

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LUIZ HENRIQUE ZIM ALEXANDRE

**COMBUSTÍVEL ECOLÓGICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSA E
REJEITOS DE CARVÃO MINERAL**

CRICIÚMA

2016

LUIZ HENRIQUE ZIM ALEXANDRE

**COMBUSTÍVEL ECOLÓGICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSA E
REJEITOS DE CARVÃO MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado para obtenção do grau de Engenheiro Químico no curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientadora: Prof.^a MSc. Nadja Zim Alexandre

CRICIÚMA

2016

LUIZ HENRIQUE ZIM ALEXANDRE

**COMBUSTÍVEL ECOLÓGICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSA E
REJEITOS DE CARVÃO MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Engenheiro Químico no Curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em valorização de resíduos.

Criciúma, 1 de dezembro de 2016

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Nadja Zim Alexandre - Mestre - (UNESC) - Orientadora

Prof. Adriano Michael Bernardin -Doutor - (UNESC)

Prof. Michael Peterson - Doutor - (UNESC)

Aos meus pais, que não mediram esforços para me proporcionar boas condições de estudo e educação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz Rodeval Alexandre e Nadja Zim Alexandre, por todo amor e educação que me deram, tanto de forma pessoal, quanto profissional, que não mediram esforços para me proporcionar bons momentos e oportunidades.

Aos meus irmãos Luiz Antônio e Maria Catarina, pelo apoio durante a confecção deste trabalho.

À equipe EPOSS e C2C pelo companheirismo e auxílio durante os anos de trabalho conjunto. Muito obrigado por tudo, Letícia Matos, Camila Tachinski e Eduardo B. Serafim.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense e seus educadores, que contribuíram para minha formação ética-profissional.

À Carbonífera Metropolitana, em especial Eng. Luiz Antônio e Eng. André T. Escobar por disponibilizar os rejeitos utilizados neste trabalho e oferecer o espaço físico do laboratório para realização de análises, desta forma, meus agradecimentos se estendem às técnicas de laboratório Letícia Chini e Júlia Rizzati.

Ao CIENTEC, em especial ao engenheiro Guilherme Souza, por permitir os ensaios no leito de bancada e pela ótima recepção, e também aos engenheiros Guilherme Priebe e Eduardo. Muito obrigado pela oportunidade.

À Eirich, em especial ao Carlos Silveira, pelo treinamento e por transmitir os conhecimentos nas operações de granulação.

Ao programa Sinapse da Inovação, juntamente à FAPESC pelo prêmio de inovação que permitiu a realização deste estudo.

Aos meus amigos, Ana Carolina Feltrin, Thamiris Uggioni, Luiz Fernando Barcelos e Janaína Tasca, que me acompanharam durante toda trajetória acadêmica, proporcionando momentos de diversão, companheirismo e estudo.

Aos demais colegas pelos quais tive um carinho muito grande durante a graduação: Elizandra, Cristian, Eduardo, Marcelo, Juliane, Carolina Milcharek, Karoline Benedet e às Renatas.

“Não está na natureza das coisas que o homem realize um descobrimento súbito e inesperado; a ciência avança passo a passo e cada homem depende do trabalho de seus precursores.”

Ernest Rutherford

RESUMO

Estudo da elaboração de um combustível ecológico que utiliza como matérias primas resíduos de biomassa e rejeitos do beneficiamento do carvão mineral com introdução de um agente de captura de SO_2 na formulação passível de competição com o carvão mineral CE4500. A biomassa utilizada foi a serragem (pó de serra) e os rejeitos foram obtidos do tratamento de efluentes da Carbonífera Metropolitana. Caracterizou-se as matérias primas para formulação, onde a quantidade de biomassa e rejeitos de carvão permaneceram fixas em todas as formulações, variando apenas a quantidade de calcário utilizada. A obtenção do combustível ecológico se deu através da operação unitária de granulação, resultando em grãos com PCS (kcal/kg) de 5022; 4979; 4813 e 4708 para as formulações branco, 1M, 2M e 3M respectivamente, assemelhando-se ao carvão de referência, que apresentou PCS de 4636. Notou-se influência do calcário no poder calorífico das formulações, evidenciada pela endotermia de calcinação. Ensaio de comportamento fluidodinâmicos foram realizados em leito de bancada para obtenção de parâmetros de fluidização das formulações e do carvão de referência. A mistura no leito se deu em uma proporção volumétrica de aproximadamente 13% e 24% tanto para os combustíveis quanto para o carvão, apresentando performances semelhantes de fluidização, indicando que quem comanda a movimentação no leito é o próprio leito de inertes. Também foram realizados ensaios de leito homogêneo para os inertes, carvão de referência, formulação branco e formulação 2M com comparativos em massa e volume. Para estes ensaios a u_{mf} foi previamente obtida por cálculos teóricos e através do método gráfico experimental de perda de carga em função da velocidade do gás ascendente onde os modelos teóricos demonstraram-se eficientes para previsão da velocidade mínima de fluidização real para um leito homogêneo. Para os leitos de mistura, a u_{mf} foi obtida experimentalmente através de método gráfico. A técnica de TGA/FTIR foi utilizada para análise da perda de massa do combustível submetido ao aumento de temperatura e análise qualitativa das emissões de compostos durante o processo. A análise TGA demonstrou maior perda nos grãos de combustível ecológico, evidenciada principalmente pelo teor de matérias voláteis presentes no mesmo, a maior perda de massa por desvolatilização foi de 35,8% na formulação 1M. Os espectros de infravermelho indicaram, na faixa da banda de SO_2 reduções significativas para as formulações que incluem agente dessulfurante em todas as faixas de temperatura quando comparadas ao carvão mineral de referência e formulação branco.

Palavras-chave: valoração de resíduos, granulação, dessulfuração, propriedades fluidodinâmicas, TGA/FTIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparativo do uso de fontes renováveis de energia.	14
Figura 2 - Sequência de queima do carvão.....	18
Figura 3 - Principais fontes de biomassa	22
Figura 4 - Evolução da oferta de bioeletricidade, em TWh, e evolução da participação total da bioeletricidade na geração total de 1970 a 2014.....	23
Figura 5 - Etapas de queima da biomassa.....	25
Figura 6 - Perda de carga em função da velocidade do ar ascendente	27
Figura 7 - Diferentes regimes de fluidização em função do acréscimo da velocidade do gás.	29
Figura 8 - Mecanismos de granulação	37
Figura 9 - Interação entre pontes líquidas de esferas semelhantes	40
Figura 10 - Estágios da granulação via úmida.	41
Figura 11 - Diagrama esquemático do processo de beneficiamento do carvão mineral.	48
Figura 12 - Fluxograma de produção do combustível, com detalhe do granulador utilizado na produção em escala laboratorial.	50
Figura 13 - Prato peletizador utilizado na elaboração do combustível	51
Figura 14 - Equipamentos utilizados durante a granulação dos combustíveis, onde: a) analisador de umidade; b) medidor de resistência	52
Figura 15 - Estrutura do equipamento de fluidização a frio.	54
Figura 16 - Mistura parcial volumétrica 24% de grão em inertes no equipamento de teste.	56
Figura 17 - Comparativo da análise imediata dos combustíveis formulados e carvão de referência.	67
Figura 18 - Curva de fluidização para leito homogêneo de combustíveis em proporção volumétrica.....	69
Figura 19 – Curva de fluidização para leito homogêneo em proporção mássica.	70
Figura 20 - Queda de pressão em função da velocidade superficial do gás para leito de 13% v/v.....	72
Figura 21 - Queda de pressão em função da velocidade superficial do gás para leito de 24% v/v.....	73
Figura 22 - Perda de carga do distribuidor em função da velocidade do gás.....	75
Figura 23 - Análise das bandas de SO ₂ para faixa de temperatura de 100-200°C. ..	76
Figura 24 - Análise das bandas de SO ₂ para faixa de temperatura de 300-400°C. ..	77
Figura 25 - Análise das bandas de SO ₂ para faixa de temperatura de 500-600°C ...	78
Figura 26 - Análise das bandas de SO ₂ para faixa de temperatura de 750-850°C ...	78

Figura 27 - Análise TG para formulação Branco	81
Figura 28 - Análises TG para formulações 1M (A), 2M (B) e 3M (C).....	82
Figura 29 - Análise TG para o carvão de referência.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação das formulações em função da razão Ca/S.....	57
Tabela 2 – Características dos componentes do combustível e do carvão de referência.	59
Tabela 3 - Massa de água acrescentada (mL) e umidade medida (%) em cada formulação.....	60
Tabela 4 – Resultados do ensaio granulométrico do combustível proposto considerando as diferentes relações Ca/S e do branco.	61
Tabela 5 – Características do combustível proposto considerando as diferentes relações Ca/S, do branco e do carvão de referência	66
Tabela 6 – Velocidade de fluidização para carvão de referência, branco e formulação 2M.	71
Tabela 7 – Perdas de massa referentes às etapas de aquecimento.....	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Modelos propostos para cálculo de Reynolds mínimo de fluidização.	31
Quadro 2 - Valores de esfericidade para alguns materiais.....	33
Quadro 3 – Normas técnicas utilizadas como referência para a caracterização do carvão de referência, dos componentes da formulação e do combustível proposto.	49
Quadro 4 - Planejamento dos testes fluidodinâmicos em unidade piloto de leito frio.	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
B.E.T	Brunauer, Emmett, Teller Method
CIENTEC	Fundação da Ciência e Tecnologia
CZ	Teor de Cinzas
DAM	Drenagem Ácida de Mina
FLF	Fornalha de Leito Fluidizado
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
MV	Matéria Volátil
PCS	Poder Calorífico Superior
Re_{mf}	Reynolds Mínimo de Fluidização
TGA	Análise Termogravimétrica
U_{mf}	Velocidade Mínima de Fluidização
1M	Formulação com Ca/S = 0,5
2M	Formulação com Ca/S = 1
3M	Formulação com Ca/S = 1,5

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivos	12
1.1.1 Objetivo Principal	12
1.1.2 Objetivos Específicos	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 A MATRIZ ENERGÉTICA	13
2.1 USO DO CARVÃO MINERAL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA.....	14
2.1.1 Aspectos ambientais do uso de carvão mineral	15
2.1.2 Desafios e gestão do carvão	19
2.2 USO DA BIOMASSA NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA	21
2.2.1 Uso da biomassa e seus aspectos ambientais	23
2.3 TECNOLOGIA DE QUEIMA EM LEITO FLUIDIZADO	26
2.3.1 Fornalhas de leito fluidizado	33
2.3.2 Tecnologias de queima conjunta de biomassa e carvão	34
2.3.3 Equipamentos de granulação	41
2.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO DAS EMISSÕES DE ENXOFRE	42
2.4.1 Dessulfuração	43
3 METODOLOGIA	47
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS E DO COMBUSTÍVEL PROPOSTO	47
3.2 ELABORAÇÃO DO COMBUSTÍVEL PROPOSTO	49
3.3 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS DO COMBUSTÍVEL	52
3.3.1 Ensaio de fluidização dos inertes	55
3.3.2 Ensaio com leito homogêneo de combustível	55
3.3.3 Ensaio de fluidização com leito de inertes e combustível	55
3.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DESSULFURANTES DO COMBUSTÍVEL	56
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS	59
4.1 PRODUÇÃO DO COMBUSTÍVEL ECOLÓGICO	59
4.1.1 Granulação	60
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMBUSTÍVEL PROPOSTO	66
4.3 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS DO COMBUSTÍVEL	68
4.3.1 Perda de carga do leito formado pelos combustíveis propostos	68
4.3.3 Perda de carga do distribuidor / placa	74

4.4 PROPRIEDADES DESSULFURANTES DO COMBUSTÍVEL	75
5 CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

A atividade de mineração do carvão é uma importante atividade econômica na região sul do estado de Santa Catarina. O carvão mineral é o principal combustível das termelétricas em operação no sul do País. Esta atividade é questionada há algum tempo em função do passivo ambiental gerado pelas práticas adotadas no passado e que acumularam aproximadamente 6.000 hectares de terra improdutiva distribuídas nas três bacias hidrográficas da Região Carbonífera.

A matriz de aspectos e impactos ambientais da mineração do carvão revela que uma das principais fontes de poluição foi a deposição inadequada dos rejeitos carbonosos gerados na etapa de beneficiamento deste minério. O processo poluidor ocorre devido à oxidação do enxofre e a consequente lixiviação dos metais presentes no rejeito, especialmente na fração contendo pirita.

A mitigação dos impactos ambientais decorrentes deste processo poluidor está diretamente relacionada com a redução da sua geração no processo de mineração, conjugados com as técnicas de deposição de forma a evitar o contato do material sulfetado com o oxigênio. Esta prática minimiza, mas não soluciona por completo o problema, uma vez que se trata de um confinamento que depende de uma manutenção contínua sem a qual o problema retorna.

Além disso, a queima do carvão mineral constitui-se como uma importante fonte de poluição atmosférica, representada pelos gases de efeito estufa, o monóxido de carbono e os gases de enxofre, principais responsáveis pela chuva ácida.

De um modo geral, além dos rejeitos de carvão, as atividades agroindustriais e domésticas geram resíduos de toda natureza, constituindo-se em fontes potenciais de poluição se descartados de forma inadequada.

Uma das formas de minimizar os impactos associados aos rejeitos de carvão e também dos resíduos de biomassa é o reaproveitamento dos mesmos para fins energéticos, agregando valor suficiente para tornar a solução sustentável sob o ponto de vista técnico, econômico e ambiental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Principal

Elaborar um combustível com propriedades dessulfurantes a partir de resíduos de carvão mineral e de biomassa para queima em fornalhas de leito fluidizado.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os resíduos e combustível proposto
- Elaborar o combustível ecológico
- Analisar as propriedades fluidodinâmicas do combustível
- Avaliar as propriedades dessulfurantes do combustível

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A MATRIZ ENERGÉTICA

Aproximadamente 85% das fontes comerciais de energia usadas no mundo são oriundas de combustíveis fósseis: carvão, petróleo e gás natural. As reservas destes combustíveis, com exceção do carvão, seguindo as taxas de utilização atuais, podem não durar mais do que o tempo de vida das pessoas existentes hoje (HINRICHS, KLEINBACH E REIS, 2010).

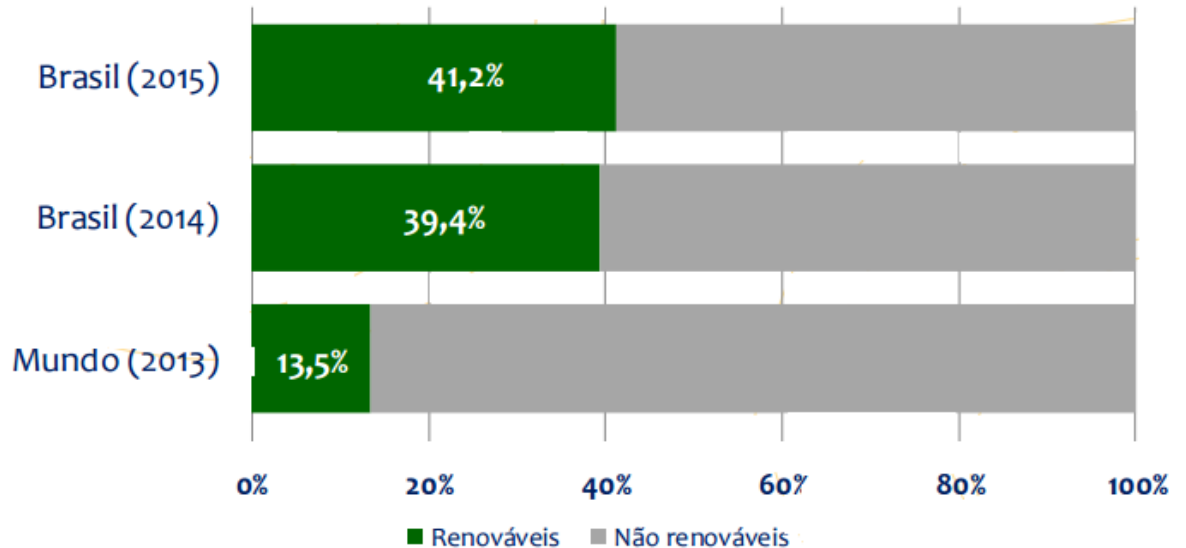
A principal alternativa aos combustíveis fósseis e nuclear é o aproveitamento das fontes renováveis de energia, estas, derivam direta ou indiretamente da luz solar, com exceção da energia geotérmica. Os crescentes encargos ambientais associados a esses combustíveis geram interesse acentuado em uma série de tecnologias de energia renovável. Segundo Spiro e Stigliani (2009), as principais fontes renováveis de energia são:

- Energia Eólica;
- Energia Geotermal;
- Energia da Biomassa;
- Energia Hidrelétrica; e
- Energia Solar.

Conforme dados do relatório de síntese do Balanço Energético Nacional de 2015: Ano base 2014, a participação de renováveis na matriz energética brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com pequeno crescimento em relação ao ano anterior devido a fatos, como à queda da oferta interna de petróleo e derivados. Hoje, o Brasil conta com 41,2% da sua matriz energética proveniente de fontes renováveis, margem esta, que já foi mais elevada, como por exemplo em 2011, onde este valor correspondia a 44%. (BRASIL, 2016).

Porém, em âmbito mundial, a utilização de fontes renováveis de energia ainda é relativamente pequena, correspondendo a uma fatia de 13,5%, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 - Comparativo do uso de fontes renováveis de energia.



Fonte: Tolmasquim (2016)

2.1 USO DO CARVÃO MINERAL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

O carvão é o combustível mais abundante da América e do Mundo. Tanto que os Estados Unidos já foram chamados de “a Arábia Saudita do carvão” (HINRICHS, KLEINBACH E REIS, 2010).

A atividade carbonífera no Brasil concentra-se na região Sul, onde torna-se inevitavelmente uma peça importante na economia dos estados de Santa Catarina, Rio Grande do Sul e, em menor importância, no Paraná. Estes estados produziram, respectivamente, 6.507.617; 6.259.740 e 340.000 toneladas de carvão bruto no ano de 2015 (SIECESC, 2016).

O carvão mineral é responsável por uma parcela de 5,9% da matriz energética do Brasil, englobados na fatia de 58,8% proveniente de fontes não renováveis (BRASIL, 2016).

2.1.1 Aspectos ambientais do uso de carvão mineral

A atividade de mineração de carvão gera uma expressiva quantidade de rejeitos, devido principalmente à exploração de carvão de baixa qualidade, de difícil utilização, conseqüente das impurezas contidas nas rochas (CHERIAF et. al. 2002).

O carvão mineral brasileiro contém alto teor de impurezas, principalmente pirita e minerais da rocha sedimentar que não tem interesse sob o ponto de vista energético. A fim de atender aos parâmetros de operação das usinas termoeletricas a carvão em operação no País, torna-se necessária a utilização de métodos de concentração, também conhecidos como beneficiamento, onde separa-se o mineral de interesse do que se considera impureza. (AMARAL FILHO, 2014).

Segundo Hulse e Ronê (2016), o beneficiamento do carvão se refere ao tratamento dado ao carvão bruto (ROM), a fim de assegurar a qualidade do mesmo e aumentar sua potencialidade para o uso de acordo com a tecnologia de queima atualmente implantadas nas térmicas.

Conforme Amaral Filho (2014) o complexo termoeletrico localizado em Capivari de Baixo (SC) aceita produtos com até 43% de cinzas e 2,3% de enxofre para geração de energia. Estes autores afirmam que 60 a 70% do carvão bruto, também chamado de "run-of-mine" (ROM) em Santa Catarina, é disposto em depósitos como rejeito. Assim, estima-se que existam mais de 300 milhões de toneladas de rejeitos de carvão na região sul do país.

Estes materiais grosseiros, quando dispostos sem os devidos controles, tendem a entrar em combustão espontânea, emitindo gases e particulados, comprometendo as condições de saúde e ambiental do entorno. Tais materiais podem igualmente originar águas ácidas provenientes da oxidação da pirita contida nos resíduos, demandando tratamento preventivo para evitar contaminação do lençol freático e águas superficiais da região (CHERIAF et. al. 2002).

2.1.1.1 Drenagem ácida

A drenagem ácida de mina (DAM) é um dos mais sérios problemas ambientais causados pela mineração, relacionando-se principalmente as atividades de mineração de carvão (KONTOPOULOS, 1998 APUD DA RUBIO, OLIVEIRA E

SILVA, 2010). É sem dúvida, o mais preocupante problema ambiental que assola a Região Carbonífera Catarinense, devido à contaminação da água e do solo (LOPES, SANTOS E GALATTO, 2009).

A drenagem ácida de minas é um efluente rico em metais provenientes de reações químicas condicionadas pela exposição do rejeito do carvão, mais especificamente a pirita, às intempéries do meio ambiente. Provoca graves impactos ambientais, pois mesmo após o encerramento das atividades de extração, a fonte geradora pode não cessar durante dezenas de anos ou séculos, nas minas a céu aberto, nas minas subterrâneas e principalmente, nos depósitos de rejeitos, segundo o World Coal Institute (2005) apud Amaral Filho (2014).

Este resíduo líquido resulta da oxidação natural de minerais sulfetados, quando expostos à ação combinada da água e oxigênio, onde as reações podem ser catalisadas por microrganismos, mais especificamente, bactérias do gênero *Thiobacillus* e *Leptospirillum* e quando não controlados, estes resíduos podem atingir mananciais de água adjacentes, causando mudanças drásticas no ecossistema aquático, tornando-se uma fonte difusa de poluição (RUBIO, OLIVEIRA E SILVA, 2010).

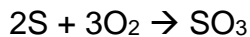
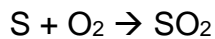
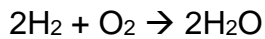
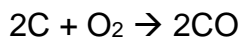
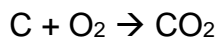
Segundo Lopes, Santos e Galatto (2009) por muito tempo, a atividade de extração e beneficiamento do carvão foi realizada de maneira predatória, o que acarretou os principais problemas ambientais que afetam a chamada da Bacia Carbonífera Catarinense. O desenvolvimento da drenagem ácida, ou melhor, da cinética das reações geoquímicas é governado por diversos fatores químicos, físicos e biológicos.

O carvão mineral catarinense contém altos teores de enxofre, já que as reservas locais possuem associadas às suas camadas, quantidade considerável de sulfeto pirita (FeS_2) potencializando assim, a geração de drenagem ácida (AMARAL FILHO, 2014).

Contudo, a indústria do carvão é fundamental para a segurança energética do país, principalmente em períodos de escassez de chuvas, em uma perspectiva de longo prazo. O seu valor reside no seu poder calorífico, quanto menor o teor de cinzas e água, maior será o poder calorífico (AMARAL FILHO, 2014).

2.1.1.2 Queima do carvão

Segundo Bews, Hayhurst e Taylor (2001, apud SAMANIEGO, 2011) a combustão do carvão depende de vários parâmetros, entre estes são citados: a temperatura dos gases e vapores reagentes; a umidade; o teor de voláteis; a geometria da câmara de combustão; a estrutura heterogênea do carvão; o tamanho e a porosidade da partícula; e a velocidade relativa gás-sólido. O mecanismo da queima do carvão tem como principais reações químicas usualmente consideradas:



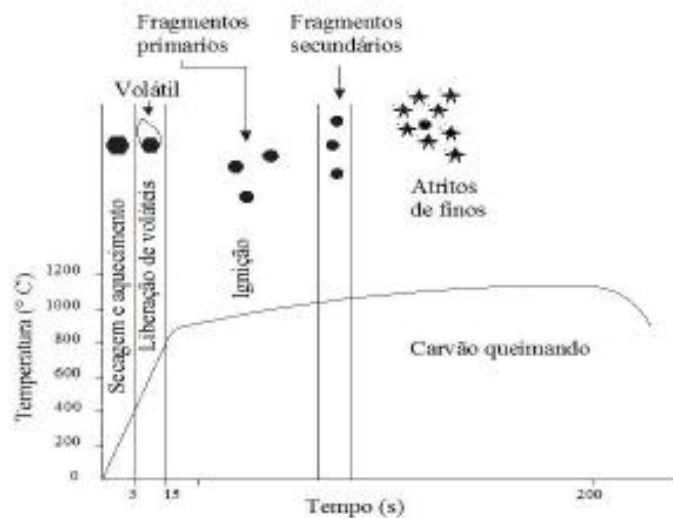
Estas reações são denominadas reações de oxi-redução, e os produtos são exemplos de gases de exaustão. No caso da combustão do carvão, além dos gases, a geração de inertes (cinzas) e vapores de alcatrão também são encontrados nas correntes (SAMANIEGO, 2011).

