solid biofuels - Determination of ash content, p. 1-6, 2015.

JORGE, Marçal Henrique Amici; MELO, Raphael Augusto de Castro e; RESENDE, Francisco Vilela; COSTA, Edilson; SILVA, Juscimar da; GUEDES, Ítalo Moraes Rocha. Informações técnicas sobre substratos utilizados na produção de mudas de hortaliças. Brasília: **Embrapa Hortaliças**, 2020. 30 p. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1125796/1/DOC-180-18-set-2020.pdf>>. Acesso em: abr/2022.

KHAN, Zesmin; THOUNAOJAM, Thorny Chanu; UPADHYAYA, Hrishikesh. Arsenic stress in Rice (*Oryza sativa*) and its amelioration approaches. **Plant Stress**, v. 4, 2022.

MA, Bo; LIU, Lijuan; ZHAO, Yazhou; ZHANG, Chengliang; HU, Zenghui; LENG, Pingsheng. Evaluation of the environmental and plant growth effectiveness of a new substrate consisting of municipal sludge and fly ash. **Waste Management**, v. 99, p. 163-171, 2019.

MENDES, Luís A; AVELLAN, Astrid; CRUZ, Nuno C.; PALITO, Cátia; ROMKENS, Paul F. A. M.; AMORIM, Mónica J. B.; TARELHO, Luís A. C.; RODRIGUES, Sónia M. Biomass ash formulations as sustainable improvers for mining soil health recovery: Linking soil properties and ecotoxicity. **Environmental Pollution**, v. 291, 2021.

NASCIMENTO, Paulo César do; LANI, João Luis; MENDONÇA, Eduardo de Sá; ZOFFOLI, Hugo José de Oliveira; PEIXOTO, Henrique Theodoro Martins. Teores e características da matéria orgânica de solos hidromórficos do espírito santo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 34, p. 339-348, 2010.

NUNES, Ramom Rachide; PIGATIN, Lívia Botacini Favoretto; OLIVEIRA, Ticiane Silva; BONTEMPI, Rhaissa Mecca; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. Vermicomposted tannery wastes in the organic cultivation of sweet pepper: growth, nutritive value and production. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 7, n. 4, p. 313-324, 2018.

ONDRASEK, Gabrijel; ZOVKO , Monika; KRANJCEC, Filip; SAVIC, Radovan; ROMIC, Davor; RENGEL, Zed. Wood biomass fly ash ameliorates acidic, low-nutrient hydromorphic soil & reduces metal accumulation in maize. **Journal of Cleaner Production**, v. 283, 2021.

PARANHOS, Juçara Terezinha; MARCHEZAN, Enio; DUTRA, Luiz Marcelo Costa. Acúmulo de massa seca em três cultivares de arroz irrigado com diferentes arquiteturas de plantas. **Ciência Rural**, v. 25, p. 55-60, 1995.

PRATIBHA; SAHA, S.; HARIPRASAD, P. Development and Evaluation of Deoiled Seed Cake and Paddy Straw Amended Potting Media for the Cultivation of Tomato and Cucumber. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 7, p. 3703-3715, 2021.

RAIJ, BERNARDO VAN. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. 2.Ed. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato, 1983.

RANJBAR, Navid; KUENZEL, Carsten. Cenospheres: A review. **Fuel**, v. 207, p. 1- 12, 2017.

R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing; Version 4.1.2; R Foundation for Statistical Computing: Vienna, Austria, 2015.

REICHERT, José Miguel; MORALES, Cedinara Arruda Santana; LIMA, Edberto Moura; BASTOS, Franciele de; SAMPIETRO, Jean Alberto; ARAÚJO, Elias Frank de; SRINIVASAN, Raghavan. Best tillage practices for early-growth of clonal eucalyptus in soils with distinct granulometry, drainage and profile depth. **Soil & Tillage Research**, v. 212, 2021.

SEMHI, Khadija; CLAUER, Norbert; CHAUDHURI, Sam. Changing elemental uptake of radish seedlings grown in Cd and Pb polluted smectite substrates. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 171-177, 2014.

SENGIK, Erico S. Os macronutrientes e os micronutrientes das plantas. Disponível em: <<http://www.nupel.uem.br/nutrientes-2003.pdf>>. Acesso em: abr/2022.