Segundo Moran e Shapiro (2002, apud FRANCISCO, 2012) quando uma reação química acontece, há uma quebra das moléculas dos reagentes e os átomos e elétrons resultantes rearranjam-se formando os produtos com uma energia associada a essa transformação. Na combustão, durante a etapa de oxidação dos elementos do combustível resulta em uma liberação de energia à medida que os produtos de combustão são formados. Os elementos que estão usualmente relacionados com esta oxidação são o carbono, o hidrogênio e o enxofre. Embora o enxofre não contribua significativamente com a geração de energia, ele representa um grave problema para o processo de combustão, caso emitido de forma demasiada nas emissões atmosféricas em forma de SO_2 .

“[...] todo o carbono presente no combustível é queimado formando dióxido de carbono, todo o hidrogênio é queimado formando água, todo o enxofre é queimado formando dióxido de enxofre e todos os demais elementos combustíveis forem totalmente oxidados, sendo a quantidade de calor liberada em cada reação denominada entalpia de combustão. [...] é dito incompleto quando estas condições não forem satisfeitas ou quando nos produtos resultantes aparecem substâncias combustíveis, por exemplo, carbono nas cinzas [...]” (Francisco, 2012, p.49)

Ao serem injetadas no leito, as partículas de carvão trocam calor com o sistema por mecanismos de convecção e radiação até a superfície atingir o ponto de saturação da água, onde então ocorre o processo de secagem na massa. Continuando o aquecimento, em determinada temperatura ocorre a decomposição térmica, denominada pirólise ou desvolatilização (SCOTT, DAVIDSON, DENNIS e HAYHURST, 2007 apud SAMANIEGO 2011). A Figura 2 dispõe da sequência de queima do carvão, relacionando temperatura e tempo.

Figura 2 - Sequência de queima do carvão.



Fonte: Karpanen (2000) adaptada por Samaniego (2011)

A queima de combustíveis fósseis apresenta como problema comum a emissão de óxidos de enxofre e nitrogênio, comprometendo a qualidade do ar. Estes compostos são os principais responsáveis pelos indícios de chuva ácida no ambiente.

Isnobe (et al., 2005 apud Teixeira e Santana, 2008) afirmam que muitos estudos confirmam que a quantidade de enxofre liberado pelas emissões do processo de combustão de carvão é maior do que a de outros combustíveis fósseis.

Pesquisas epidemiológicas indicam que as concentrações de SO₂ estão relacionadas com aumentos de morbidez e mortalidade, e ainda, a inalação pode acarretar problemas graves ao sistema respiratório para pessoas com problemas de saúde ou crianças. Além disso, é a fonte do fenômeno chuva ácida, ocasionado pela oxidação do SO₂ para SO₃ e a formação do H₂SO₄ quando reage com o vapor da água (HINRICHS, KLEINBACH E REIS, 2010).

O tempo de residência do SO₂ na atmosfera está entre um dia e duas semanas, desta forma, pode-se concluir que ele apresenta grande mobilidade, podendo atingir locais distantes das fontes emissoras (BRAGANÇA, 1996).

A reação do nitrogênio atmosférico com o oxigênio a altas temperaturas providas pela câmara de combustão forma o óxido de nitrogênio (NO_x) térmico. Nas caldeiras de leito fluidizado, a queima é mais homogênea, logo as temperaturas são mais uniformes e baixas, condições estas, que reduzem a taxa de formação de NO_x. Para caldeiras de carvão pulverizado utiliza-se principalmente queimadores de baixa emissão (Low NO_x Burners) que fazem controle da injeção de ar e combustível a fim de efetuar a queima em temperaturas mais baixas (TOMALSQUIN, 2016).

Altas concentrações podem ser fatais, e em concentrações baixas pode aumentar a suscetibilidade a infecções, passível de irritação nos pulmões podendo acarretar uma possível bronquite e pneumonia, além de ser tóxico para as plantas e ser um dos precursores da chuva ácida (FRANCISCO, 2012).

2.1.2 Desafios e gestão do carvão

Em função dos impactos ambientais que historicamente estão associados à fonte, Tomalsquin (2016) enfatiza o questionamento quanto à expansão do carvão para geração termelétrica, especialmente no momento atual de restrição de emissões e crescimento no uso de energias renováveis para processos de geração de energia.

O aumento de eficiência para tecnologias de conversão térmica do carvão mineral em energia elétrica torna-se um ponto crucial para o futuro da utilização do combustível, uma vez que a intensidade das emissões relacionadas à queima do carvão mineral é significativamente superior à de outros combustíveis, como por exemplo o gás natural.

Uma solução óbvia para se diminuir a emissão é a alteração do combustível, ou seja, misturar o combustível em uso com outro de menor teor de enxofre e que resulte na redução das emissões. A aplicação de tal estratégia pode acarretar na diminuição da eficiência energética da planta dependendo de como é feita a mistura e dos equipamentos térmicos utilizados.

Outra opção é a limpeza do combustível, uma vez que o enxofre se encontra no carvão na forma orgânica que não pode ser removida por meios físicos. Métodos de limpeza química, dessulfuração oxidativa e biolixiviação são efetivos, porém ainda não demonstram valor comercial (BRAGANÇA, 1996).

Tomalsquin (2016) ainda afirma que, a cadeia produtiva do carvão mineral tem o desafio de garantir a sustentabilidade de suas atividades, recuperando áreas degradadas consequentes da exploração do mesmo e dispendo de maneira correta os resíduos. Além disso, cita a necessidade de adequação à legislação e implantação do sistema de abatimento de emissões nas empresas. Outra tendência é a melhoria da qualidade (teor de cinzas e enxofre, por exemplo) do carvão a partir de etapas do beneficiamento.

Cheriat et. al (2002), alertam para a necessidade de pesquisas voltadas para o potencial de uso dos resíduos do beneficiamento de carvão. Estes materiais apresentam elevado teor de minerais e alto percentual de umidade relativa, além de maior teor de enxofre quando comparados ao carvão beneficiado. Devido a estas características, os autores apontam quatro principais rotas de valorização do rejeito: a) uso como material de aterro incorporado a outros componentes; b) utilização como aditivo na produção de concreto e de artefatos de concreto; c) uso como combustível para as caldeiras de leito fluidizado para produzir energia ou calor e; d) uso na agricultura uma vez que é rico em nutrientes e elementos essenciais como zinco, por exemplo.

Os benefícios do aproveitamento parcial ou integral dos resíduos do carvão, segundo Amaral Filho (2014), são vários. Pode-se citar, dentre eles, o aumento na eficiência energética do setor, aproveitamento econômico de materiais, redução do volume de rejeitos de carvão dispostos em aterros, melhoria da qualidade ambiental dos recursos hídricos, uma vez que diminui a potencialização da DAM, reduzindo também, o seu custo de tratamento, com conservação de recursos naturais no setor carbonífero. Todavia, o autor reforça que estas ações exigirão investimentos em processos, inclusive uma mudança na concepção dos modelos de exploração mineral consolidados há anos.

2.2 USO DA BIOMASSA NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

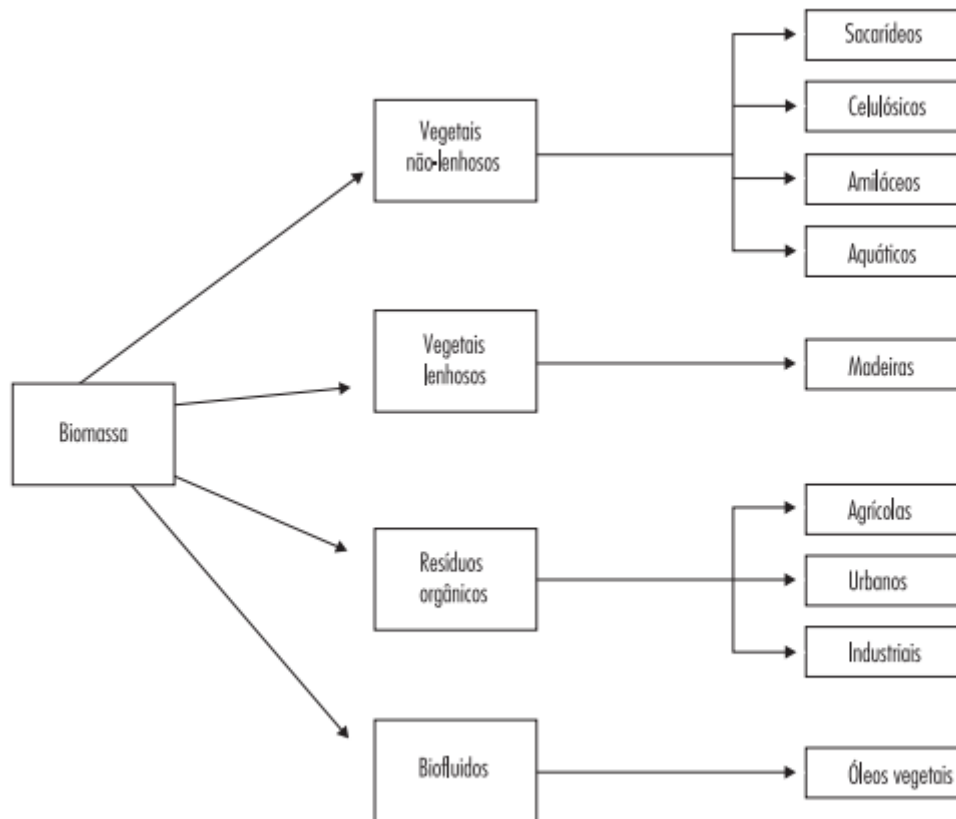
A biomassa é a matéria vegetal produzida pelo sol por meio da fotossíntese e pode ser queimada no estado sólido ou convertida para outros estados. Ambientalmente, as desvantagens do uso da biomassa estão relacionadas aos conflitos da utilização do solo para agricultura, bem como a erosão causada pela constante colheita e plantio do material, e caso descartadas inadequadamente, poluem solo e águas, destruindo habitats. Devido ao teor de umidade, apresenta uma menor eficiência em termos de energia útil, mas, estas desvantagens estão muito relacionadas ao tipo de biomassa a ser utilizada. (BRAGA et al., 2002).

As principais biomassas utilizadas no Brasil em 2015 são aquelas provenientes do setor açucareiro e de reflorestamento (lenha e carvão vegetal), que correspondem respectivamente a uma fatia de 16,9% e 8,2% dos 41,2% que representam a utilização de fontes renováveis para obtenção de energia no país (BRASIL, 2016)

Segundo Hinrichs, Kleinbach e Reis (2010) a biomassa pode ser utilizada como combustível em três formas: combustíveis sólidos, como as lascas de madeira; combustíveis líquidos produzidos a partir de ação química ou biológica sobre a biomassa sólida ou conversão de açúcares vegetais em etanol ou metanol; e combustíveis gasosos através de condições de alta temperatura e pressão ou gaseificação.

A biomassa pode ser obtida de vegetais não-lenhosos, de vegetais lenhosos, no caso, madeira e seus resíduos, e também de resíduos orgânicos, nos quais se encontram os resíduos agrícolas, urbanos e industriais. Pode ser obtida também na forma líquida, como é o caso dos óleos vegetais, também conhecidos como biofluidos (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2014). A Figura 3 mostra as fontes de biomassa.

Figura 3 - Principais fontes de biomassa



Fonte: Ministério de Minas e Energia, 1982 apud Cortez, Lora e Gómez, 2014

Além do aproveitamento de resíduos, há a possibilidade de plantio de árvores e gramíneas de crescimento rápido especificamente para cultivos voltados à produção de energia. (SPIRO E STIGLIANI, 2009).

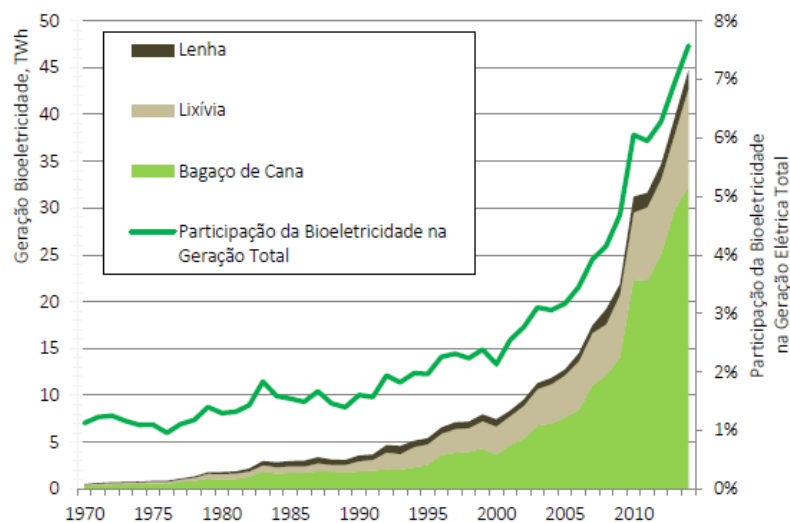
O Brasil é um grande produtor agrícola que apresenta crescimento na produção com decorrer dos anos. O setor gera resíduos vegetais que são produzidos no campo, resultantes da colheita dos produtos. Estima-se que o país não aproveita mais de 200 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais anualmente (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2014).

No Brasil, a bioeletricidade é obtida principalmente através da cogeração em segmentos industriais da usina sucroenergética. Entre 1970 e 2000, o crescimento da energia elétrica proveniente da biomassa foi bastante moderado, mas a partir de 2000, os incentivos federais que fomentaram a participação da bioeletricidade na matriz nacional, como por exemplo, o PROINFA – Programa Nacional de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica ocasionaram um crescimento no setor,

baseado na expansão do aproveitamento do bagaço da cana de açúcar. Em 2014, a bioeletricidade gerada com bagaço de cana, lixívia e lenha somou 44,7 TWh de energia, 8% da geração elétrica total. Estes números mostram o papel relevante na oferta de energia elétrica brasileira destas fontes, dominadas pela geração hidráulica, que neste mesmo ano contribuiu com 373,4 TWh. (TOLMASQUIM, 2016).

A Figura 4 mostra a evolução da oferta de bioeletricidade no Brasil no período compreendido entre 1970 e 2014.

Figura 4 - Evolução da oferta de bioeletricidade, em TWh, e evolução da participação total da bioeletricidade na geração total de 1970 a 2014.



Fonte: Tolmasquin (2016).

2.2.1 Uso da biomassa e seus aspectos ambientais

Como o carbono resultante da biomassa é continuamente convertido em CO₂ pelo mecanismo de respiração e fotossíntese, queimá-lo não contribui para o aumento do efeito estufa, salve exceções de escala de tempo (no caso árvores de lento crescimento). (SPIRO E STIGLIANI, 2009). E é um dos principais argumentos para o uso de biomassa como fonte energética. Além disso, não se pode descartar o impacto decorrente da disposição de forma inadequada destes materiais no ambiente.

Com exceção do bagaço de cana de açúcar, a biomassa residual de atividades agrícolas ainda é subutilizada. Na maioria das vezes, os resíduos são

deixados para decomposição natural, sem aproveitamento da energia neles contida, e gerando passivos ambientais importantes. Somente o setor madeireiro do Brasil produziu 13,9 bilhões de m³ de resíduos em 2011, dos quais 855 mil m³ foram exportados. (DIAS et al., 2012).

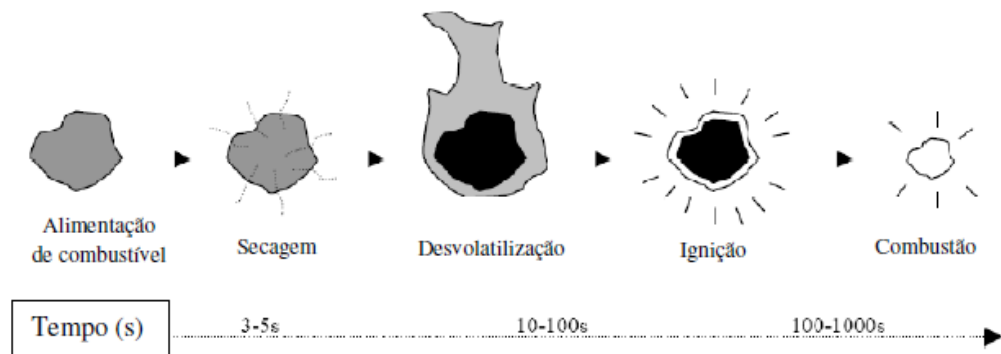
2.2.1.1 Queima de biomassa

Tecnologias que utilizam ciclos termodinâmicos possibilitam a conversão de energia química contida na biomassa para obtenção de eletricidade. As rotas tecnológicas são subdivididas em Termoquímicas (combustão, gaseificação e pirólise), Bioquímicas (biodigestão anaeróbia e fermentação) e extração. O ciclo termodinâmico mais utilizado para geração elétrica é o Rankine, que consiste em 4 etapas. Na primeira, o fluido de trabalho é bombeado para aumentar a pressão até o nível requerido. Na segunda, mantendo-se a pressão constante, o fluido é aquecido para atingir o estado de vapor saturado. Na terceira, expande-se o gás na turbina até valores menores de pressão e temperatura, por fim, o fluido passa por um condensador a vácuo ou por algum processo industrial que demande calor, e se condensa à pressão constante, sendo então novamente bombeado, reiniciando o ciclo (DIAS et al., 2012).

Para etapa de combustão, o reator de leito fluidizado é muito utilizado para biomassa, e o sucesso alcançado deve-se à larga flexibilidade que esta técnica permite, em escolha de combustíveis. Devido à boa mistura da fonte de energia no leito, é possível a utilização de combustíveis com baixo poder calorífico. Quanto às emissões, um tratamento *in situ* com agentes adsorventes são aplicáveis, viabilizando a dessulfuração na fonte. A temperatura média de operação para este tipo de processo (700-900°C) condiciona à baixa emissão de óxidos nitrogenados quando comparados a outros processos de queima, uma vez que os mesmos se formam a temperaturas mais elevadas.

Scala (1997) apud Ideias (2008) afirma que quando a biomassa é injetada no leito, a sua combustão ocorre através de um conjunto de quatro processos físico-químicos consecutivos, conforme demonstra a Figura 5.

Figura 5 - Etapas de queima da biomassa.



Fonte: Ideias (2008)

Ainda conforme Ideias (2008), as quatro etapas ocorrem na medida que o combustível é alimentado no equipamento de queima e podem ser resumidas como:

- **Secagem:** aquecimento com intuito de evaporar a água presente no combustível. Processo endotérmico e normalmente acompanhado de diminuição do tamanho de partícula.
- **Desvolatilização:** também conhecida como pirólise, tem como faixa de atuação entre 200-500°C. Nesta etapa, ocorre a remoção de compostos ricos em hidrogênio e oxigênio da matriz sólida do combustível devido à degradação térmica da biomassa. Os produtos gerados são função das condições operatórias, como por exemplo o tipo de biomassa, tamanho das partículas, densidade do leito e velocidade de aquecimento.
- **Ignição:** Ocorre a queima dos voláteis, uma parte acima do leito e outra no nível do leito. A localização da liberação de voláteis durante a combustão é de grande importância para fins de dimensionamento do equipamento térmico.
- **Combustão:** Ocorre depois da liberação de voláteis, que resulta em uma partícula carbonizada formada majoritariamente por carbono e cinzas e sua constituição difere significativamente da partícula inicial em termos de constituição química, porosidade e massa volumétrica. Ocorre queima da massa carbonosa e geração de resíduos.

2.3 TECNOLOGIA DE QUEIMA EM LEITO FLUIDIZADO

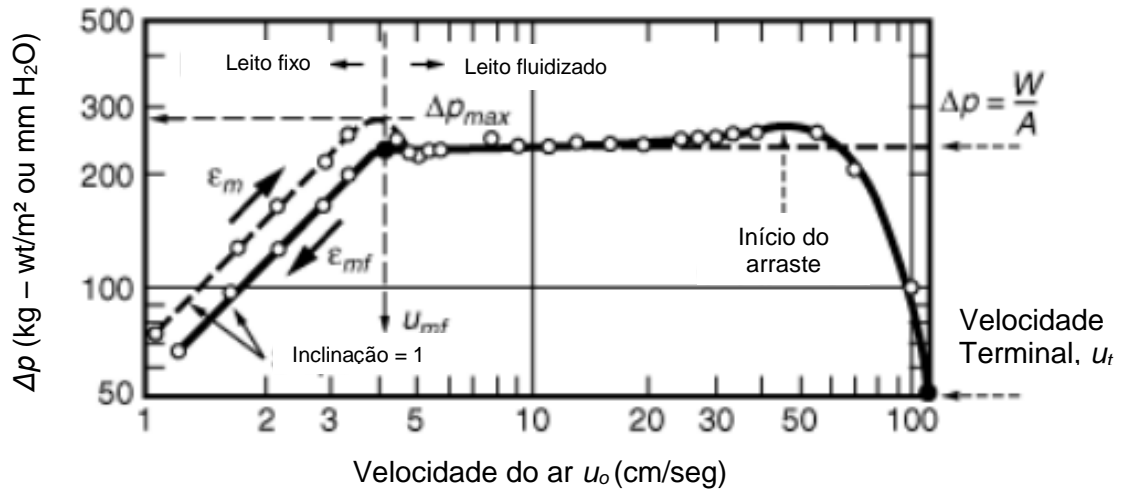
Em muitas operações industriais, uma fase fluída escoar através de uma fase sólida particulada, e em algum desses casos, a fase sólida é estacionária, como uma coluna de destilação recheada, em outros, o leito desloca-se contracorrente à corrente de gás, comum em reatores catalíticos. Porém, em alguns deles, a velocidade do fluído é suficientemente grande para que o momento transferido do fluido para as partículas sólidas equilibre a força gravitacional, e o leito se expande como se fosse uma fase fluida; podendo esta fase fluida, carregar consigo a fase sólida no transporte pneumático (FOUST, 1982).

Segundo Moraes (2011), a fluidização é o processo físico observado quando um leito composto de partículas sólidas é atravessado por um fluxo contínuo de gases ascendentes em que vazão condicionada produza um arraste que sustente o peso do particulado dentro do vaso. O leito é dito fixo quando a vazão de operação não sustenta o peso das partículas, permanecendo estável e proporcionando apenas a passagem do fluxo entre os corpos presentes.

Devido à presença de muitos canais paralelos comunicantes, que não possuem diâmetro constante, mas repetidamente expandem-se e restringem-se, curvam-se e recurvam-se nas mais diversas direções. A medida que as partículas obstruem a passagem do fluxo, uma perda de carga é associada a essa obstrução, ocasionadas principalmente pelas perdas de energia cinéticas provenientes das acelerações e desacelerações do fluxo do fluido ascendente. Além disso, as superfícies rugosas das partículas provocam as perdas usuais por arraste e por atrito peculiar (FOUST, 1982).

Quando a queda de pressão num leito compacto, devida ao escoamento ascendente do fluído iguala o peso do próprio leito, ocorre a fase de expansão, aumentando-se a porosidade de forma acentuada, e a movimentação de partículas sólidas ocorrem pela influência do fluido escoante. O leito tem muita semelhança com um líquido fervente e se diz estar fluidizado. A Figura 6 mostra a perda de carga em função da vazão do fluido, neste caso ar, ascendente.

Figura 6 - Perda de carga em função da velocidade do ar ascendente



Fonte: Kunii e Levenspiel (1977) (adaptado pelo autor).

No primeiro momento, identificado pelo comportamento linear, o leito é estável, e a queda de pressão e número de Reynolds estão relacionados pela (Equação 1):

$$\frac{(-\Delta P)}{L} g_c \frac{D_p}{\rho v_{sm}^2} \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)} = 150 \frac{(1-\epsilon)}{N_{Re}} + 1,75 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

ΔP - Queda de pressão no leito compacto

L - Profundidade do leito

D_p - Diâmetro das partículas

ρ - Densidade do fluido

v_{sm} - Velocidade superficial numa densidade que é a média entre a densidade

nas condições de entrada e a densidade nas condições de saída

ϵ - Porosidade do leito (adimensional)

N_{Re} - Número de Reynolds médio, baseado na velocidade superficial (adimensional)

Momentos antes de atingir o ponto de perda de carga máxima, o leito torna-se instável, e as partículas ajustam suas posições de forma a oferecer a menor resistência possível à passagem de fluxo do fluido ascendente. Ao alcançar o valor máximo de perda de carga a configuração das partículas é a mais aberta possível e

é denominada ponto de fluidização. O balanço de forças numa seção do leito de profundidade L, quando a queda de pressão equilibra a força gravitacional (ponto de fluidização) conforme (Equação 2):

$$\frac{(-\Delta P)g_c}{L} = (1-\epsilon)(\rho_s - \rho) * g \quad (\text{Equação 2})$$

Wen e Yu (1996) apud Silva (2011) supõem que, no ponto de mínima fluidização, os valores de queda de pressão da equação do balanço de forças, são os mesmos encontrados pela equação de Ergun, representada pela (Equação 3.

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot u}{(d_p \cdot \phi)^2} + 1,75 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{\rho_f \cdot u^2}{(d_p \cdot \phi)} \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

ϕ - Esfericidade das partículas

μ - Viscosidade do gás de alimentação

Atualmente a equação de Ergun é o modelo mais aceito para a previsão da queda de pressão em leitos fixos, amplamente utilizada pois não possui restrições quanto ao número de Reynolds, tanto para partículas uniformes quanto não uniformes. Silva (2011), estudando Wen e Yu (1996), Geldart (1986) e Oka (2004) afirmou que pode se determinar a velocidade mínima de fluidização teórica, igualando a perda de carga na mínima fluidização do balanço de forças com a perda de carga na equação de Ergun, conforme (Equação 4).

$$150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot u_{mf}}{(d_p \cdot \phi)^2} + 1,75 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{\rho_f \cdot u_{mf}^2}{(d_p \cdot \phi)} = g \cdot (1-\epsilon) \cdot (\rho_p - \rho_f) \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

u_{mf} - Velocidade de mínima fluidização

ρ_f - Densidade do fluido

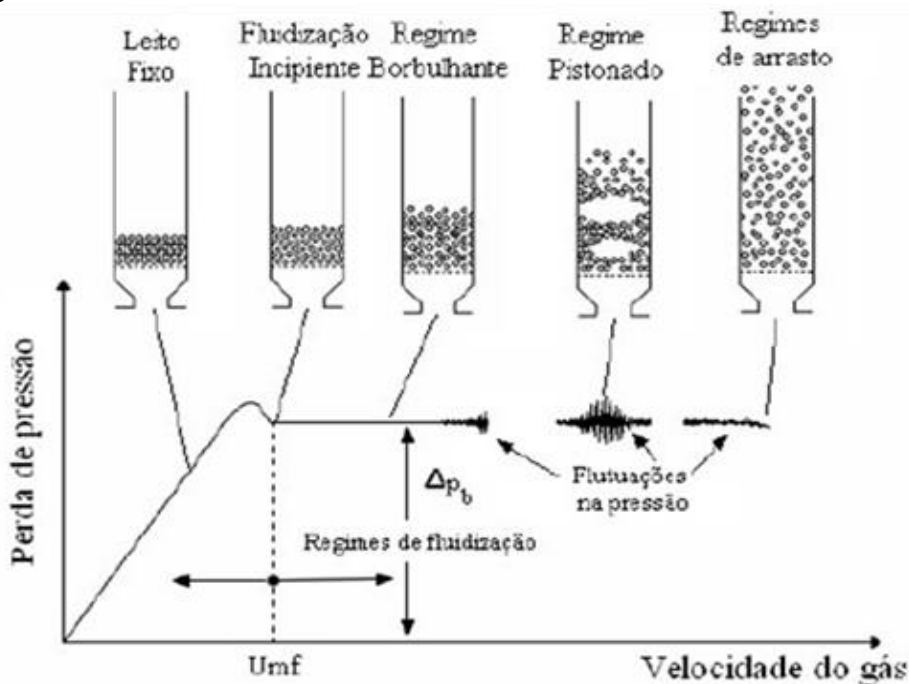
ρ_p - Densidade da partícula

g - Aceleração da gravidade

Na medida que se aumenta a velocidade do gás após o ponto de fluidização, a perda de carga tende a estabilizar e ocorre a fase de expansão do leito. Segundo Foust (1982), o leito se expande, algumas vezes, até 2,5 vezes o tamanho inicial. No projeto de um leito fluidizado, o engenheiro deve prever não apenas esta expansão, mas também prover um espaço adequado acima do leito para que haja a separação conveniente entre o sólido e o fluido.

O tamanho de partículas que podem fluidizar varia amplamente entre granulometrias menores que $1\mu\text{m}$ até 6cm , e a velocidade ascendente do gás para atingir a condição de fluidização encontra-se geralmente entre $0,15$ e $6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Esta velocidade é baseada no fluxo através do vaso vazio e é denominada velocidade superficial. (PERRY,1950). Com o aumento da velocidade do gás ascendente, tende a mudar a forma de fluidização em que o leito está submetido, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7 - Diferentes regimes de fluidização em função do acréscimo da velocidade do gás.



Fonte: Moraes (2011)

No caso da fluidização de sólidos com gás, a formação de bolhas ao longo do leito geralmente é observada. Nas regiões sem bolhas, a porosidade é praticamente igual à da condição de fluidização incipiente. A fluidização com bolhas tem diferentes denominações, porém a mais usual é “bubbling fluidization” ou fluidização

borbulhante. Segundo Moraes (2011), o que provoca o surgimento das bolhas é o excesso de ar, além do necessário para mínima fluidização. Estas, aumentam de tamanho ao longo do leito pelo fenômeno de coalescência de bolhas menores, e estouram na superfície do leito. Em reatores com leito fundo e diâmetro de vaso reduzido, um regime denominado pistonado ou slug flow pode ser observado, este regime deriva da fluidização borbulhante. Neste caso específico, as bolhas formadas alcançam o diâmetro do vaso que envolve o leito, arrastando uma quantidade apreciável de partículas em um fluxo pistonado.

Moraes (2011) ainda afirma que, com o aumento da velocidade do gás ascendente, atinge-se o regime de fluidização denominado turbulento, que surge logo após o borbulhante. Este, é caracterizado por maiores oscilações de pressão no leito e substituição nos padrões de bolhas por vazios irregulares. Na sequência, tem-se o regime de fluidização rápida, que acontece quando o gás de fluidização ultrapassa a velocidade terminal de queda livre das partículas. Formam-se aglomerados de partículas que são completamente arrastados no reator. O último estágio é o de transporte pneumático, onde o escoamento é uniformizado e todo o particulado é rapidamente arrastado do reator pelo fluxo de gases.

Um estudo realizado por Silva (2011) fornece algumas correlações listadas pela literatura (Grewal e Saxena, 1980; Gauthier et al., 1999, Lin et al., 2002; Oka, 2004; Subramani et al., 2007) para o cálculo da velocidade mínima de fluidização para partículas homogêneas numa ampla faixa de tamanhos e número de Reynolds. As equações baseiam-se no número de Arquimedes (Ar) e de Reynolds na condição mínima de fluidização (Re_{mf}). As correlações constam no Quadro 1.

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_f \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot g}{\mu^2} \quad \text{(Equação 5)}$$

$$Re_{mf} = \frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_f}{\mu} \quad \text{(Equação 6)}$$

onde:

u_{mf} - Velocidade de mínima fluidização

ρ_f - Densidade do fluído

ρ_p - Densidade da partícula

g - Aceleração da gravidade

D_p - Diâmetro das partículas

μ - Viscosidade do gás de alimentação

Quadro 1 - Modelos propostos para cálculo de Reynolds mínimo de fluidização.

Modelo	Autor	Equação
1	Todes <i>et al.</i> (1958)	$Re_{mf} = Ar / (1400 + 5,22 \cdot Ar^{0,5})$
2	Wen e Yu (1966)	$Re_{mf} = (33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar)^{0,5} - 33,7$
3	Bourgeois e Grenier (1968)	$Re_{mf} = (25,46^2 + 0,03828 \cdot Ar)^{0,5} - 25,46$
4	Pillai e Raja Rao (1971)	$Re_{mf} = 0,000701 \cdot Ar$
5	Saxena e Vogel (1977)	$Re_{mf} = (25,28^2 + 0,0571 \cdot Ar)^{0,5} - 25,28$
6	Babu <i>et al.</i> (1978)	$Re_{mf} = (25,25^2 + 0,0651 \cdot Ar)^{0,5} - 25,25$
7	Richardson e Jeronimo (1979)	$Re_{mf} = (25,7^2 + 0,0365 \cdot Ar)^{0,5} - 25,7$
8	Doichev e Akhmakov (1979)	$Re_{mf} = 0,00108 \cdot Ar^{0,947}$
9	Thonglimp <i>et al.</i> (1984)	$Re_{mf} = (31,6^2 + 0,0425 \cdot Ar)^{0,5} - 31,6$
10	Lucas <i>et al.</i> (1986)	$Re_{mf} = (29,5^2 + 0,0357 \cdot Ar)^{0,5} - 29,5$
11	Tannous (1993)	$Re_{mf} = 0,03 \cdot Ar^{0,63}$
12	Barbosa <i>et al.</i> (1995)	$Re_{mf} = 0,0019 \cdot Ar^{0,87}$

Fonte: Silva (2011)

Levenspiel & Kunii (1991) afirmam que as vantagens que os leitos fluidizados apresentam, incluem:

- Comportamento isotérmico das partículas devido à rápida mistura de sólidos por todo reator, permitindo que a operação seja controlada de forma simples e em tempo real;
- Por este fato, apresenta uma grande resistência à mudança de temperatura. Responde de maneira não imediata às mudanças repentinas nas condições operatórias;
- Permite a remoção do excesso de cinzas do reator durante a operação;

- Comparadas a outros tipos de reatores, as taxas de transferência de massa e calor entre as partículas são mais elevadas;
- Não são necessárias grandes áreas superficiais das partículas uma vez que a transferência de calor daquelas imersas no leito são muito elevadas.

Os autores ainda ressaltam as desvantagens do processo, entre estas:

- Para reatores de leito fluidizado que operam com partículas finas no leito, ocorre uma mudança nas condições de fluidização normais, ocasionando uma ineficiência de contato entre as partículas e combustível;
- Devido à rápida mistura, o tempo de retenção no reator não é o mesmo para todas as partículas. Para minimizar os problemas ocasionados pela variação de tempo de detenção, alguns reatores de leito fluidizado apresentam recirculação;
- Partículas de combustível ou de inertes muito pequenas, podem ser arrastadas pelo escoamento gasoso, prejudicando tanto a produção seguinte do processo, quanto contribuindo para as emissões gasosas. Uma forma de minimizar esse problema é utilizando ciclones industriais para abatimento de particulados;
- Problemas de erosão e abrasão provocados pelo atrito entre as partículas do leito podem provocar sérios problemas aos componentes do reator.

A esfericidade é uma das maneiras mais utilizadas para expressar a forma de uma partícula individual. Esta propriedade independe do tamanho de partícula e tem grande influência na hidrodinâmica de uma partícula. É definida pela razão entre a área superficial de uma esfera de mesmo volume da partícula pela área superficial da partícula. Para partículas perfeitamente esféricas, a esfericidade é igual a 1, e para as demais formas é sempre menor que 1 (REINA, 2000 apud SILVA, 2011). Alguns valores de esfericidade para materiais usuais encontram-se na Quadro 2.

$$\phi = \frac{\text{Área superficial de uma esfera de mesmo volume da partícula}}{\text{Área superficial da partícula}} = \left(\frac{d_v}{d_s} \right)^2$$

(Equação 7)

Quadro 2 - Valores de esfericidade para alguns materiais

<i>Material</i>	<i>Esfericidade (θ)</i>
Partículas de areia arredondadas	0,83
Areia (média para todos os tipos)	0,75
Pó de carvão natural	0,73
Vidro quebrado	0,63
Carvão em pedra	0,54
Sílica em gel	0,18 – 0,33

FONTE: Oka (2004) adaptado por Silva (2011)

2.3.1 Fornalhas de leito fluidizado

São fornalhas que utilizam os princípios da fluidização para geração e aproveitamento do calor. A característica fundamental de um combustor do tipo leito fluidizado é a versatilidade com relação ao tipo de combustível, conteúdo de umidade, cinzas e dimensões das partículas, consequência de uma alta taxa de transferência de calor e massa provida pela movimentação do leito. A parte sólida do leito é constituída basicamente por inertes (geralmente areia) e as partículas de combustível (CORTEZ, LORA e GOMEZ, 2014). Segundo os autores, as fornalhas de leito são classificadas das seguintes formas:

- Convencional - O combustível é queimado num leito de altura definida dentro do qual geralmente se colocam feixes de tubos, o que permite o controle da temperatura de combustão, evitando fusão das cinzas do combustível;
- Recirculante - A velocidade do ar é muito maior que a do transporte pneumático, o que provoca o arraste das partículas de combustível e do material inerte. Separadores ciclônicos na saída da fornalha reintegram os mesmos no leito para que a combustão seja concluída.

2.3.1.1 Combustível para caldeira de leito fluidizado

Leito fluidizado circulante é uma tecnologia largamente conhecida e utilizada mundialmente para a queima de carvões e outros materiais carbonosos com elevados teores de cinza e enxofre (Miller, 2005 apud Weiler, Amaral Filho e Schneider, 2014). Segundo Anthony (1995, apud Cheriaf et al., 2002) trabalhos importantes foram realizados na Austrália (Csiro), no Canadá (Canmet), no Japão (Hitachi Babcock e na África do Sul (Enertek e Eskom) com finalidade de demonstrar a exequibilidade de utilizar rejeitos provenientes do beneficiamento do carvão para caldeira de leito fluidizado. Destaca ainda, que a França possui a mais importante unidade, a usina de Emile Huchet, operando com 125MW em Lorraine.

Através da combustão de carvões com altos teores de cinzas e rejeitos de carvão é possível obter uma considerável eficiência energética utilizando leito fluidizado. Ainda, através da co-combustão de rejeitos de carvão ou outros rejeitos com considerável teor de carbono, com carvão de qualidade melhor é possível atingir uma boa performance de queima e ainda assim, reduzir a quantidade de resíduos sólidos sem aproveitamento que são gerados por atividades industriais (WEILER, FILHO e SCHNEIDER, 2014).

2.3.2 Tecnologias de queima conjunta de biomassa e carvão

2.3.2.1 Coqueima

A coqueima, também conhecida pelo termo *cofiring* consiste na substituição parcial do combustível fóssil utilizado em uma planta de geração de energia elétrica ou industrial por potenciais combustíveis renováveis, em geral biomassa (BAZZO et.al., 2008). Pela constituição química da mesma, ao substituir parcialmente um combustível fóssil, como por exemplo, o carvão, espera-se uma menor emissão de CO₂, bem como óxidos de enxofre. Segundo Tomalsquin (2016), pode-se elencar os seguintes benefícios da coqueima:

- Redução das emissões por unidade de energia produzida, não só de CO₂, mas também de gases poluentes (SO_x, NO_x, entre outros);

- Minimização de desperdícios, especialmente em função do possível uso de resíduos da agricultura com potencial energético; e
- Menor geração de resíduos, já que a produção de cinzas da biomassa é bastante inferior à do carvão.

Devido à diferença da composição química entre os combustíveis da coqueima, necessita-se um desenvolvimento de estudo e projeto de um sistema específico para viabilizá-la em uma usina projetada originalmente para queima exclusiva de carvão mineral (BAZZO et.al, 2008). Os custos associados às eventuais adaptações destas unidades, como sistema de alimentação do combustível ou de tratamento de gases representam custos relativamente pequenos quando comparados aos necessários para a implantação de uma nova planta, tornando a adoção da coqueima economicamente viável (TOMALSQUIN, 2016).

No Brasil, ainda não existe nenhuma planta de coqueima funcionando em caráter comercial, devido às adaptações e estudos necessários. Um projeto de P&D ANEEL Tractebel Energia/UFSC, cujo objetivo é a utilização da palha de arroz em processo de coqueima com carvão pulverizado está sendo realizado em uma usina existente no Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda (SC) (TOMALSQUIN, 2016).

2.3.2.2 Combustível formulado

Uma das formas de viabilizar o reaproveitamento de diferentes tipologias de resíduos de biomassa e carvão mineral é a sua mistura e formulação para obtenção de características físico-químicas e tecnológicas que atendam às especificações dos equipamentos térmicos, regulamentos técnicos e legislações ambientais pertinentes.

As tecnologias utilizadas para obtenção destes combustíveis que atendam estas características envolvem métodos de mistura e granulação de seus constituintes e de modo a obter uma homogeneidade nas suas propriedades que o caracterizam e o garantam como um combustível padronizado em termos de: Poder calorífico, granulometria, matéria volátil, enxofre, carbono, hidrogênio entre outros.

2.3.2.2.1 Granulação de partículas

Segundo Perry e Chilton (1950), a granulação de partículas consiste em um processo em que partículas pequenas, diante de condições ideais, ganham massa

permanentemente, bem como aumentam de tamanho, e ainda assim, pode-se identificar a presença das partículas originais no produto. Para tal fato, o termo engloba uma variedade de operações unitárias e técnicas de processamento para atingir a aglomeração de partículas.

Aglomeração consiste na formação de um agregado de partículas através do contato entre as partículas de alimentação e de reciclo. Os principais fatores que causam a aglomeração são: agitação e compressão (PERRY e CHILTON, 1950).

2.3.2.2.1.1 Granulação via úmida

Via úmida é um processo importante de aglomeração de partículas que converte pós finos, que são notavelmente de difícil manuseio, a um material granular com uma melhoria nas características de escoamento e propriedades mecânicas de compressão mais controláveis (TRAN, 2015 p.25). Uma vez que o grânulo é um aglomerado de pós, de estrutura consistente, uma redução nos níveis de pós nas condições de processo reduz a chance de explosão e melhora os atributos do produto devido à limitação da segregação granular (IVENSON et al., 2001 apud TRAN, 2015).

Segundo Bernardes (2006), a granulação úmida envolve a aplicação de um líquido sobre o pó, ou uma mistura de pós, resultando em uma massa úmida ou em grânulos com uma adequada umidade. O líquido usado na granulação deve ser compatível com a formulação e não deve ser tóxico, além de que deve ser volátil o suficiente para não dificultar a secagem e evitar o aumento de custos da formulação proposta.

Conforme Le Hir (1997 apud COUTO; GONZÁLES e ORTEGA, 2000) o granulado apresenta algumas vantagens em relação a uma mistura de pós, entre estas são citadas:

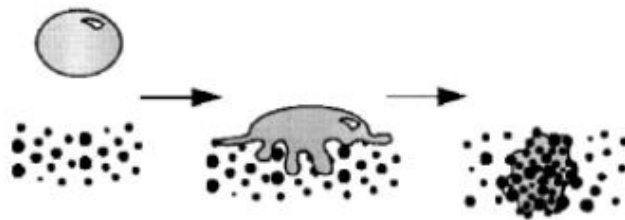
- Homogeneização dos componentes da mistura;
- Maior densidade;
- Melhoria nas características de escoamento;
- Maior reprodutibilidade em medições volumétricas;
- Maior compressibilidade; e
- Resistência mecânica superior.

A granulação ocorre quando um leito de partículas sólidas é movimentado, simultaneamente com agitação intensiva e presença de uma fase líquida. Essa movimentação gera colisões e partículas individuais coalescem e aglomeram juntas (WALKER, 2007 p.220).

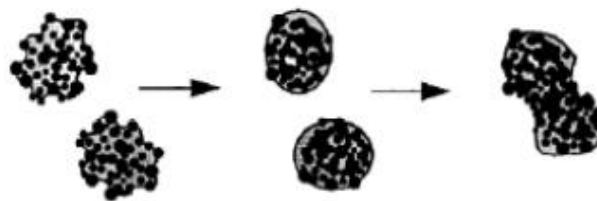
As partículas tendem a permanecer juntas devido às forças adesivas. Particularmente, as pequenas que têm uma grande razão entre área de superfície e massa. Se a massa é submetida à vibração, há possibilidades de partículas menores penetrarem entre os interstícios das maiores crescendo a área de contato e adesão da massa original. Os três mecanismos principais de granulação são: umidificação e nucleação, consolidação e coalescência, atrito e quebra (ENIIS e LITSTER 1997, apud. TRAM, 2015). Conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 - Mecanismos de granulação

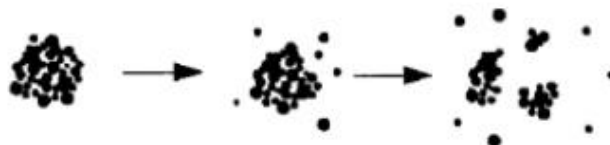
(i) umidificação e nucleação



(ii) consolidação e coalescência



(iii) atrito e quebra



Fonte: Eniis e Litster 1997, apud Tram 2015 (adaptado pelo autor)

2.3.2.2.1.2 Umidificação e Nucleação

Segundo Hapgood et al. (2007) o primeiro estágio em qualquer processo de granulação úmida consiste na distribuição do líquido por toda a alimentação de pós.

Uma distribuição falha do líquido umidificante leva a uma ampla distribuição granulométrica, e em casos extremos, o excesso de umidade leva à não granulação do material.

A granulação começa com a adesão de partículas através das pontes líquidas, condicionadas pela umidificação, e então várias partículas se unem para formação do estágio pendular. Com posterior agitação e consequente aumento da densidade aparente, o estágio capilar é alcançado, e esses corpos agem como núcleos, favorecendo o crescimento do grânulo (BERNARDES, 2006).

O tamanho da gota do umidificante é um parâmetro importante, sendo a aspersão o melhor método de umidificação para a maioria dos casos. Hapgood et al. (2007) afirma que quanto menor o tamanho da gota comparado ao tamanho de partícula, maior é a tendência que o líquido apresenta para formar uma espécie de coating na partícula (termo inglês utilizado para cobertura superficial), espalhando assim, o líquido pela superfície do corpo. Devido à porosidade da partícula, a água é sugada para dentro dos poros por efeito de capilaridade (SIMONS e FAIRBROTHER, 2000 apud SALEH e GUIGON, 2007) e a resistência mecânica do grânulo em estágio capilar tende a aumentar cerca de três vezes mais quando comparada ao pendular (BERNARDES, 2006).

Nucleação com gotas relativamente pequenas de ligantes vai ocorrer devido à distribuição superficial de forma adequada nas partículas, o que vai permitir a coalescência do corpo úmido com um provável choque a um corpo seco. (SALEH e GUIGON, 2007 p. 329).

O *coating* de partículas sólidas depende de duas condições. A primeira é que as partículas devem estar muito bem misturadas e a segunda, é que o agente de coating deve ser aplicado ao leito de partículas de maneira e forma adequadas. (SALEH e GUIGON, 2007).

2.3.2.2.1.3 *Estágio Pendular*

Bernardes (2006) afirma que o estágio pendular ocorre devido às forças interfaciais, através de pontes líquidas em condições onde pouca umidade foi adicionada ao processo. Neste estágio, as partículas ligam-se através das pontes em forma de anel. Pontes líquidas são formadas nos pontos de contato entre os

grãos e as forças coesivas agem através das interações destas pontes (MITARAI e NORI, 2006).