SHI, Renyong; LI, Jiuyu; JIANG, Jun; MEHMOOD, Khalid; LIU, Yuan; XU, Renkou; QUIAN, Wei. Characteristics of biomass ashes from different materials and their ameliorative effects on acid soils. **Journal of Environmental Sciences**, v. 55, p. 294-302, 2017.

SILVA, Mariana Teixeira da; MARTINAZZO, Rosane; SILVA, Sérgio Delmar A.; BAMBERG, Adilson Luís; STUMPF, Lizete; FERMINO, Maria Helena; KOHLER, Thais W.; MATOSO, Ester S.; VALGAS, Ricardo Alexandre. Innovative substrates for sugarcane seedling production: Sewage sludges and rice husk ash in a waste-to-product strategy. **Industrial Crops & Products**, n. 157, p. 10, 2020.

SOARES, Alexandra de Paiva; WEBER, Oscarlina Lúcia dos Santos; VIEIRA, Cristiane Ramos. Eficiência de aquisição de nutrientes do capim-tifton 85 adubado com dejetos líquidos de suínos. In: TULLIO, Leonardo (org.). **Características dos Solos e sua Interação com as Plantas**. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019. p. 43-46. Disponível em: <<https://www.atenaeditora.com.br/wp-content/uploads/2019/03/E-book->

Caracter% C3% ADsticas-dos-Solos-e-sua-Intera% C3% A7% C3% A3o-com-as-Plantas.pdf.>
Acesso em: mai/2022.

SUGUIO, Kenitiro. **Rochas sedimentares: propriedades, gênese e importância econômica.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1980.

TEIXEIRA, Paulo César; DONAGEMMA, Guilherme Kangussu; FONTANA, Ademir, TEIXEIRA, Wenceslau Geraldes. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** Brasília: Embrapa, 2017.

TEIXEIRA, Silvio Rainho; SOUZA, Agda Eunice de; SANTOS, Gleyson Tadeu de Almeida; PENÃ, Angel Fidel Vilche. Sugarcane Bagasse Ash as a Potential Quartz Replacement in Red Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 1883-1887, 2008.

UGARTE, José Fernandes de Oliveira; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves. Vermiculita. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações.** 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 865-887.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A biomassa como matéria-prima para a produção de vapor e energia é uma alternativa renovável que pode reduzir o uso de combustíveis fósseis e o impacto da sua utilização no meio ambiente, além de garantir uma segurança energética e a competitividade econômica na geração de energia. Os resíduos das produções florestais e agrícolas são fontes alternativas para essa geração, uma vez que possuem características favoráveis para essa aplicação.

O processo de queima da biomassa e sua eficiência devem ser acompanhados, uma vez que, das caldeiras que foram analisadas no trabalho, algumas ainda apresentavam material disponível para queima, ou seja, sua combustão incompleta e, dessa forma, o não aproveitamento energético dos biocombustíveis, gerando maiores volumes de cinzas para serem descartadas. A utilização de aditivos pode minimizar os efeitos da deposição das cinzas das biomassas nas caldeiras, no entanto, para isso, é preciso o conhecimento de sua composição, e assim, determinar o melhor produto a ser utilizado.

Pesquisas de forma recorrente buscam a diversificação de aplicações, de forma que a destinação das cinzas em aterros sanitários seja cada vez menos frequente. A composição química e atributos físicos realçam o potencial deste material no setor agrário, como melhorador de substrato.

Assim como a demanda por energia, o consumo de alimentos também deverá aumentar nos próximos anos e, junto com ele, a utilização dos fertilizantes para garantir sua produção.

As cinzas apresentaram melhora na absorção dos macronutrientes além do maior tamanho das plântulas. Isso pode ser um indicativo para a utilização das cinzas como melhorador do solo e assim, além de dar um destino para esse resíduo pode auxiliar no desenvolvimento de novos produtos para assegurar uma pequena parte da produção agrícola.

Com os resultados obtidos para a otimização do combustível renovável, é possível reduzir a demanda de fontes fósseis para geração de energia, mantendo a qualidade de queima. E ainda, utilizar as cinzas geradas nesta queima, como melhorador do substrato na produção de mudas, esses processos aproximam-se ao conceito de bioeconomia circular, ou seja, reduz-se o uso de fontes não renováveis e reutilizam-se os resíduos.