As forças coesivas agem sobre um conjunto de esferas quando uma camada líquida é adicionada e homogeneizada junto a uma mistura de pós, de tal forma que se cria uma camada fina de líquido ao redor do sólido, diminuindo a distância entre as duas esferas e estimulando as ligações químicas entre as interfaces líquidas. Isto acontece, quando a umidade é adsorvida pelos grânulos, onde então, a coesão entre eles é proveniente das ligações de Van der Waals (BERNARDES, 2006).

Segundo Mitarai e Nori, coesão no processo de granulação via úmida provém da tensão superficial e dos efeitos de capilaridade do líquido. Em uma interface líquido-ar, o diferencial de pressão existente no menisco formado (ΔP) é dado pela equação de Young Laplace (Equação 8):

$$\Delta P = P_a - P_l = \gamma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right]$$

(Equação 8)

onde:

P_a - Pressão do ar na interface;

P_l - Pressão do líquido na interface;

r_1 e r_2 - raios das curvaturas dos meniscos formados; e

γ - tensão superficial entre o ar e o líquido;

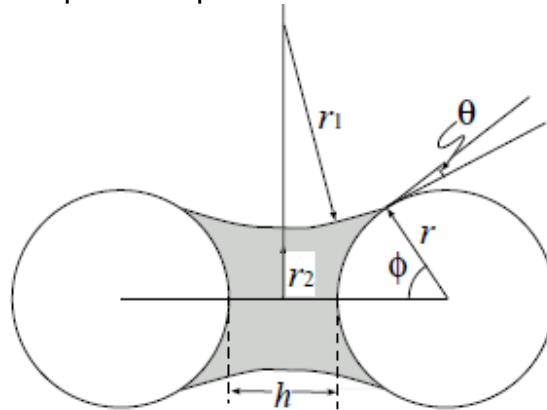
Uma análise do ΔP indica o fenômeno que está acontecendo na interface. Quando o $\Delta P > 0$ indica sucção de água para o interior do grão, uma vez que, um ΔP positivo remete a uma maior pressão do ar sobre a esfera, provocando um diferencial de pressão no interior do grânulo, evidenciando o fenômeno de sucção.

O mecanismo de atração entre duas esferas cobertas por uma fina camada úmida é resultado da coesão induzida pelas ligações de Van der Waals existentes nas interações líquido-líquido do estágio pendular. A força atrativa entre duas esferas idênticas pelo menisco líquido formado na interface, demonstrada na Figura 9 e (Equação 9), mostra a força de ligação da ponte líquida, onde o diferencial de pressão provém de Young-Laplace (MITARAI E NORI, 2006).

A força da interação líquida provém da somatória das tensões superficiais provenientes da umidificação. A formação de pontes líquidas nem sempre consegue

descrever como funciona a interação, mas quando se adiciona umidade ao leito de pós, a sucção e então as forças coesivas agem na maioria dos casos (MITARAI e NORI, 2006).

Figura 9 - Interação entre pontes líquidas de esferas semelhantes



Fonte: Mittari e Nori, 2006.

$$Força_{pontes} = 2\pi r_2 \gamma + \pi r_2^2 \Delta P$$

(Equação 9)

2.3.2.2.1.4 Estágio Funicular

Conforme Perry e Chilton (1950), o estágio intermediário entre o pendular e o capilar é denominado estágio funicular, caracterizado pela transição do início da umidificação até a sucção parcial da água da superfície do grânulo. Estruturalmente, os poros na fase funicular estão preenchidos, alguns, com água, outros com o ar que penetra nos interstícios da estrutura, onde há um misto de pontes sólidas e líquidas que não garantem as resistências mecânicas características do estágio capilar.

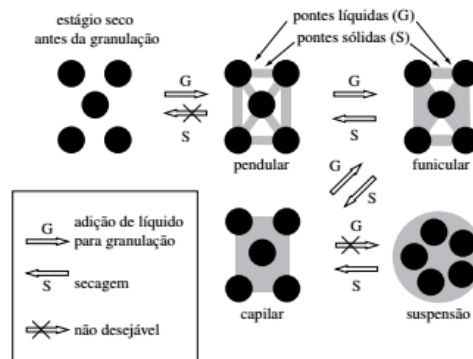
2.3.2.2.1.5 Estágio Capilar

Conforme Bernardes (2006), o estágio capilar pode ser medido conforme o conteúdo de umidade do grânulo, mas é possível também, atingi-lo através da diminuição das distâncias das superfícies de contato entre duas esferas.

“Na granulação via úmida, durante o processo de agitação, a intensidade e a continuidade da homogeneização das matérias primas de um material, originalmente no estágio pendular, pode provocar o aumento de densidade devido a diminuição do volume dos poros ocupados por ar, e eventualmente, atingindo-se o estágio funicular ou mesmo capilar, sem que haja necessidade de adição de líquido”. (Bernardes, 2006, p.18)

Neste estágio, os espaços entre as partículas estão preenchidos com líquido (quando o mesmo é atingido através da umidificação), todavia, não há mais uma camada fina na superfície do grânulo, pois a mesma, por capilaridade, penetra os poros do grão, saturando-o completamente (MITARAI e NORI, 2006). A Figura 10 mostra os estágios de granulação atingidos durante o processo via úmida.

Figura 10 - Estágios da granulação via úmida.



Fonte: GranTec Tecnologias apud Bernardes (2006).

2.3.3 Equipamentos de granulação

Segundo Reynolds e Nilpawar (2012) existem quatro tipos diferentes de granulação via úmida acompanhada de agitação: os granuladores do tipo cascata, do tipo panela ou disco, granuladores de leito fluidizado e os granuladores com agitação. Este último também é chamado de agitador de cisalhamento intensivo ou de mistura intensiva. O granulador de mistura intensiva, quando comparado aos demais, apresenta algumas vantagens que são primordiais para o desenvolvimento do combustível proposto. É ideal para processar materiais úmidos e pastosos e são menos sensíveis operacionalmente do que os do tipo cascata. Além disso, o sistema de agitação, tanto das pás quanto do tambor, torna possível uma distribuição homogênea do ligante em meio à formulação a ser preparada.

O grânulo deve ser denso e resistente, ou seja, a estrutura interna deve apresentar poucos poros. Os misturadores intensivos têm capacidade para produzir grânulos com diâmetros inferiores a 2 mm e de alta densidade devido à homogeneização (PERRY e CHILTON, 1950), compatível com a distribuição de partícula de um leito fluidizado típico de combustão de carvão mineral CE4500, foco de queima do processo.

Granuladores de mistura intensiva são capazes de agitar vigorosamente a mistura de pós para gerar um grão de alta densidade (REYNOLDS E NILPAWAR, 2007). São amplamente utilizados em indústrias farmacêuticas, agroquímicas e de detergente, por serem aptos a granular formulações consideradas difíceis de aglomerar. As pás giram entre 100 a 1500 rpm para agitação necessária.

2.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO DAS EMISSÕES DE ENXOFRE

São três as normas que regulamentam a emissão de poluentes atmosféricos provenientes de fonte fixa em vigor no Brasil.

A resolução do Conama n. 08/1990 estabelece limite de emissão de poluentes no ar para combustão externa de fontes fixas de poluição que utilizam óleo ou carvão mineral como combustível (BRASIL, 1990).

Combustão externa é definida como o processo de queima realizado em qualquer forno ou caldeira cujos produtos da combustão não entram em contato com o material ou produto processado (BARROS et al., 2004). Neste sentido, a já citada resolução esclarece que processo de combustão externa em fontes fixas é toda queima de combustíveis realizada nos seguintes equipamentos: caldeiras, geradores de vapor, centrais para geração de energia elétrica, fornos, fornalhas, estufas e secadores para a geração de energia térmica, incineradores e gaseificadores (BRASIL, 1990).

Mais recentemente, o Conselho Nacional de Meio Ambiente estabeleceu como forma de controle de poluição atmosférica industrial, outras duas resoluções: 382/2007 e 436/2007. Estas resoluções fixam limites de poluentes para fontes fixas, porém diferente da resolução anterior, nestas os limites de poluentes são estabelecidos por tipologia industrial, como siderúrgica, cimenteiras, papel e

celulose, entre outras. Assim, não são todas as atividades industriais que são regulamentadas pelos dispositivos legais mais recentes, a exemplo da indústria cerâmica.

Desta forma, a utilização de carvão mineral ou seus subprodutos como combustível em fornalhas deve seguir os limites impostos pela resolução n. 08/1990, e estes são definidos em função da potência nominal da fonte.

Para fontes fixas com potência nominal de até 70MW, o limite de emissão de SO₂ é de 5.000 gramas por milhão de quilocalorias, enquanto que para fontes com capacidade nominal acima de 70MW, o limite é de 2.000 gramas por milhão de quilocalorias (BRASIL, 1990). Além do dióxido de enxofre, esta resolução fixa também limites para emissão de material particulado e estabelece padrões para a densidade colorimétrica dos gases emitidos.

2.4.1 Dessulfuração

Pode-se afirmar que os limites das emissões de enxofre deverão se tornar cada vez mais restritivos devido à pressão ambiental imposta pelos órgãos fiscalizadores. Desta forma, os geradores de energia devem optar pelo investimento em tecnologias limpas através da combustão, ou aprimorar os tratamentos de dessulfuração para as termoelétricas mais antigas (CASTELLAN, CHAZAN E ÁVILA, 2003), seja a úmido ou a seco, uma vez que, a dessulfuração aplicada à tecnologia de queima atual já está consolidada no mercado energético.

Segundo Bragança (1996) pode-se dividir as principais tecnologias existentes no controle de emissões de NO_x e SO_x (dessulfuração) em quatro grupos, são eles:

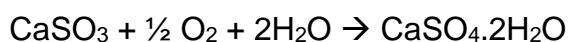
- Mudanças nos combustíveis;
- Dessulfuração úmida do gás de combustão;
- Combustão em leito fluidizado e sistema de injeção de sorbente em fornalha e dutos para NO_x e SO_x, e
- Processos avançados que incluem redução catalítica seletiva e remoção simultânea de SO₂, NO_x e particulados.

2.4.1.1 Dessulfuração via úmida do gás de combustão

A dessulfuração por via úmida do gás é uma tecnologia largamente empregada no mundo todo para controle da emissão de SO_x, onde ocorre a neutralização, por meio químico, baseada na injeção de reagentes básicos como magnésio, amônia e cálcio, principalmente o calcário. Cabe ressaltar que o processo químico utilizando materiais calcários é o mais utilizado no mundo (TISSOT E MISSEL, 2011). Segundo Chazan, Castellan e Avila (2003) esta escolha mundial é explicada basicamente pela elevada confiabilidade e desempenho do processo calcário/gesso e da alta disponibilidade do calcário, bem como um mercado relativamente grande para comercialização do gesso.

No sistema convencional de dessulfuração por via úmida, o tratamento dos gases de combustão é realizado após o abatimento do material particulado em filtros de mangas ou precipitadores eletroestáticos. O gás sulfuroso é introduzido em uma torre de absorção (dessulfurador) onde é submetido a um íntimo contato com a solução aquosa concentrada de cálcio. A absorção dos gases de SO_x pelo calcário, forma sulfitos e sulfatos de cálcio, que são submetidos à desumidificação e seguem para a sedimentação em espessador (CHAZAN, CASTELLAN E AVILLA, 2003).

O processo de dessulfuração via úmida por lama de calcário (solução 10 a 15% de CaCO₃) apresenta alta eficiência na remoção de SO₂ remanescente do processo de combustão de combustíveis de potencial emissão. Na Usina Termoelétrica de Charqueadas, através de uma operação de tratamento de gases nomeada de DESOX há redução de 95% das emissões de dióxido de enxofre (TISSOT e MISSIL, 2011) e, nos sistemas de tratamento via úmida nas usinas de Candiotta, os lavadores apresentam eficiência oscilando entre 90 e 95% (CHAZAN, CASTELLAN, e AVILLA, 2003). As reações parciais de absorção e oxidação do SO₂ no processo são:



Segundo Chazan, Castellan e Avilla (2003), os estudos realizados em Candiota possibilitam afirmar que o processo via úmida requer maior área para sua

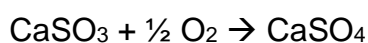
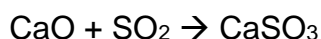
instalação e apresenta custo de investimento relativamente elevado, sendo recomendado para termoeletricas de grande porte. Além disso, no tratamento via úmida há necessidade de água, ocorre a geração de efluente e conseqüentemente, requer o tratamento complementar deste efluente.

2.4.1.2 Dessulfuração via seca por injeção de calcário

A relação molar Ca/S é um fator importante na comparação dos métodos de dessulfuração. Neste caso, para abatimento de 90 a 95% das emissões de dióxido de enxofre no processo, esta relação é aproximadamente estequiométrica, diferenciando-se dos casos de tratamento in situ (injeção de calcário no leito de combustão (BRAGANÇA, 1996)).

No processo de injeção direta na câmara de combustão da caldeira, o calcário é injetado na condição de pulverizado na região superior da fornalha. Fatores como temperatura, tempo de residência, condições de disposição do agente dessulfurante além da granulometria e área específica do absorvente são fatores determinantes para o rendimento da dessulfuração. O estudo realizado em Candiotta, afirma que a eficiência não deve superar a 50% quando se emprega a razão molar Ca/S da ordem de 2 (CHAZAN, CASTELLAN e AVILLA, 2003).

Já Samaniego (2011) indica que é usual a alimentação de até 5 vezes mais cálcio em relação ao enxofre alimentado no carvão, justificando o excesso pelo bloqueio de poros pelo sulfato de cálcio, produto da sulfatação, que ocorre na superfície do absorvente, dificultando o contato do gás sulfuroso com o cálcio que se encontra mais próximo do núcleo do calcário. As reações fundamentais envolvidas neste processo são:



No entanto, conforme Samaniego (2011) a reação de calcinação do CaCO_3 para formação de CaO é endotérmica, absorvendo -183 kJ/gmol de calor do leito.

Desta forma, com objetivo de abater as emissões de dióxido de enxofre no leite, a utilização do agente neutralizante de cálcio proporciona também uma absorção de calor do leite. A fim de evitar perdas significativas, deve-se efetuar um estudo das relações ótimas de Ca/S para cada caso.

3 METODOLOGIA

As atividades desenvolvidas neste estudo visam o atendimento às especificações de queima em fornalhas de leito fluidizado borbulhante atmosférico que utilizam como combustível o carvão mineral.

As fornalhas de leito fluidizado (FLF) que utilizam carvão mineral instaladas nas cerâmicas de revestimento da região sul do estado de Santa Catarina foram utilizadas como referência para o estudo.

Estes equipamentos são utilizados no processo de secagem da massa cerâmica em spray dryers que exigem um padrão de geração de calor constante, com faixas de temperaturas e volume de gases quentes muito restritos.

Variações nas condições térmicas no processo de geração de calor ocasionadas pela falta de padronização do combustível são indesejáveis para a qualidade e produtividade do processamento da massa cerâmica.

Neste sentido a metodologia adotada busca elaborar um combustível que reaproveite os resíduos de biomassa e carvão mineral, que apresente propriedades dessulfurantes e que atenda às especificações de queima em fornalhas de leito fluidizado borbulhante atmosféricas com capacidade de até 7,5 Gcal por hora utilizando carvão mineral com poder calorífico superior de 4.000 a 4.200 kcal por kg (informação técnica obtida junto ao fabricante do equipamento – Industrial Conventos SA.)

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS E DO COMBUSTÍVEL PROPOSTO

Para viabilizar o estudo foi necessário estabelecer alguns critérios que nortearam a seleção dos resíduos. Em comum, tanto o resíduo de biomassa quanto o rejeito de carvão tiveram os seguintes critérios: disponibilidade num raio econômico de até 100 km em relação ao polo cerâmico sul de SC; facilidade de secagem quando expostos ao tempo e/ou quando submetidos à secagem artificial; teor de enxofre, custo do material e de transporte.

Além desses, estabeleceu-se como critério de seleção para o resíduo de biomassa: poder calorífico maior que 2.500 kcal/kg e granulometria menor que 1mm e/ou facilidade de cominuição até granulometria desejada.

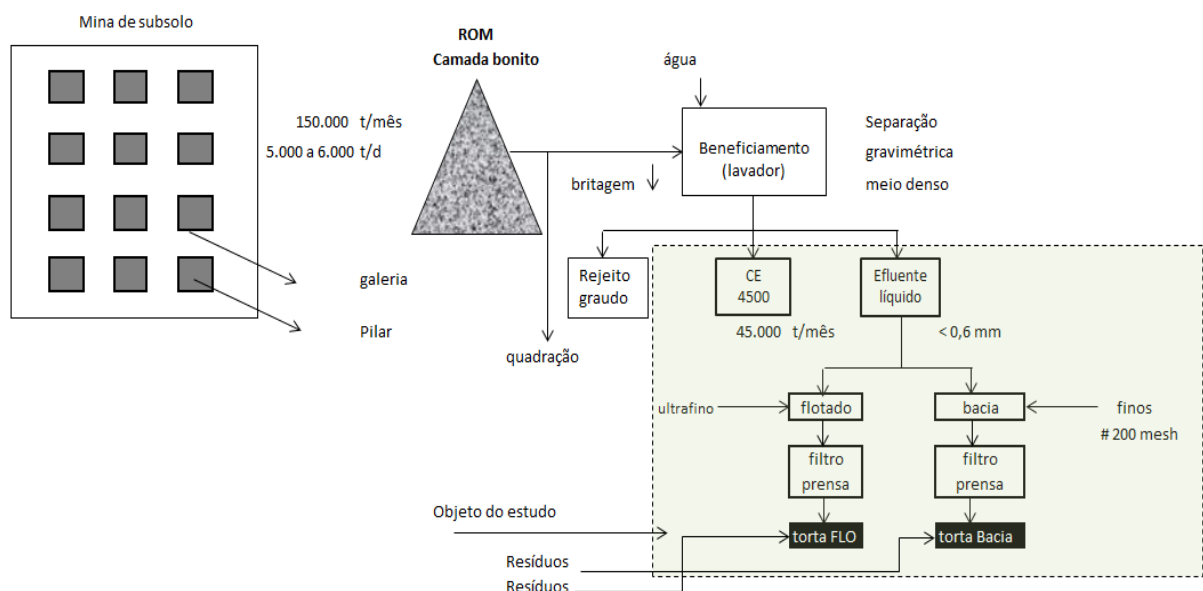
Para o rejeito de carvão ficou definido que deveria apresentar poder calorífico maior que 2.000 kcal/kg e granulometria menor que 0,25 mm e/ou facilidade de cominuição até granulometria desejada.

Para caracterização dos resíduos que constituem a formulação do combustível, consideram-se os seguintes parâmetros:

- Análise imediata: PCS, Umidade, S, MV, e CZ
- Análise de propriedades físicas: densidade, granulometria

O rejeito de carvão foi cedido pela Carbonífera Metropolitana, sendo que para a composição do combustível proposto foram utilizados o rejeito gerado no sistema de flotação do minério (torta de flotado) e o rejeito gerado na etapa de clarificação do efluente do beneficiamento (torta da bacia de finos). A Figura 11 apresenta o esquema da obtenção destes rejeitos.

Figura 11 - Diagrama esquemático do processo de beneficiamento do carvão mineral.



Fonte: autor (2016).

Como fonte de biomassa selecionou-se os resíduos gerados em madeireiras, sendo obtido para o presente estudo o pó de serra de uma indústria localizada no município de Siderópolis (SC), distante aproximadamente 12km da Carbonífera Metropolitana.

A análise imediata dos componentes do combustível proposto e do carvão de referência foram realizadas no laboratório da Carbonífera Metropolitana e tiveram como método analítico aqueles recomendados pelas normas da ABNT NBR, conforme apresentado no Quadro 3.

Quadro 3 – Normas técnicas utilizadas como referência para a caracterização do carvão de referência, dos componentes da formulação e do combustível proposto.

Parâmetro analítico	Norma técnica adotada
Umidade (%)	NBR 8293
Teor de cinzas (%)	NBR 8289
Enxofre (%)	NBR 8295
Carbono fixo (%)	NBR 8299
Matéria volátil (%)	NBR 8290
Poder calorífico superior e inferior (kcal/kg)	NBR 8628

Fonte: autor

Estas análises foram realizadas no carvão referência; nas duas frações de rejeito de carvão (finos do flotado e torta do filtro prensa); resíduo de biomassa (pó de serra); em três formulações do combustível proposto contendo calcário; na formulação do combustível sem calcário (branco) e no calcário (reagente dessulfurante).

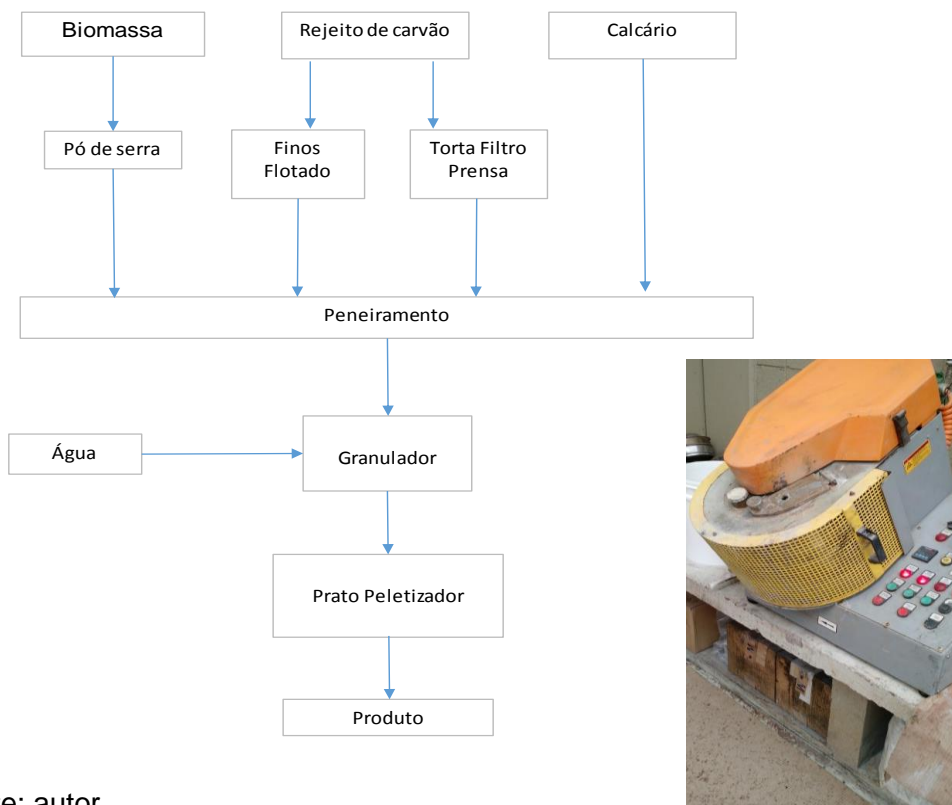
3.2 ELABORAÇÃO DO COMBUSTÍVEL PROPOSTO

A granulação foi a técnica selecionada para elaboração do combustível, uma vez que se faz necessário a obtenção de uma mistura homogênea e não segregada dos materiais que comporão o novo combustível possibilitando o seu uso no processo de queima em leito fluidizado borbulhante atmosférico.

Com base nas características dos resíduos, e suas respectivas composições, realizou-se os cálculos a fim de obter um combustível competitivo com o carvão mineral e de parâmetros semelhantes.

Realizou-se a produção laboratorial dos combustíveis granulados na empresa Eirich Industrial LTDA, localizada em Jandira no estado de São Paulo. O equipamento utilizado foi o granulador intensivo EIRICH, com capacidade volumétrica de 5L por batelada. Um fluxograma do processo de produção dos grânulos combustíveis é demonstrado na Figura 12, que também apresenta o detalhe do granulador.

Figura 12 - Fluxograma de produção do combustível, com detalhe do granulador utilizado na produção em escala laboratorial.



Fonte: autor

O procedimento de granulação foi realizado em cinco etapas, sendo estas, intimamente ligadas à quantidade de água adicionada, rotação da pá agitadora, e rotação da cuba. Após adição dos materiais que constituíram o combustível, realizou-se as seguintes etapas:

1. **Agitação intensiva:** Liga-se o agitador em alta rotação para mistura homogênea e adiciona-se água até se observar a aproximação das partículas. Definiu-se experimentalmente que a quantidade de água adicionada nesta etapa é de 350mL. Durante a agitação intensiva, a cuba permanece desligada, funcionando

apenas o agitador. Manteve-se agitação durante 30 segundos e frequência do agitador de 60 Hz em contracorrente à mistura.

2. Aglomeração: Reduziu-se a frequência da pá de agitação para 30 Hz e acionou-se a agitação de cuba em baixa rotação. O giro da cuba se dá contra o sentido da pá. Adicionou-se cerca de 100 mL de água nesta etapa, onde as partículas da mistura aproximaram-se através de pontes líquidas, prontas para iniciar a nucleação.

3. Crescimento I – Nucleação: Reduziu-se a frequência da pá de agitação para 20 Hz e permaneceu-se com a cuba em rotação lenta. Adicionou-se aproximadamente 50mL de água. Nesta etapa, os aglomerados começam a crescer e tomar forma.

4. Crescimento II – Granulação: Reduziu-se a frequência da pá de agitação para 10Hz e permaneceu-se com a mesma rotação de cuba lenta. Adicionou-se aproximadamente 50mL de água na mistura. Nesta etapa, os aglomerados começam a granular;

5. Crescimento III – Crescimento dos grânulos: Permaneceu-se com a frequência da pá agitadora em 10Hz e aumentou-se a rotação da cuba para alta. Última adição de água, aproximadamente 50mL. Nesta etapa, aumentou-se a rotação da cuba a fim de melhorar o fluxo do material dentro do recipiente, uma vez que na condição de aglomerado, sua movimentação é limitada. Para melhorar a conformação dos grãos, foi utilizado um prato peletizador (Figura 13).

Figura 13 - Prato peletizador utilizado na elaboração do combustível



Para determinação de umidade dos grãos recém formados, utilizou-se o analisador de umidade, também disponibilizado pela Eirich (Figura 14a). Pesou-se 10g do grânulo, ainda úmido, e depositou-se na balança. O equipamento então realizava o aquecimento da amostra até 95°C. O tempo de experimento varia em função do teor de umidade da batelada, porém, a faixa média variou entre 15 e 30 minutos. A balança, através de sinal sonoro, acusa o final da medição.

Após a determinação da umidade, realizou-se a medição de resistência à compressão do grão através do equipamento da marca Force Gauge modelo PCE-FM200 (Figura 14b). Para tanto, colocou-se, cuidadosamente, o grão no centro de medição, e então, pressionou-se o mesmo até o momento de ruptura da estrutura, onde o sensor do equipamento indicava o valor do teste de compressão em kgf/cm^2 .

Figura 14 - Equipamentos utilizados durante a granulação dos combustíveis, onde: a) analisador de umidade; b) medidor de resistência



Fonte: autor (2016)

Para análise da área superficial do grão, as amostras foram encaminhadas para os laboratórios do IPARQUE para análise de método BET.

3.3 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS DO COMBUSTÍVEL

Para estudo das características fluidodinâmicas das formulações elaboradas, realizou-se um ensaio de fluidização a frio em experimento de bancada. Os testes

foram realizados no CIENTEC – Campus Cachoeirinha. O experimento teve como finalidade a obtenção de parâmetros como a velocidade mínima de fluidização experimental e curva de fluidização para todas as amostras de grãos e também, para o carvão referência. O Quadro 4 resume as etapas principais dos testes realizados.

Quadro 4 - Planejamento dos testes fluidodinâmicos em unidade piloto de leito frio.

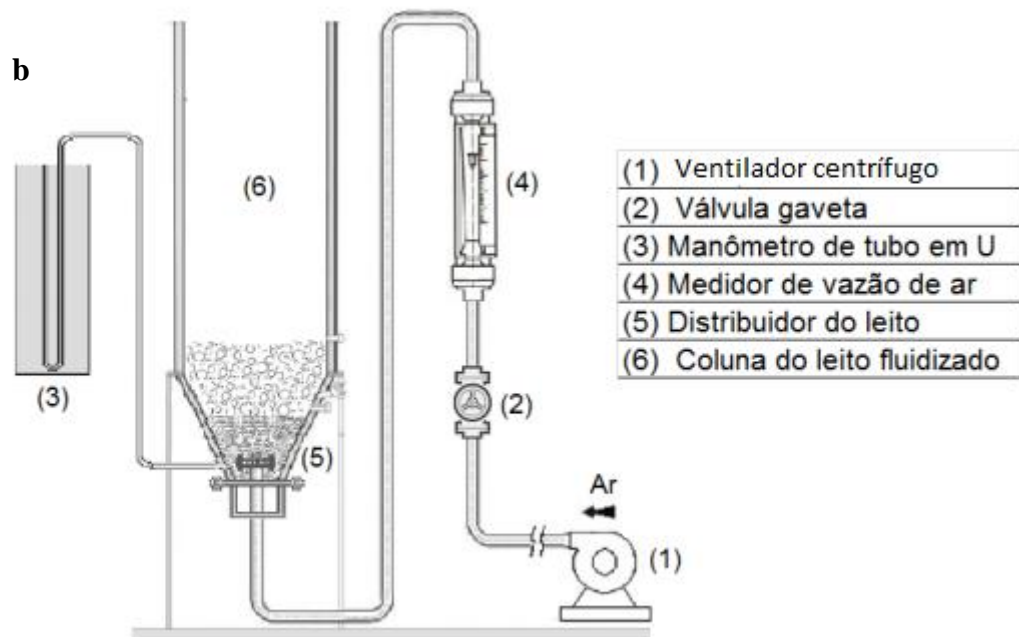
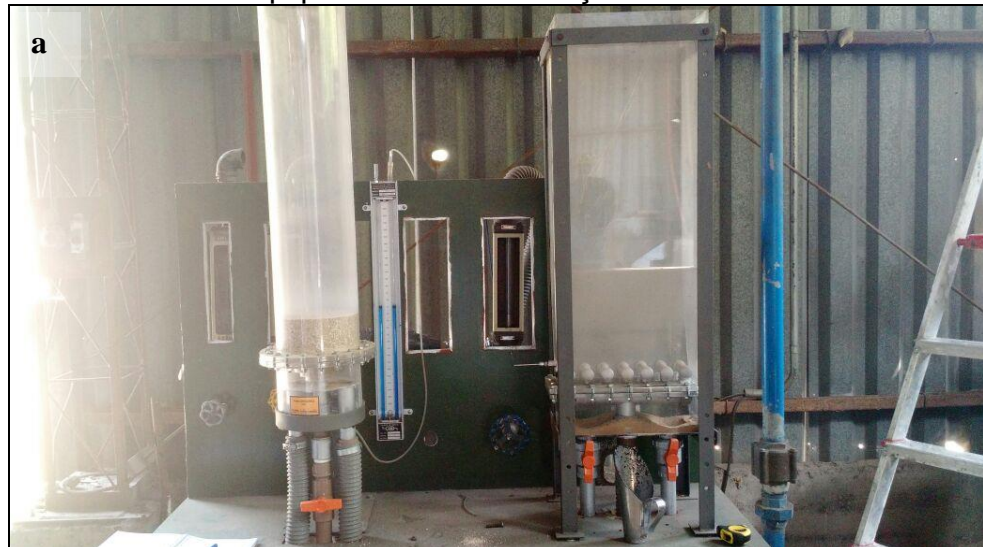
Condição	Finalidade	Parâmetros	Escala	Variáveis
Teste 1	Medir a perda de carga do leito	Pressão diferencial (Delta P) antes e depois da placa	0-1500 mmCA	vazão e pressão, densidade, viscosidade e temperatura do ar
Teste 2	Medir a perda de carga do leito formado somente pelos combustíveis (leito homogêneo): Carvão de referência, Combustível sem e com agente dessulfurante	Pressão diferencial (Delta P) antes e depois do leito descontada a perda de carga da placa	0-1500 mmCA	velocidade mínima de fluidização, vazão, altura do leito fixo e expandido dos combustíveis, temperatura, viscosidade, densidade
Teste 3	Medir a perda de carga do leito formados pela cinza e pelos combustíveis (leito heterogêneo) em proporções volumétricas e mássicas de 13% e 24%: Cinza Carvão de referência, Combustível sem e com agente dessulfurante	Pressão diferencial (Delta P) antes e depois do leito descontada a perda de carga da placa	0-1500 mmCA	velocidade mínima de fluidização, vazão, altura do leito fixo e expandido dos combustíveis, temperatura, viscosidade, densidade e pressão do ar

Fonte: autor (2016)

A estrutura de bancada do teste era composta por um reator de tubo acrílico graduado com altura de 1 metro, com graduações métricas de menor divisão de escala correspondente a 0,5 cm. O difusor de ar responsável pela distribuição do gás ascendente possui forma cônica, e através dele, o fluxo gerado pelo ventilador centrifugo difundia-se. A medição da vazão do ar foi controlada por meio de válvula

giratória e rotômetro de ar. Utilizou-se um manômetro do tipo U com água como fluido manométrico para a realização das medições de perda de carga relacionadas às mudanças de vazão. A Figura 15 mostra a estrutura do teste de bancada a frio.

Figura 15 - Estrutura do equipamento de fluidização a frio.



Fonte: a) autor (2016); b) Linhares et al. (2016) (adaptado pelo autor).

Os ensaios realizados foram divididos em três etapas: os ensaios com leito de inertes; os ensaios com leito homogêneo considerando somente os combustíveis (proposto e o carvão referência), com intuito de comparar a performance fluidodinâmica dos combustíveis propostos e comparando-os com o carvão de

referência; e os ensaios com leito heterogêneo de cinzas e combustível, a fim de simular uma fornalha de leito fluidizado comum nas indústrias cerâmicas da região.

3.3.1 Ensaio de fluidização dos inertes

Para estruturação do leito de inertes, usou-se como material as cinzas utilizadas em uma fornalha de leito fluidizado de uma cerâmica da região. Inicialmente, preencheu-se o reator com o material até atingir uma altura de 10 cm.

Com o leito preenchido, aumentou-se a vazão gradualmente em 50 L/min até atingir 1000L/min. Para cada intervalo, anotou-se a perda de carga registrada pela variação de altura da coluna de água no manômetro, e um valor aproximado da altura máxima do leito. Ao atingir o valor de 1000L/min, diminuiu-se as vazões, também em medições de 50 L/min e anotou-se a perda de carga associada a fim de confirmação de resultados.

3.3.2 Ensaio com leito homogêneo de combustível

Com finalidades comparativas, realizou-se um ensaio de fluidização com leito homogêneo dos combustíveis. Consistia na adição do combustível no reator até atingir uma altura de 10 cm formando o leito fixo. Realizou-se os ensaios com 10 cm para os seguintes leitos: carvão referência; formulação branco; e formulação 2M (consultar Tabela 1). Desta forma, pode-se avaliar os comportamentos fluidodinâmicos em relações volumétricas igualitárias.

Para o comparativo em base mássica, pesou-se o leito de 10 cm de carvão referência e então, repetiu-se os ensaios com os grãos com leito de massa equivalente à de carvão.

A vazão do gás neste caso variou até 1500 L/min devido à fluidização tardia em relação aos ensaios com leito de cinzas.

3.3.3 Ensaio de fluidização com leito de inertes e combustível

Os ensaios do leito composto por cinzas e combustível tem procedimento semelhante ao descrito na seção 3.3.1, porém, preencheu-se o leito com os

combustíveis a serem analisados em proporção volumétrica de aproximadamente 13 a 15% v/v (valor recomendado pelo CIENTEC) e 25%. A altura do leito, conforme o ensaio de cinzas, permaneceu 10 cm. A Figura 16 mostra o leito com uma mistura 24% v/v de grão/inerte.

Figura 16 - Mistura parcial volumétrica 24% de grão em inertes no equipamento de teste.



Fonte: autor (2016)

Realizou-se os ensaios para as formulações branco e para aquelas contendo o agente neutralizante 1M, 2M e 3M (Tabela 1), bem como para o carvão referência, todas estas, em mistura parcial volumétrica com o leito.

3.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DESSULFURANTES DO COMBUSTÍVEL

A fim de obter uma redução significativa nas emissões de SO_2 provenientes da queima do biocombustível, foi feita a introdução de um agente neutralizante à base de cálcio. Para estimativa da quantidade a ser introduzida na formulação, levou-se em conta a reação de absorção do CaO proveniente da calcinação do CaCO_3 conforme descrito na seção 2.4.1.2 (dessulfuração via seca por injeção de calcário).

Os cálculos estequiométricos foram realizados com objetivo de se obter diferentes relações de Ca/S para fins de análise das emissões sulfurosas. A Tabela 1 relaciona as identificações das formulações com relação ao Ca/S .

Tabela 1 – Identificação das formulações em função da razão Ca/S

Identificação da formulação	Relação Ca/S
Formulação “B”	0
Formulação “1M”	0,5
Formulação “2M”	1,0
Formulação “3M”	1,5

Para comprovação do método de dessulfuração proposto pela adição das relações Ca/S nas formulações, adotou-se uma análise qualitativa por espectroscopia de absorção na região do infravermelho pelo método FTIR. A região do infravermelho se estende desde a extremidade vermelha da região visível até o início da região de micro-ondas, sendo que, a maioria das aplicações do infravermelho corresponde à faixa de 2,5 a 50 micrometros (4000 a 200 cm^{-1}).

Segundo Ohlweiler (1981) os espectros de absorção no infravermelho formam um conjunto de bandas de grupos funcionais específicos, desta forma, o estudo do espectro infravermelho permite relacionar a absorção (ou a falta de absorção) em certas regiões de frequências com grupos vibracionais específicos de movimentos de flexão ou, com a parte restante da molécula. Assim, o estudo do espectro torna possível concluir que certos grupos funcionais se acham presentes e outros ausentes nas amostras.

O equipamento utilizado para as análises foi um modelo Bruder disponível nos laboratórios da UNESC. Foi realizada por transmissão com uma velocidade de $0,2\text{ cm/s}$ e uma resolução de 4 cm^{-1} com um intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

As análises foram realizadas nos laboratórios do IDT, localizado no IPARQUE – Parque Científico e Tecnológico da UNESC, simultaneamente com análise termogravimétrica, em que se analisava as bandas formadas em função do acréscimo de temperatura, bem como a perda de massa imposta.

A termogravimetria ou análise termogravimétrica, baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química, em função do tempo ou da temperatura. Em outras palavras, pode ser

definida como um processo contínuo que mede a variação de massa em função de parâmetros como tempo e/ou temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

O FTIR acoplado ao TGA é necessário para análise de dessulfuração pois a reação do calcário acontece em altas temperaturas, tornando-se necessária uma análise térmica conjunta.

Os ensaios termogravimétricos foram realizados em um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter, com possibilidade de variação da amostra e acompanhamento das reações do combustível.

Utilizou-se como atmosfera de trabalho nitrogênio com fluxo de 40 mL/min e taxa de aquecimento 10°C/min.

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS

Os resultados da caracterização do carvão de referência, dos componentes do combustível proposto (rejeitos do carvão, biomassa, reagente dessulfurante) e do carvão de referência, após secagem natural, se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 – Características dos componentes do combustível e do carvão de referência.

Parâmetros	Carvão de referência	Rejeito de carvão		Biomassa pó de serra	Calcário
		Torta do flotado	Torta da bacia de finos		
Umidade (%)	3,35	2,97	3,08	22,23	1,56
PCS (kcal/kg)	4636	6306	2628	5803	-
Enxofre (%)	1,60	1,91	2,91	0,33	0,29
Cinzas (%)	45,80	22,91	68,37	0,46	58,58
Matéria volátil (%)	20,99	22,10	13,45	84,43	41,31
Dens. Apar. (kg/m ³)	900	816	1047,62	285,06	1224,10

Destacam-se os teores de umidade do pó de serra com intervalo de 15 a 30%, teor este que ajuda nas interações de pontes líquidas necessárias para a granulação, porém, dificultam a obtenção de uma granulometria homogênea. Apesar disso as fibras presentes na sua constituição facilitam o processo de segregação na etapa de mistura, evitando a formação de “grumos” que dificultam a etapa de granulação.

Com relação aos rejeitos do carvão mineral, destaca-se que tanto a torta de flotado quanto a da bacia, na forma bruta apresentaram teores de umidade acima de 30%, necessitando de uma pré-secagem para viabilizar o seu uso na etapa de mistura e granulação. Para redução da umidade, estes rejeitos foram espalhados ao ar livre, expostos ao sol e com revolvimento até que a umidade ficasse abaixo de 15%.

4.1 PRODUÇÃO DO COMBUSTÍVEL ECOLÓGICO

Fundamentado nas análises das matérias primas, o processo de formulação do combustível competitivo ao carvão mineral se deu por uma mistura dos potenciais

fornecedores de energia de forma a apresentar parâmetros semelhantes de constituição do carvão. Desta forma, a mistura dos componentes teve como formulação: biomassa (48,5%), torta rejeito (15,3%) e torta flotado (36,2%).

4.1.1 Granulação

A produção dos grãos inclui adição de água no processo para fins de aglomeração do material. As quantidades contabilizadas para cada batelada, bem como os resultados do analisador de umidade estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Massa de água acrescentada (mL) e umidade medida (%) em cada formulação.

Batelada	F-B	F-1M	F-2M	F-3M
1	715	650	640	540
2	430	450	640	600
3	450	800	640	570
4	450	800	600	600
5	450	-	630	600
6	450	-	-	600
Umidade média (%)*	36,12	32,68	29,56	40,94

*A umidade medida foi a do grão recém formado (não foi exposto a qualquer tipo de secagem)

Cabe ressaltar que as quantidades de massa para cada formulação foram diferentes, porém, sempre totalizando 6kg de produção. As bateladas tiveram capacidades de 1 kg, 1,5kg, 1,2kg e 1kg para as formulações F-B, F-1M, F-2M e F-3M respectivamente, e tiveram como objetivo otimização do processo, porém o equipamento laboratorial não manteve a mesma performance com a troca de massa, desta forma, voltou-se à condição inicial (1 kg). Destaca-se os valores elevados de umidade do grão recém formado, tornando-se necessária uma etapa de secagem, que foi realizada, neste caso, por exposição ao sol, de forma natural. As desvantagens do alto teor de umidade são descritas ao longo desta seção.

A adição de água auxiliar na fase de aglomeração e crescimento dos grânulos foi essencial para o processo, porém, durante a última etapa do procedimento experimental de granulação, notou-se dificuldade na formação dos grânulos, e por este motivo, optou-se por adicionar uma etapa apenas para fins de conformação do grânulo.

Devido à condição fibrosa do pó de serra e a diferença de densidade entre os componentes da mistura, a formação do grânulo com superfície conformada foi dificultada, porém a homogeneização dos materiais foi satisfatória. A fim de conformar a superfície do grão e melhorar a eficiência de granulação, utilizou-se um prato peletizador como segunda parte do processo.

Desta forma, ao sair do granulador intensivo, submeteu-se o combustível a uma etapa no prato peletizador, onde, controlava-se a agitação e a quantidade de massa na operação, esta, que sob efeito cascata e conseqüente rolamento dos grânulos, conferiu a forma desejada do combustível.

O prato peletizador tem baixa eficiência de granulação (quantidade de grânulos formados por massa adicionada), porém, efetuou-se a alimentação com material aglomerado, e não apenas de uma mistura de pós. Desta forma, obteve-se aumento na eficiência de granulação, resultando em poucas perdas do material de alimentação.

Devido à etapa do prato, houve algumas diferenças nas granulometrias, uma vez que o controle deste parâmetro é mais difícil no peletizador do que na máquina de mistura intensiva. Os resultados dos testes granulométricos constam na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados do ensaio granulométrico do combustível proposto considerando as diferentes relações Ca/S e do branco.

Peneira (mm)	Branco	1M	2M	3M
4	6	10,4	23,7	7,64
2	60,9	71,7	59,6	50,83
1	30,3	13,1	14,1	37,87
Fundo	2,8	4,8	2,6	3,43

Os ensaios demonstram majoritariamente, granulometrias de 1 e 2mm, sendo que, em todos os casos, as frações retidas nas peneiras de 2mm representam mais que 50% do total da massa de ensaio.

Esta granulometria se aproxima do carvão de referência utilizado em fornalhas de leito fluidizado no polo cerâmico do sul de Santa Catarina. O diâmetro de partícula é um importante parâmetro para ensaios de fluidização, pois está relacionado quadraticamente com a perda de carga na fase de transição do leito fixo para o fluidizado, conforme demonstrado na Equação de Ergun (Eq. 4).

Parâmetros como densidade do combustível também refletem na performance fluidodinâmica. Os resultados das análises de densidade aparente foram:

- Formulação branco – 460,98 kg/m³;
- Formulação 1M – 475,6 kg/m³;
- Formulação 2M – 480,99 kg/m³;
- Formulação 3M – 486,4 kg/m³.

Também foram realizadas as análises de densidade para o carvão de referência e para a biomassa utilizada (pó de serra), apresentando uma densidade de 900 kg/m³ e 245,25 kg/m³ respectivamente.

As densidades das formulações de forma geral, ficaram menores que as do carvão referência, em uma porcentagem máxima evidenciada de 48,4%. Pela quantidade de biomassa adicionada na fórmula, a queda de densidade em relação aos rejeitos já era esperada. Pode-se concluir com isso, que comparando em relações volumétricas equivalentes, o combustível ecológico proposto reduz a eficiência térmica do equipamento, tornando-se necessária uma maior quantidade deste para atingir a equivalência térmica. Estima-se que uma adição 1,86 vezes maior de combustíveis granulados em volume seria necessária para igualar a massa do carvão.

Sabe-se também, que as formulações apresentam maior teor de voláteis, estes, que são relacionados à reatividade de queima (evidenciada nas primeiras etapas da combustão) conforme consulta aos estudos de Ideias (2008), ocasionando uma perda de massa mais intensa e rápida, condicionando um menor tempo de residência na câmara. A maior reatividade pode garantir ao combustível uma maior

competitividade com o carvão, minimizando as perdas de eficiência nas relações $v/v\%$.

Em base mássica, as formulações dispõem de poderes caloríficos maiores em relação ao combustível fóssil, ou seja, para uma mesma quantidade em massa, o granulado fornece maior energia do que o carvão na queima.

Questões como transporte e armazenamento tornam-se mais vantajosas com uma densificação do grânulo em relação à biomassa. Alguns dos pontos negativos para viabilização de um processo de queima de biomassa estão relacionados ao alto custo de transporte desta, custo este relacionado ao volume de material a ser transportado. Desta forma, o custo de transporte inviabiliza o uso da biomassa quando a fonte geradora se encontra distante do centro de queima.

Assim, o raio econômico relativamente reduzido é um dos principais problemas referentes à queima desta fonte renovável de energia. Além disso, baixa densidade implica em maior volume de armazenamento, conseqüentemente, grande área para estocagem, que deve ser feita sob certas condições para que não ocorra degradação do material.

O teor de umidade está relacionado com o desempenho térmico do material, sendo que, quanto maior este, menor será o poder calorífico líquido do combustível. Isso se deve ao fato de que a primeira etapa em um processo de queima, é a de secagem do material, ou seja, parte da energia é cedida para que ocorra a evaporação da água que difunde do interior da partícula através dos poros, para o ambiente.

As análises de umidade demonstram elevados percentuais nas formulações, diminuindo assim, o poder calorífico útil do combustível. A etapa de secagem torna-se essencial para o processo, podendo ocorrer ao natural (por exposição ao sol em pátios de movimentação de matéria prima) e neste caso, requer amplo estudo logístico e espacial. Outra alternativa é a secagem industrial por meio de secadores a rolos, devido à baixa degradação térmica imposta, e pela movimentação em cascata, que auxilia no processo de conformação de grânulos.

4.1.1.1 Ensaio de resistência mecânica dos grãos de combustível

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão mecânica foram realizados para cada batelada de formulação e após a obtenção medida de umidade. Desta forma, os ensaios foram realizados com os grãos considerados secos, ou seja, com umidade menor que 10%. Para cada batelada realizou-se três medições e fez-se a média, e depois realizou-se as médias entre as bateladas. Os resultados obtidos foram os seguintes:

- Formulação branco – 1,096 kgf/cm²;
- Formulação 1M – 1,333 kgf/cm²;
- Formulação 2M – 1,324 kgf/cm²; e
- Formulação 3M – 1,402 kgf/cm².

Observa-se um aumento na resistência mecânica dos grânulos com a adição de calcário. A adição do agente dessulfurante na formulação garante ao grão uma maior resistência, característica importante para questões relativas à estocagem do produto. Por exemplo, caso efetuada a estocagem em silos de armazenamento, os grânulos terão que resistir à pressão estática referente à altura de grãos confinados no silo para evitar o esfarelamento. Para questões de transporte, tanto em caminhões, quanto em correias de alimentação, a resistência mecânica do material também se torna relevante, pois nestas situações, os grânulos serão, de forma similar aos silos, pressionados contra paredes ou ainda pelos próprios grãos.

4.1.1.2 Área superficial dos grãos de combustível

A área superficial é também um parâmetro importante a ser considerado na seleção do combustível, influenciando nas transferências de calor e consequente reatividade de queima. Os resultados das análises BET foram:

- Carvão referência – 1,529 m²/g;
- Formulação branco – 1,724 m²/g;
- Formulação 1M – 1,409 m²/g;
- Formulação 2M – 1,026 m²/g; e
- Formulação 3M – 1,218 m²/g.

A formulação branco apresentou uma maior área superficial por grama de combustível em relação ao carvão, evidenciada pelos materiais constituintes da mistura. A biomassa, por ser muito fibrosa e de baixa aderência, ao aglomerar com os rejeitos de carvão, formou uma estrutura porosa, ou seja, com mais espaços vazios (preenchidos por ar) por unidade de massa. A área superficial influi diretamente nos fenômenos de transferência de calor, que são regidos principalmente pelas equações:

Fenômeno de transferência de calor	Equação geral
Condução	$Q = -k.A.\frac{dT}{dX}$
Convecção	$Q = h.A.(T_o - T)$
Radiação	$Q = \epsilon.\sigma.A(T_1^4 - T_2^4)$

A presença do termo relacionado à área (A) está incluso em todas as formas de transferência de calor como um fator multiplicativo. Ou seja, para as mesmas condições de processo, uma maior área de troca, neste caso a superficial do combustível, implica em uma maior transferência energética. Conclui-se com este resultado, que a formulação branco além de possuir um maior poder calorífico superior, tem uma maior transferência térmica por unidade de massa devido à área superficial.

Com relação às demais formulações, as áreas de superfície apresentaram-se, de forma geral, menores que as do carvão referência. Este resultado é plausível e condiz com a inclusão do calcário, que por sua vez é menos poroso que os demais componentes, preenchendo os espaços vazios observados na formulação “branco”.

Além disso, conforme destacou Samaniego (2011), quando submetido à alta temperatura, uma das etapas reativas do calcário é a de sulfatação, tendo como produto o sulfato de cálcio, que ocorre na superfície do absorvente ocasionando bloqueio dos poros. Esta é uma das razões da utilização do excesso estequiométrico de calcário para neutralização do SO₂, numa tentativa de suprir as ineficiências absorptivas providas pelo bloqueio de poros.

Ainda segundo Samaniego (2011), na medida que ocorre a sulfatação, a absorção do gás sulfuroso pelo agente neutralizante é dificultada. Porém, como a

análise BET ocorre à baixas temperaturas, a sulfatação não influi na área superficial em primeiro momento, mas é um fator que pode prejudicar a performance térmica das formulações a temperaturas mais elevadas, assemelhando-se ao fenômeno de núcleo não reagido. Contudo, destaca-se que os valores que correspondem à área superficial dos combustíveis formulados, diferenciaram-se pouco da referência, indicando em primeira instância, que não haverá reduções bruscas de reatividade.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMBUSTÍVEL PROPOSTO

Os resultados das análises imediatas dos combustíveis formulados, juntamente com o carvão referência se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 – Características do combustível proposto considerando as diferentes relações Ca/S, do branco e do carvão de referência

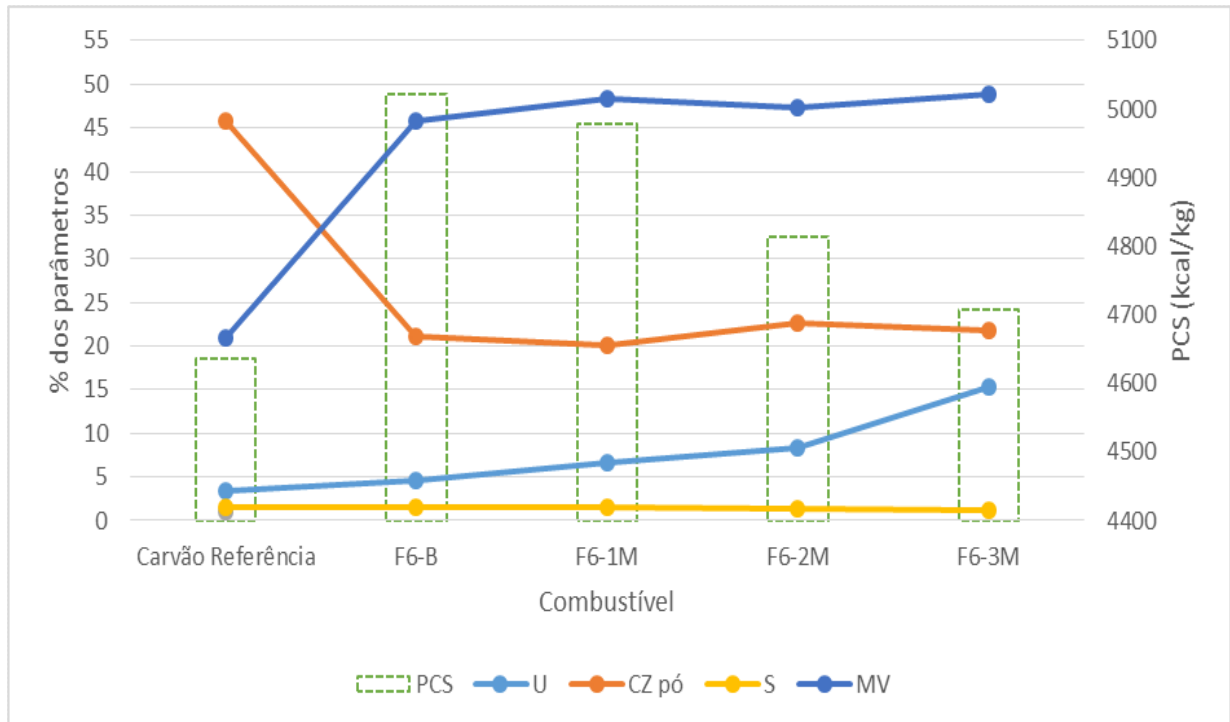
Parâmetros	Carvão de referência	Branco (sem CaCO ₃)	Formulações com diferentes Ca/S		
			1M	2M	3M
Umidade (%)	3,35	4,67	6,67	8,30	15,33
Teor de cinza (%)	45,80	21,11	20,14	22,63	21,71
Enxofre (%)	1,60	1,58	1,54	1,37	1,26
Matéria volátil (%)	20,99	45,71	48,31	47,26	48,84
PCS (kcal/kg)	4636	5022	4979	4813	4708

Dentre as formulações dos grãos, a única matéria prima variada foi a massa de calcário adicionada com objetivo de testar a melhor eficiência de neutralização dos gases de enxofre. Nota-se, com uma análise geral dos resultados apresentados na Tabela 5 que ao aumentar a razão Ca/S no combustível, um decréscimo de poder calorífico superior é evidenciado. As hipóteses que estão ligadas a esta diminuição do PCS, condizem com o fato de que, ao reagir no processo de combustão, o calcário disponível na forma de CaCO₃ absorve energia do ambiente, caracterizando uma fração de reação endotérmica, corroborando o que Samaniego (2011) diz.

Uma perda de 7% de PCS em relação ao branco foi evidenciada na maior relação Ca/S. A adição do calcário no combustível também altera a parcela que

contribui com a geração de calor em massa, pois este, não possui características comburentes. A alteração de potenciais frações combustíveis por massa da formulação altera o poder calorífico resultante (Figura 17).

Figura 17 - Comparativo da análise imediata dos combustíveis formulados e carvão de referência.



Fonte: autor (2016)

Quanto ao teor de cinzas, conforme o esperado, houve uma redução dos percentuais de inertes em todas as formulações em relação ao carvão de referência. Uma redução de até 56% de cinzas é apresentada na formulação de Ca/S = 0,5, e, isso se deve ao aumento da quantidade de voláteis presentes nos combustíveis elaborados. Uma vez que a biomassa utilizada apresenta elevada quantidade de voláteis (cerca de 84%), o aumento deste parâmetro em relação ao carvão se deu de forma consequente.

A queima dos voláteis está relacionada à perda de massa do material, desta forma, aumentando a reatividade de queima e geração de calor em um menor espaço de tempo. Uma consequência deste fato seria um menor tempo de retenção do combustível em câmara de combustão.

Todas as formulações apresentaram menores teores de enxofre em relação à referência, porém, a redução não ocorreu como o esperado. Um valor máximo de

aproximadamente 22% de redução no teor de enxofre característico da composição do material foi verificado na formulação $\text{Ca/S} = 1,5$. Uma das hipóteses para a redução não ter sido tão acentuada na composição química do novo combustível é a variação destes parâmetros nos rejeitos de carvão mineral, que, da forma como são dispostos ou tratados, apresentam maiores ou menores teores de enxofre, bem com variações em outros parâmetros, e neste caso, subestimou-se a porcentagem do enxofre elementar presente nestes materiais.

Quanto à umidade, nota-se que, com um aumento dos percentuais de calcário na formulação aumenta-se também, o percentual de umidade do combustível, mostrando que o calcário tem propriedades de retenção de água. Este parâmetro está relacionado com o poder calorífico líquido, que é de fato, o calor útil gerado pelo combustível.

4.3 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS DO COMBUSTÍVEL

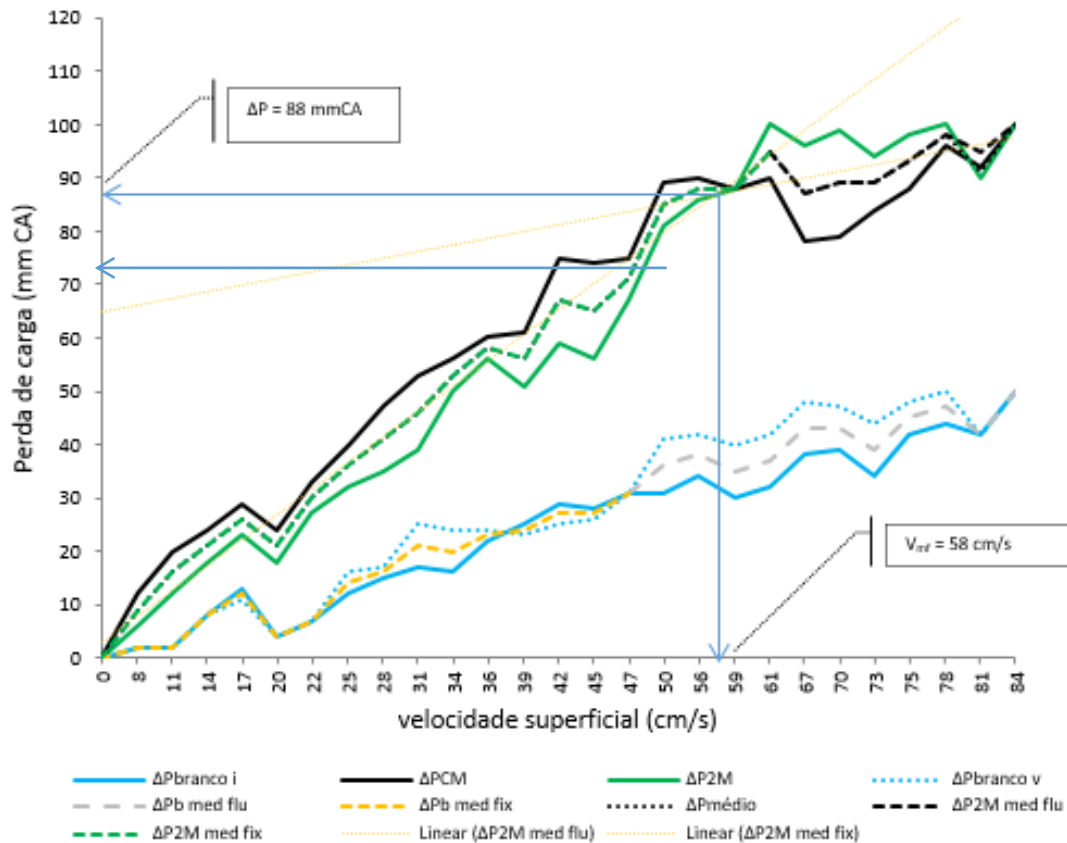
Os parâmetros de fluidização, como perda de carga referente ao leito e placa distribuidora, velocidade superficial e curvas de fluidização foram obtidos através do ensaio de bancada de leito fluidizado a frio. Cabe ressaltar, que mediu-se a perda de carga durante o experimento, e após, descontou-se a esta referente ao distribuidor, gerando assim, a perda de carga do leito.

4.3.1 Perda de carga do leito formado pelos combustíveis propostos

Para os leitos de constituição homogênea, ou seja, de carvão de referência, formulação branco e formulação 2M, a velocidade mínima de fluidização foi obtida tanto experimentalmente, quanto teoricamente. A

Figura 18 mostra o experimento para leito homogêneo de combustíveis em proporção volumétrica.

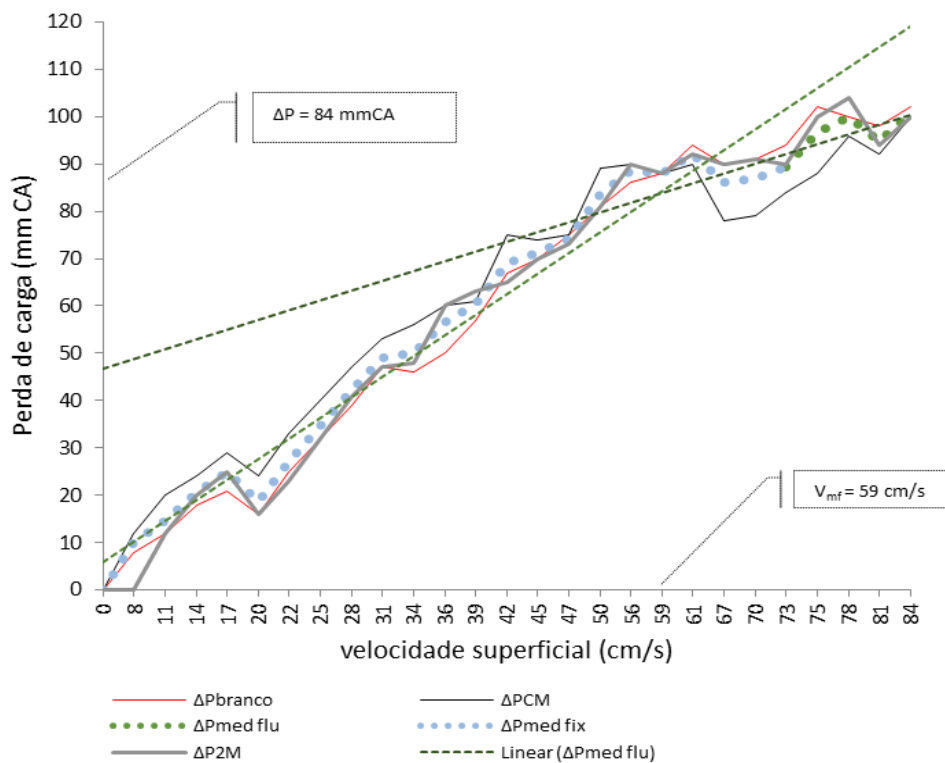
Figura 18 - Curva de fluidização para leito homogêneo de combustíveis em proporção volumétrica



Pode-se constatar, que para o ensaio com leito de formulação branca, os valores de perda de carga foram relativamente menores em função do acréscimo de velocidade superficial, enquanto a formulação 2M e o carvão de referência apresentaram comportamentos semelhantes. As linhas tracejadas indicam média entre as curvas, no caso, realizou-se duas médias uma vez que o branco apresentou discrepância com os demais. Apesar disso, as velocidades mínimas de fluidização foram observadas em uma mesma faixa, e a média delas foi obtida através do método gráfico, com valor de aproximadamente 58 cm/s e perda de carga média relacionada de 88 mmCa.

Observa-se também, que a primeira etapa do experimento, caracterizada pela fase de leito fixo e perda de carga linear e crescente, para leito homogêneo, foi muito mais longa, conseqüentemente a perda de carga para vencer o peso do leito foi maior nestes ensaios quando em relação ao leito com inertes e estes comportamentos diferenciam-se pelos parâmetros da equação de Ergun, ou seja, quando se altera porosidade, esfericidade, diâmetro de partícula e densidade do leito experimental, mudanças nas perdas de carga relacionadas às velocidades de gás ascendente são constatadas. Para os leitos homogêneos em comparativos em massa (p/p) analisa-se a Figura 19.

Figura 19 – Curva de fluidização para leito homogêneo em proporção mássica.



Para as proporções em massa, a curva do branco ajustou-se às demais, que apresentaram comportamento semelhante, indicando que as propriedades fluidodinâmicas dos combustíveis formulados são próximas às do carvão, isso pode ser explicado pela compactação do leito formado por uma coluna de comprimento maior e também devido a maior variância de granulometrias na formulação 1M, pois ao aumentar-se o leito, aumenta-se a perda de carga, tornando mais evidente e próximas da condição do experimento real. Ainda, o carvão apresentou o ponto de

maior perda de carga, e a velocidade de fluidização média foi de 59 cm/s com uma perda de carga associada de 84mmCa.

Seguindo estudos citados por Silva (2011) demonstrados no Quadro 1, calculou-se os valores teóricos de diversos autores para prever a velocidade mínima de fluidização e os resultados estão resumidos na Tabela 6. Os cálculos levam em conta, o número de Arquimedes (Ar), adimensional, que relaciona as forças gravitacionais com as forças viscosas de um regime fluidodinâmico e a partir deste, calculou-se o Reynold mínimo de fluidização e por último a velocidade mínima de fluidização. Para tal, utilizou-se valores de viscosidade e densidade do ar à temperatura ambiente de $1,82 \times 10^{-5}$ kg/(m.s) e $1,17$ kg/m³ respectivamente.

Tabela 6 – Velocidade de fluidização para carvão de referência, branco e formulação 2M.

Modelo teórico	Remf Carvão	Umf Carvão (m/s)	Remf branco	Umf Branco (m/s)	Remf 2M	Umf 2M (m/s)
Todes et al(1958)	53,22	0,55	39,15	0,30	40,36	0,31
Wen e Yu (1966)	62,32	0,64	46,01	0,36	47,42	0,37
Bourgeois e Grenier (1968)	65,28	0,67	49,00	0,38	50,41	0,39
Pillai e Raja Rao (1971)	138,91	1,44	89,65	0,69	93,55	0,73
Saxena e Vogel (1977)	84,05	0,87	63,83	0,49	65,60	0,51
Babu et al (1978)	91,10	0,94	69,42	0,54	71,32	0,55
Richardson e Jeronimo (1979)	63,14	0,65	47,30	0,37	48,67	0,38
Doichev e Akhmakov (1979)	112,12	1,16	74,06	0,57	77,11	0,60
Thonglimp et al. (1984)	65,46	0,68	48,61	0,38	50,07	0,39
Lucas et al. (1986)	59,63	0,62	44,23	0,34	45,56	0,35
Tannous (1993)	65,20	0,67	49,48	0,38	50,82	0,39
Barbosa et al (1995)	77,12	0,80	52,69	0,41	54,67	0,42
Média	78,13	0,81	56,12	0,44	57,96	0,45

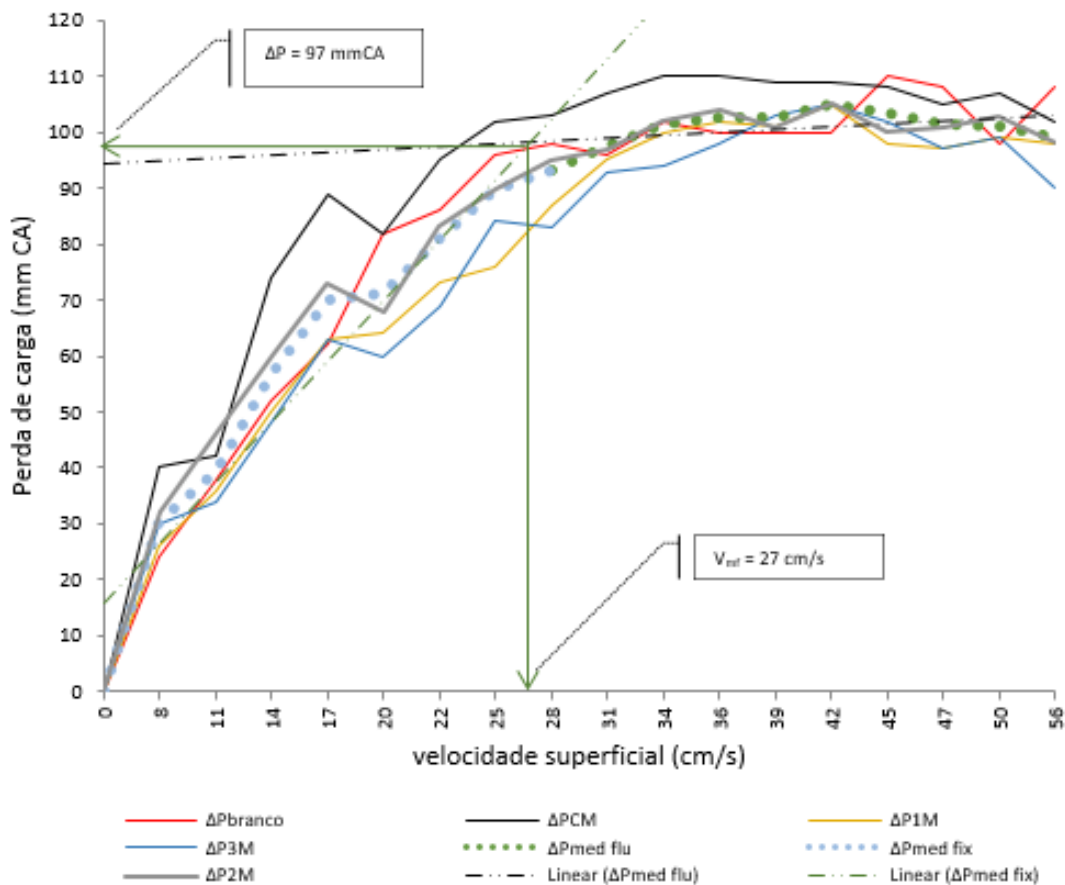
Comparando-se ao experimental, constatou-se que o modelo teórico que mais se aproxima da condição do leito de bancada é o de Todes et al. (1958) para o carvão, o de Barbosa et al. (1995) para o branco e Babu et al (1978) para o 2M em

comparações volumétricas de leito homogêneo, indicando que os modelos teóricos que se baseiam no princípio de Arquimedes têm validade experimental.

4.3.1.1 Perda de carga do leito formado pela cinza e os combustíveis propostos

As Figura 20 e Figura 21 apresentam a queda de pressão medida em função da velocidade superficial do gás para as diferentes proporções em volume dos combustíveis formulados e carvão mineral.

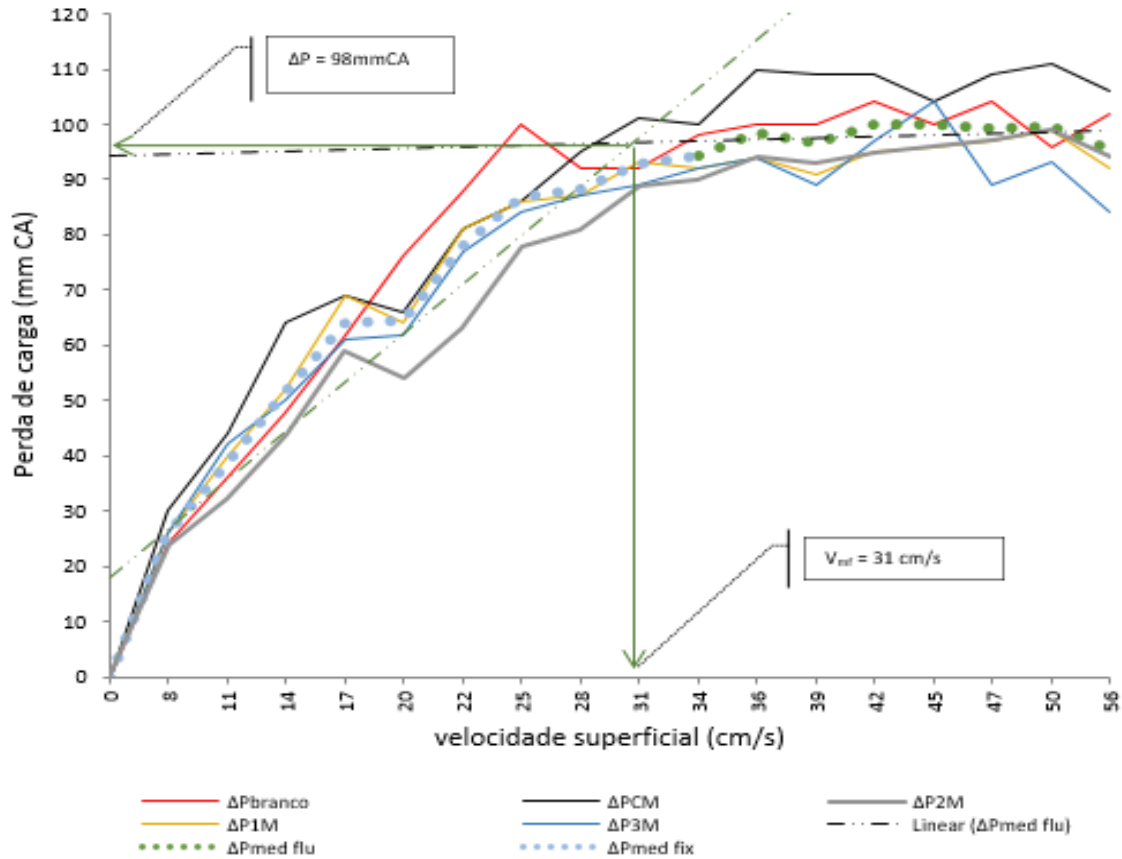
Figura 20 - Queda de pressão em função da velocidade superficial do gás para leito de 13% v/v



Cada mistura dos materiais mencionados foi aplicada junto ao leito de cinzas, obedecendo as proporções de 13% (valor aproximado ao recomendado pelo CIENTEC) e 24%, valor extrapolado ao recomendado para comparação de performances.

Comparando as curvas de fluidização entre os combustíveis formulados e o carvão de referência notou-se um padrão similar nas performances fluidodinâmicas em leito heterogêneo.

Figura 21 - Queda de pressão em função da velocidade superficial do gás para leito de 24% v/v



Em um primeiro estágio, nota-se um comportamento linear entre a queda de pressão e a velocidade superficial, ou seja, para os valores iniciais do experimento, estes dois parâmetros aumentam de forma proporcional, indicando que o leito está no estágio fixo.

A mudança entre as relações de perda de carga em função da velocidade começam a se tornar evidentes quando o contra peso do leito fixo é vencido pelo fluxo de ar ascendente, e nota-se movimentação intensa das partículas e uma consequente estabilização do ΔP . O ponto de transição é demarcado pela velocidade mínima de fluidização, que foi definida pelo método gráfico de Levenspiel e Kunii (1974) apud Silva (2011). Pra este teste, a velocidade mínima de fluidização média para as misturas foi de 27 cm/s e 31cm/s para os ensaios de 13% e 24% em volume respectivamente. Todos os ensaios de leito heterogêneo obtiveram

comportamentos semelhantes, tendo isso em vista, foi feita a média das performances e retirada a velocidade média, que aproxima-se da real para todos os ensaios. Observou-se maiores perdas de carga no ensaio de carvão de referência, com valores próximos a 110 mmCa, indicando que os grãos, fluidizam com uma menor perda de carga associada e isto se deve, pelas diferenças na composição do leito. O grão é menos denso e mais esférico, provocando mudanças nas performances de fluidização. Os valores de perda de carga média para fluidização praticamente permaneceram os mesmos (97 e 98 mmCa).

Comparando-se o ensaio de leito heterogêneo com o de leito de cinzas, a similaridade nas curvas de fluidização indicam que os componentes que comandam o experimento são: a perda de carga do distribuidor e o próprio leito de inertes (em maior quantidade).

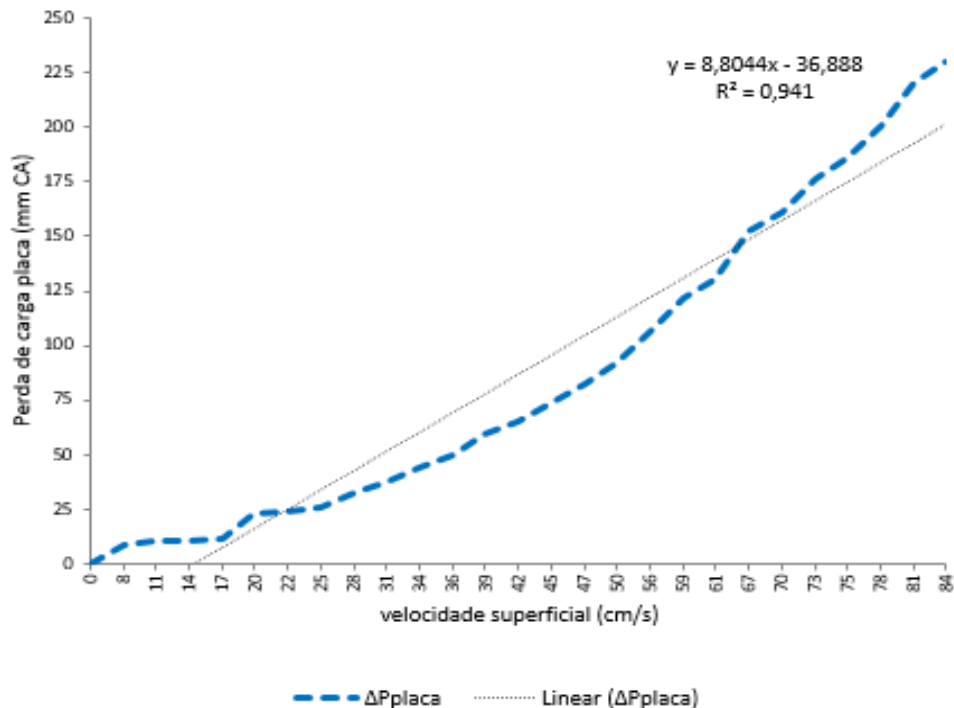
Para a extrapolação volumétrica (24%) os combustíveis apresentaram boa performance e semelhante ao carvão. Os ΔP de fluidização evidenciados foram de 98 mmCA, o carvão, por ter maior representação em massa, apresentou uma maior perda de carga provocada.

4.3.3 Perda de carga do distribuidor / placa

A perda de carga em função do aumento da vazão do gás ascendente provocada pela geometria do distribuidor foi medida para o primeiro e segundo dia de experimento e estão demonstradas na Figura 22. Nota-se, que juntamente com o leito, o distribuidor é influente na performance de fluidização.

Para os primeiros valores de velocidade superficial, a perda de carga mantém-se constante, onde na faixa de 17 a 25 cm/s constata-se uma fase transitória de comportamento. Após esta fase, a perda de carga se relaciona de forma quase linear com o aumento da velocidade. A equação de perda de carga do distribuidor obtida foi $y = 8,8044x - 36,888$ com $R^2 = 0,941$.

Figura 22 - Perda de carga do distribuidor em função da velocidade do gás



4.4 PROPRIEDADES DESSULFURANTES DO COMBUSTÍVEL

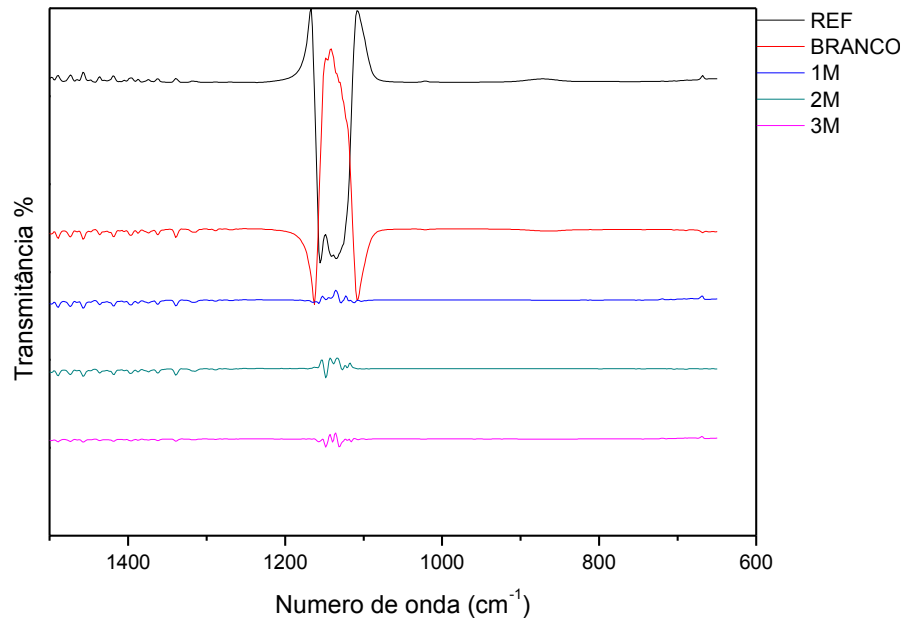
A avaliação da dessulfuração foi realizada de forma qualitativa, levando em consideração a análise das estruturas específicas nas moléculas de gás emitidas na queima consequente do método termogravimétrico com FTIR acoplado ao TGA.

Os resultados são dispostos em gráficos que relacionam a absorbância pelo comprimento de onda do infravermelho, onde cada estrutura ou grupo funcional possui uma faixa de identificação ao submeter-se ao FTIR.

A análise de dessulfuração dos combustíveis, desta forma, pode ser comparada através da intensidade das bandas referentes à emissão de SO_2 formadas nas faixas de 1310 à 1350 cm^{-1} e de 1140 à 1200 cm^{-1} .

Reduziu-se a escala gráfica do número de onda de 600 até 1500 cm^{-1} para melhor visualização e comparação das bandas de SO_2 formadas. A Figura 23 mostra os resultados para a faixa de 100 - 200°C . Para fins comparativos, os resultados foram dispostos em diferentes faixas de temperaturas para verificação do comportamento emissivo dos combustíveis submetidos à análise de TGA.

Figura 23 - Análise das bandas de SO₂ para faixa de temperatura de 100-200°C.



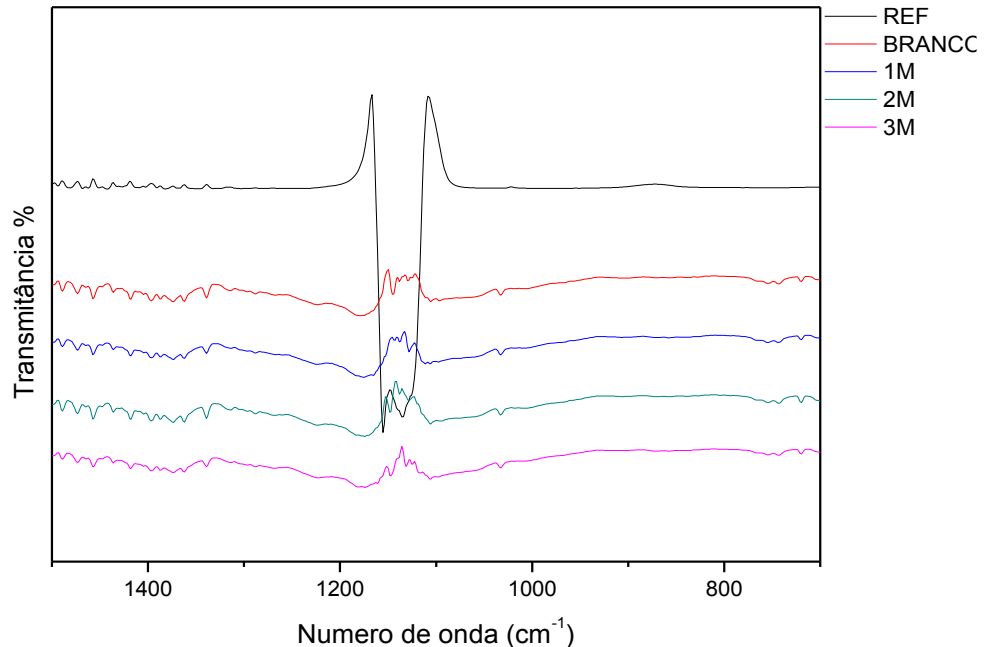
As sobreposições foram efetuadas de forma proporcional em escala para os valores de absorbância, a ausência dos valores no eixo y tem como propósito, unicamente, a comparação das intensidades das bandas para determinado número de onda, estas, que estão proporcionais às unidades de absorbância.

Nota-se que para esta faixa de temperatura, já há desprendimento das moléculas de enxofre presentes na composição do combustível, e as bandas identificadas pela vibração de ligação de S=O tornam-se visíveis entre 1100 e 1200 cm⁻¹, faixa esta, que também foi analisada por Peruch (2002), para análises envolvendo compostos sulfurosos.

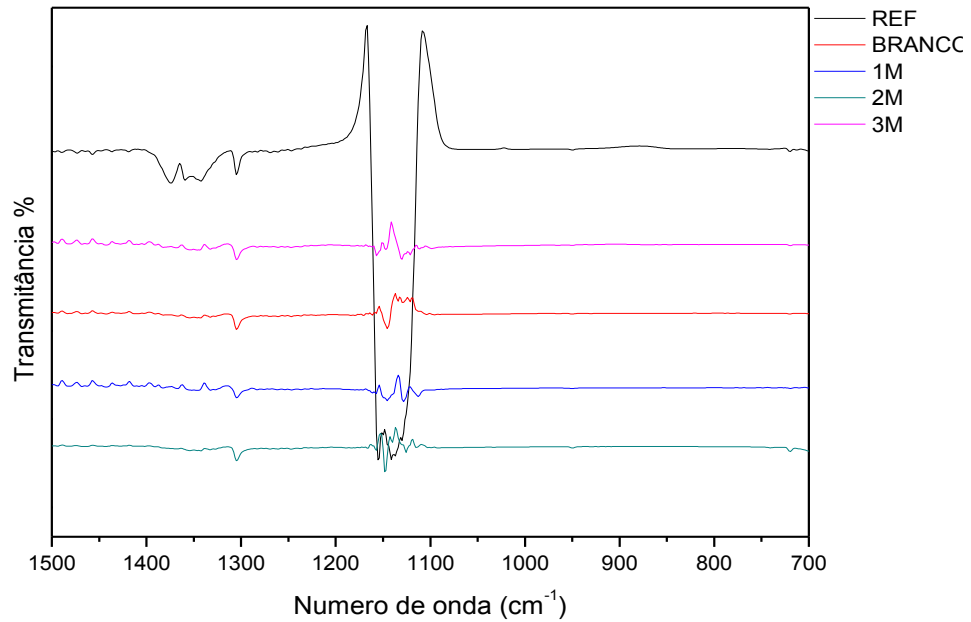
O carvão de referência e a formulação branco, que possuem teor de enxofre semelhantes, apresentam também, bandas de intensidade idênticas referentes ao SO₂, indicando que, estão emitindo, o gás sulfuroso em mesma proporção. Para as demais fórmulas, nota-se a diminuição da intensidade da banda, comprovando a eficiência da inserção do agente dessulfurante na formulação, que, apesar de possuir teores de enxofre semelhantes ao branco e ao carvão, emitem quantidades significativamente reduzidas em relação à estes, devido à absorção do SO₂ promovida pelo calcário. Nota-se um melhor resultado para a formulação 3M, porém,

não é possível afirmar com total certeza, uma vez que a medida é qualitativa. As emissões referentes à faixa de 300-400°C estão dispostas na Figura 24.

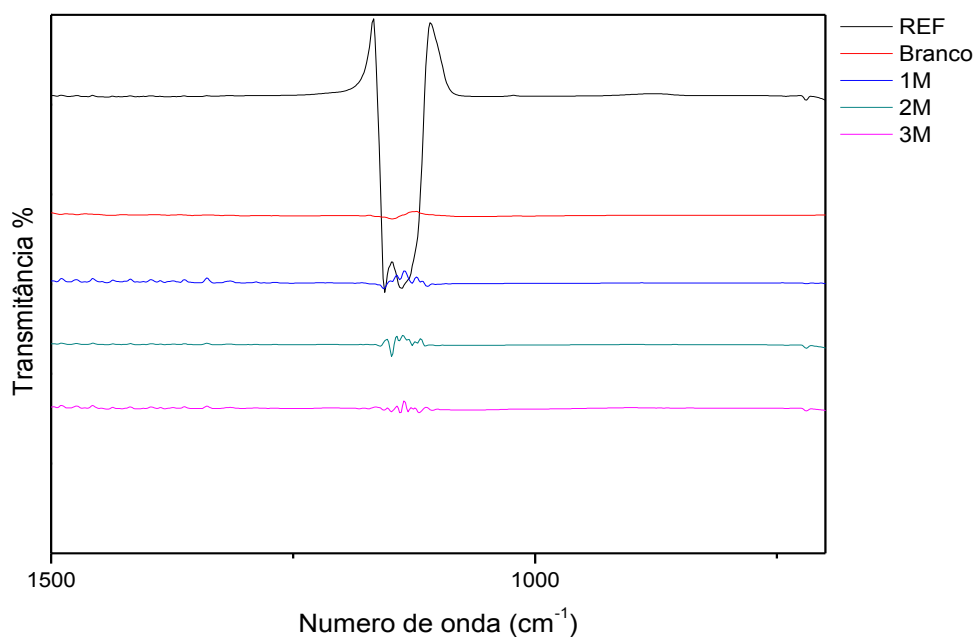
Figura 24 - Análise das bandas de SO₂ para faixa de temperatura de 300-400°C.



Para esta faixa de temperatura, o carvão de referência emite menos SO₂ quando comparado à faixa anterior, porém ainda, de forma intensa. A principal mudança de comportamento foi constatada pela análise do branco, que reduziu de forma expressiva as emissões de enxofre. Uma das hipóteses para justificar esta redução, é de que, enquanto o carvão possui cerca de 1,60% de teor de enxofre em toda extensão da massa carbonosa e emite compostos sulfurosos ao decorrer do aumento de temperatura, o branco, tem enxofre proveniente da parcela de rejeitos de carvão incorporados na massa (cerca de 56%), já que a biomassa contribui de forma insignificante para este teor. Assim, a parcela de massa que emite gases sulfurosos na formulação branco é expressivamente menor e ocorre nas primeiras rampas térmicas do TGA e resultam das respectivas perdas de massa parciais do processo de devolatilização. Desta forma, para esta faixa de temperatura, as emissões sulfurosas das formulações tiveram intensidades semelhantes e inferiores à do carvão mineral. Comportamentos semelhantes foram identificados também para as faixas de 500-600°C demonstrados na Figura 25.

Figura 25 - Análise das bandas de SO₂ para faixa de temperatura de 500-600°C

Observa-se que, em relação à Figura 25, os padrões de emissão são idênticos para esta faixa de temperatura. As emissões registradas nas temperaturas mais altas do TGA estão dispostas na Figura 26.

Figura 26 - Análise das bandas de SO₂ para faixa de temperatura de 750-850°C

Para análise das emissões de enxofre nas temperaturas próximas às de operação de fornalha, observam-se as bandas formadas nas regiões de 1100 à 1300 cm^{-1} . Nota-se, que as emissões da formulação branco cessaram, pois ocorreram de forma mais intensa em temperaturas anteriores. O carvão ainda emite de forma intensa enxofre, porém, o pico tem menor amplitude comparada com as outras situações. Foram os últimos registros de bandas de emissão para as formulações identificados pelo TGA/FTIR.

De forma geral, o carvão de referência, apresenta a banda mais intensa (de maior amplitude) na faixa de comprimento de onda referida, em todas as faixas de temperatura, significando que, o carvão emite maior quantidade de dióxido de enxofre em suas emissões. Apesar de se tratar de uma análise qualitativa de dados, é possível afirmar que as emissões de gases de enxofre durante a queima do carvão de referência ocorrem de forma mais intensa quando se compara com a emissão do combustível proposto, e ainda, que essas emissões tendem a reduzir na medida que se aumenta a quantidade de calcário na formulação. Isto porque uma notável redução na amplitude das bandas das formulações que incluíram o agente dessulfurante na composição é observada e, segundo McMurry (2011), a intensidade está relacionada em fatores quadráticos com a amplitude de onda.

Para a mesma faixa de comprimento de onda do carvão, as formulações apresentam bandas semelhantes, porém, comparativamente de baixíssima intensidade. As emissões para as faixa de temperatura estabelecidas mostram um padrão de decréscimo conforme aumenta-se a relação Ca/S dos combustíveis, ou seja, pela análise qualitativa, as emissões de SO_2 dos combustíveis formulados são maiores na formulação 1M e menores na 3M qualitativamente.

Os resultados comprovam, mesmo que qualitativamente, a redução nas emissões de dióxido de enxofre dos combustíveis formulados através da inclusão de um agente de neutralização.

A neutralização de compostos sulfurosos utilizando-se óxidos de cálcio é bem difundida e bastante usual nos leitos de queima industriais, porém, a estocagem do agente neutralizante, bem como a sua alimentação é realizada de forma separada da alimentação do combustível. Esta prática é conhecida como neutralização *in situ*. A proposta da inclusão do agente dessulfurante no grânulo tem como principal objetivo, além da redução de emissões, uma facilitação tanto nas questões de

logística, quanto nas questões de aplicação do agente. O grânulo pode ser queimado diretamente, evitando etapas adicionais no processo, como a dessulfuração *in situ*, uma vez que o próprio combustível possui o agente dessulfurante na sua constituição.

Além disso, a queima do combustível proposto implica em menor gasto com produtos químicos para uma possível etapa de dessulfuração via úmida, no lavador de gases, etapa esta necessária tanto para atendimento à legislação ambiental, quanto para evitar a formação de compostos sulfurosos corrosivos que podem atacar quimicamente os equipamentos industriais.

Todavia, a endotermia de calcinação, conforme discutida por Samaniego (2011), reduz o PCS do combustível. Desta forma, a formulação 3M emite menor quantidade de SO₂ para atmosfera e ao mesmo tempo apresenta menor poder calorífico entre os combustíveis ecológicos propostos.

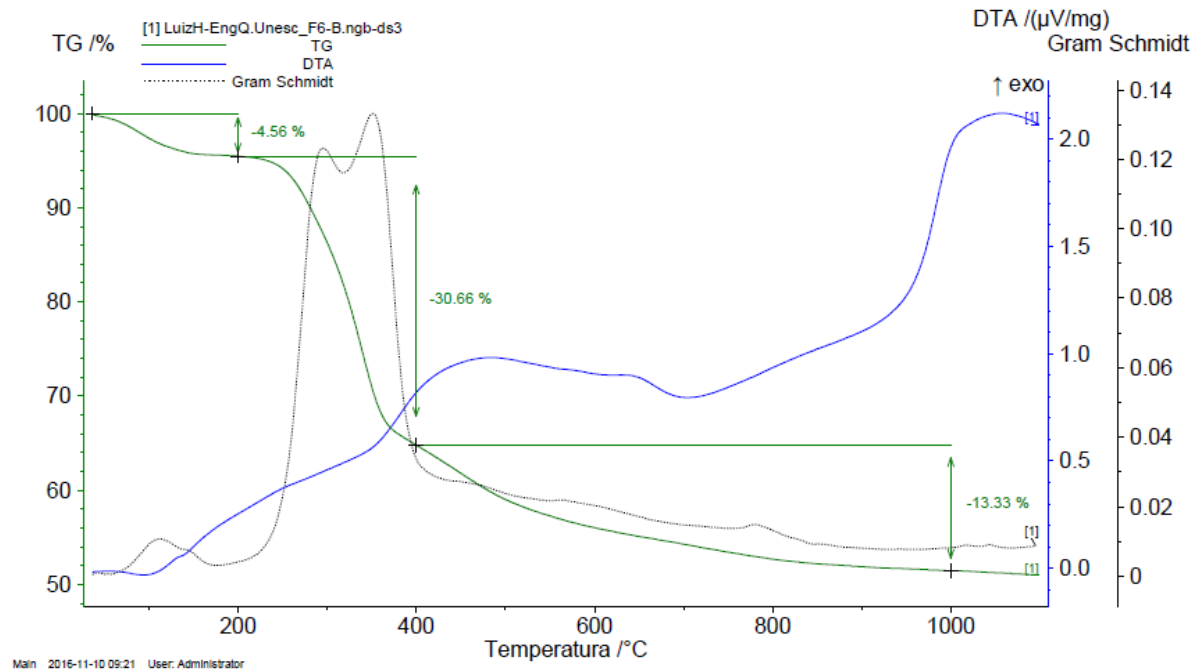
Uma análise técnica e econômica deve ser realizada para avaliar o custo benefício em relação às razões de Ca/S empregadas. O objetivo principal na redução é atender à resolução CONAMA 08/1990 e não necessariamente, atingir a menor emissão de SO₂. Desta forma, caso a formulação 1M atenda às condições legais de forma satisfatória e com considerável folga para variações de processo (situação hipotética), torna-se uma opção melhor do que a 3M devido ao maior PCS, mesmo com emissões um pouco maiores. Para melhor avaliação, se faz necessário estudos quantitativos para validação desta hipótese.

Além disso, cabe destacar que a resolução CONAMA 08/1990 estabelece padrões de emissão em função da potência nominal da fonte. Desta forma, é possível que um equipamento com capacidade nominal superior a 70 MW necessite utilizar uma formulação Ca/S maior (2M ou 3M) para atender tal regulamentação, uma vez que a taxa de SO₂ estabelecida é menor (2000 g de SO₂/Gcal); enquanto que para um equipamento com capacidade menor que 70 MW talvez a formulação Ca/S 1M satisfaça o limite estabelecido, já que nestes casos a taxa do poluente é maior (5000 g de SO₂/Gcal).

Em conjunto à análise de espectroscopia do infravermelho por FTIR realizou-se as análises termogravimétricas para as formulações branco, 1M, 2M e 3M, bem

como para o carvão de referência. O resultado da análise termogravimétrica para a formulação branco se encontra na Figura 27.

Figura 27 - Análise TG para formulação Branco

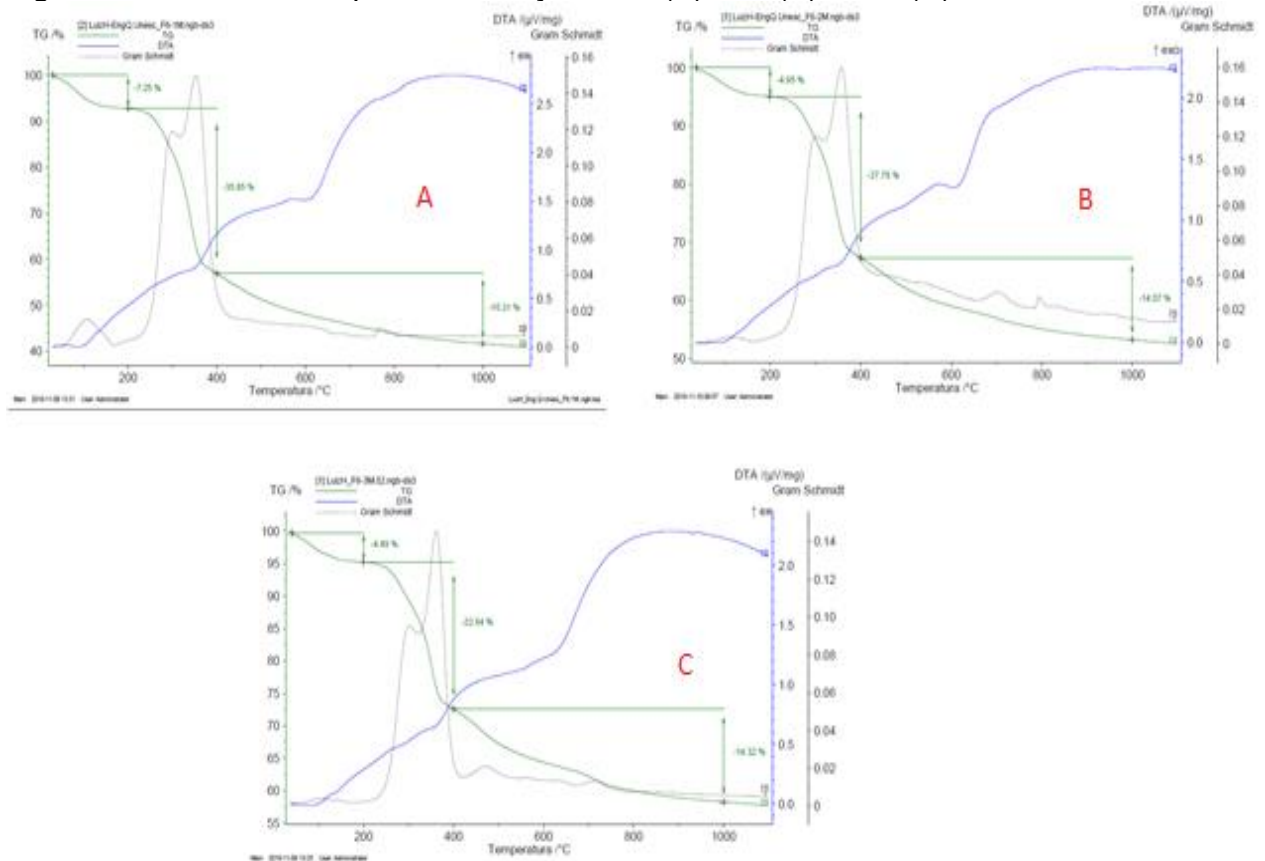


Nota-se uma perda de massa acentuada ao atingir 100°C de aquecimento referente à etapa de secagem da biomassa com características endotérmicas. Até atingir 200°C houve uma perda de 4,58% total da massa referente principalmente à secagem do material. No intervalo de 200 à 500°C ocorre a queima dos voláteis da biomassa, conhecido por desvolatilização ou pirólise, juntamente com as perdas relacionadas ao conteúdo de celulose e hemicelulose.

A perda de massa foi evidenciada de forma mais acentuada até atingir 400°C, perdendo um equivalente de 30,66% de massa. Nota-se uma rampa exotérmica durante este intervalo de temperatura, justificado pela energia liberada na queima da matéria volátil no combustível. Logo após a liberação destas matérias voláteis, o que resta é a massa carbonizada formada majoritariamente por carbono e cinzas. Nas temperaturas seguintes ao intervalo de liberação dos voláteis a perda de massa é menos intensa, representando 13,3% no intervalo de 400° a 1000°C com pico exotérmico ao aproximar-se da temperatura final. Segundo Linhares et al. (2016) à partir dos 450°C a biomassa tem perdas de massa referentes a degradação da

lignina presente na mesma. As análises termogravimétricas para as formulações 1M, 2M e 3M encontram-se na Figura 28.

Figura 28 - Análises TG para formulações 1M (A), 2M (B) e 3M (C)



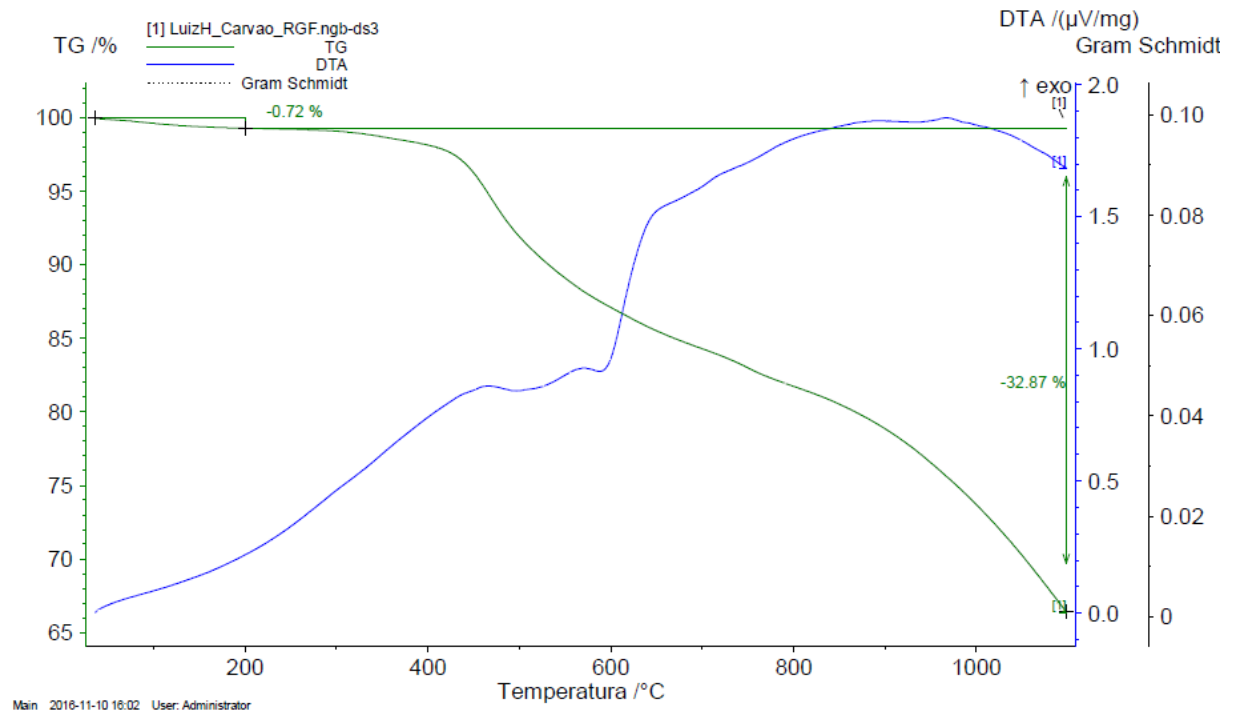
Para as formulações com calcário incorporado, as rampas de perda de massa e endo/exotermia são semelhantes as do branco, porém, após a liberação dos voláteis, ao aproximar-se da faixa de 800°C a exotermia tende a cessar por instantes e a parábola formada tende à uma orientação para baixo, indicando endotermia, evidenciada talvez pela calcinação do CaCO_3 presente, reação de característica endotérmica. As perdas de massa relativas as rampas de temperatura estão dispostas na Tabela 7.

Tabela 7 – Perdas de massa referentes as etapas de aquecimento

Etapa de queima	FM-1	FM-2	FM-3	Comportamento	Faixa de temperatura
Secagem (Perda de água)	7,25%	4,95%	4,49%	Endotérmico	0°C – 100°C/200°C
Desvolatilização	35,85%	27,78%	22,64%	Exotérmico	200°C-400°C/500°C
Carbonização/Combustão	15,21%	14,07%	14,32%	Exotérmico até provável Calcinação	500°C +

O resultado da análise termogravimétrica para a formulação branco se encontra na Figura 29.

Figura 29 - Análise TG para o carvão de referência



Comprova-se através da análise termogravimétrica do carvão, que em mesmas faixas de temperatura, a perda do deste é menos acentuada que a da biomassa, devido a diferença do teor de matéria volátil. Ao comparar o carvão com os grãos formulados, pode-se validar as hipóteses de que, pelo fato de perder mais massa em um menor espaço de tempo, a menor densidade dos formulados pode ser suprida pelo menor tempo de detenção para queima, podendo competir eficientemente com o combustível atual que é o carvão. As perdas de massa envolvidas na secagem corresponderam a um máximo de 0,72% e então, a massa

decaiu até atingir o fim do experimento representando 32,87% de perda de massa. Segundo Linhares et al. (2016) a partir de 400°C inicia-se a perda de massa referente a degradação dos grupos carboxílicos presentes no carvão que são menos estáveis e degradam-se depois de atingir esta faixa de temperatura.

5 CONCLUSÃO

Os estudos de desenvolvimento do combustível ecológico proposto proporcionaram as seguintes conclusões:

- A granulação demonstrou ser uma operação unitária eficiente para mistura de compostos, homogeneização de mistura e conformação de massa, melhorando fatores como escoabilidade e características de manuseio em relação a uma mistura de pós;
- Os grânulos formados possuem consistência, com granulometria majoritária de 2mm, características físicas e químicas constantes. O processo de granulação demonstrou-se eficiente na técnica de aproveitamento de resíduos, apresentando como desvantagem a necessidade de adição de umidade;
- A incorporação do agente dessulfurante na formulação apresentou algumas influencias nas características mecânicas e termofísicas dos granulados. Com acréscimo da relação Ca/S há uma redução do poder calorífico, provavelmente devido à reação de calcinação/sulfatação endotérmica. Ao aumentar-se a relação Ca/S, também densifica-se o grão, há uma maior absorção de umidade e uma redução na área superficial em comparação a formulação branco;
- As bandas de SO₂ no espectro de absorção do infravermelho por FTIR indicam significativa redução nas emissões deste gás sulfuroso para todas as faixas de temperaturas impostas na análise para as formulações com agente neutralizante incorporado em relação ao carvão de referência, comprovando as características dessulfurantes do grão;
- Nas análises de TGA, os combustíveis ecológicos apresentaram maior redução de massa em menor espaço de tempo quando comparado ao carvão, pelo fato do alto teor de matéria volátil na composição proveniente do percentual de biomassa na formulação. Uma maior perda de massa em um menor espaço de tempo indica menor tempo de detenção na câmara de combustão, evidenciando maior reatividade;

- Os grãos formados obtiveram redução dos percentuais de geração de cinzas, maior PCS, menor teor de enxofre, porém mais umidade e densidade relativamente menor quando comparado ao carvão de referência;
- Os ensaios com leito de cinza demonstraram boa performance de fluidização, onde o grão assemelhou-se ao carvão. Notou-se nestes ensaios, que em leito heterogêneo, quem governa as características fluidodinâmicas é o próprio leito e a perda de carga do distribuidor;
- Para os ensaios com leito homogêneo de combustíveis, a formulação 2M e carvão de referência mostraram curvas de fluidização semelhantes, porém, os valores de perda de carga para o carvão foram maiores. Para a formulação branco, houve uma discrepância em relação aos outros dois leitos, por apresentar valores de perda de carga relativamente inferiores;
- As equações teóricas embasadas no número de Arquimedes (Ar) apresentaram resultados satisfatórios de previsão da velocidade mínima de fluidização quando comparado aos valores experimentais. Sendo o modelo teórico que mais se aproximou das condições reais os de Todes et al. (1958); Barbosa et al. (1995) e Babu et al. (1978) para o carvão de referência, formulação branco e 2M respectivamente;
- Devido à adição de água durante a granulação, o processo necessita uma etapa de secagem, sendo ela natural ou industrial, tornando-se necessário um estudo logístico-espacial e econômico para esta etapa;
- Por apresentar composição semelhante, características fluidodinâmicas e maior reatividade, pode-se afirmar que as formulações descritas neste trabalho tem plenas condições de substituir o carvão mineral CE4500 em equipamentos térmicos de leito fluidizado.

Tendo em vista o estudo realizado e as conclusões referentes, sugere-se para trabalhos futuros:

- Realização de testes com outros resíduos de biomassa com potencialidade para compor o combustível ecológico, como a casca e palha de arroz, entre outros;
- Levantamento da disponibilidade das matérias primas da região;

- Realização dos estudos quantitativos da retenção de enxofre por calcário nos grãos;
- Realização de um teste em escala piloto para validação dos resultados obtidos no presente estudo.

REFERÊNCIAS

BAZZO, Edson. et al. **Resultados da utilização de palha de arroz em processo de co-firing com carvão pulverizado**. TRACTEBEL, 2008. 8 p. Disponível em <www.engieenergia.com.br>. acesso em 16 de agosto de 2016.

Barros, R. W et al. **Uso de biomassa como combustível para acionamento de motores**. In 5º Encontro de Energia no Meio Rural, 2004, Campinas (SP). 2004. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 30/10/2016

BERNARDES, L.J.L. *A Granulação de Materiais*. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo: Brasil, v. 11, p. 17-22. 2006.

BRAGA, Benedito. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo, Brasil: Prentice Hall, 2002. 305 p.

BRAGANÇA, Saulo Roca. **Dessulfuração do gás de combustão do Carvão Candiota em Leito Fluidizado: Influência da Razão Ca/S, Granulometria e Composição Química do Sorbente**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS (Dissertação de mestrado). Porto Alegre, RS. 1996.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 08**, de 6 de dezembro de 1990. Dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição. Brasília/DF, 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso 10 de setembro de 2016.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional 2016: Ano base 2015**. Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2016

CASTELLAN, J.I.; CHAZAN, D. T.; D`ÁVILA, M. L.. Dessulfuração em Termoelétricas a Carvão o caso da Usina de Candiota II. In: CONGRESSO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA EM ENERGIA ELÉTRICA, 2., 2003, Salvador. **Anais do II CITENEL/2003**. Salvador: Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), 2003. p. 330 - 338. Disponível em: <<http://www.cgti.org.br/publicacoes/wp-content/uploads/2016/03/Dessulfuracao-em-Termoeltricas-a-Carvao-O-Caso-da-Usina-de-Candiota-II.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2016.

CHERIAF, Malik, et al. **Reaproveitamento dos resíduos do carvão**. In: Teixeira, E. et al.(org) *Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização*. p 373-412. 2002

CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; OLIVARES GOMÉZ, Edgardo. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Ed. UNICAMP, 2008. 732 p.

COUTO, A.G.; GONZÁLEZ ORTEGA, G; PETROVICK, P.R. **Granulação**. Caderno de Farmácia, v. 16, n. 1, p. 13-20, 2000.

Dias, J. M. C. S et al. Embrapa (Ed.). **Produção de briquetes e peletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. 13. ed. Brasília: Embrapa, 2012. 119 p. (Documentos). Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/952626/producao-de-briquetes-e-peletes-a-partir-de-residuos-agricolas-agroindustriais-e-florestais>>. Acesso em: 14 set. 2016.

FILHO, J.R.A. **Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS (Tese de doutorado). Porto Alegre, RS. 2014. 161 p.

FILHO, J.R. do A. **Caracterização de um depósito de rejeitos para gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil**. Revista Escola de Minas, Minas Gerais: Brasil, vol.66 n.3, 2013.

FOUST, Alan S. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670p.

FRANCISCO, Rodrigo Pereira. **Estudo termoquímico da queima de combustíveis em caldeira usando balanços de energia**. Universidade Federal de São João Del-Rei (Dissertação de mestrado). São João Del-Rei, MG. 2012. 148p.

GALATTO, S.L; SANTO, E.L; LOPES, R.P. **Mineração de carvão em Santa Catarina: Geologia, geoquímica e impactos ambientais**. In: MILIOLI, Geraldo; SANTOS, Robson dos.; ZANETTE, Vanilde Citadini. *Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina*. Curitiba, Juruá, 2009. p 51-71.

HAPGOOD, K.P. et al. **Granulation Rate Processes**. In: A.D.Salman, M.H. and Seville, J., (Org.). *Granulation, volume 11 of Handbook of Powder Technology*. p. 897-975. 2007

HINRICHS, Roger; KLEINHACH, Merlin H. **Energia e meio ambiente**. São Paulo:Pioneira Thomson Learning, 2003. 543 p. 2003

Hulse, José C e Oliveira, Ronê de Oliveira. Aspectos sobre carvão mineral das Centrais Elétricas de Santa Catarina. COAL MINING – The Coal Resource: A Comprehensive Overview of Coal. V Congresso, disponível em http://www.carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=11&i_area=2, acessado em 23 de agosto de 2016.

IDEIAS, Pedro Miguel Caldeira. **Influência da matéria volátil na combustão de biomassa em leito fluidizado**. Universidade de Aveiro (Dissertação de mestrado). Portugal. 2008. 158 p.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. Butterworth-Heinemann, 2nd ed., 491p., USA, 1991.

LINHARES, Felipe de Aguiar de et al. **Avaliação fluidodinâmica e co-combustão de resíduo de biomassa industrial em planta de bancada e planta piloto de leito fluidizado borbulhante**. In: FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. 2016, Porto Alegre. Resíduos Sólidos e Mudanças Climáticas. Porto Alegre: Instituto Venturi, 2016. p. 1 - 10. Disponível em: <http://www.firs.institutoventuri.org.br/images/T006_avaliação_fluidodinâmica_e_co-combustão_de_resíduo_de_biomassa_industrial_em_planta_de_bancada_e_planta_piloto_de_leito_fluidizado_borbulhante.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2016.

McMURRY, John. **Química Orgânica**. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 7 ed. Vol 1. 614 p.

MITARAI, Namiko., NORI, Francisco. *Wet granular materials*. Revista Advances in Physics. Michigan, EUA, v.00, p. 1-50. 2006

MORAES, Anderson Antonio Ubices de. **Modelagem e simulação da combustão em leito fluidizado de carvão mineral com alto teor de cinzas com dessulfuração por calcário**. Universidade de São Paulo – USP (Tese de doutorado). São Carlos, SP. 2011. 255 p.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves.; AZEVEDO, Aline Damico de. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: iEditora, 2002. 301 p.

OHLWEILER, Otto Alcides. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 1981. 486 p.

PERUCH, Maria da Glória Buglione. **Mecanismo de redução de SO₂ utilizando carvão vegetal ativado e grafite**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC (Dissertação de mestrado). Florianópolis, SC. 2011. 194p;

PERRY, John Howard (Ed.). **Chemical engineers handbook**. 3. Ed New York, USA: McGraw-Hill Book Company, 1950. 1942 p.

REYNOLDS, K.G., Le, P.K, NILPAWAR, A. M. **High Shear Granulation**. In: A.D.Salman, M.H. and Seville, J., (Org.). *Granulation, volume 11 of Handbook of Powder Technology*. p. 3-18. 2012

RUBIO, Jorge.; OLIVEIRA, Cristiane.; SILVA, Renata. **Aspectos ambientais nos setores de minério e metalúrgico**. In: LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João

Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. *Tratamento de minérios*. 4. ed. rev. e ampl Rio de Janeiro. CETEM/MCT, 2003. p 753-787.

SALEH, Khashayar., GUIGON, Pierre. **Coating Encapsulation Processes in Powder Technology**. In: A.D.Salman, M.H. and Seville, J., (Org.). *Granulation, volume 11 of Handbook of Powder Technology*. p. 324-372. 2007

SAMANIEGO, J.E.L. **Um estudo da combustão de carvão mineral CE4500 em reator de leito fluidizado borbulhante**. Universidade de São Paulo – USP (Tese de doutorado). São Carlos. 2011. 139p.

SILVA, Juliana Biscaia da. **Hidrodinâmica da fluidização de biomassa e inertes em leito fluidizado**. Universidade Federal do Paraná (Dissertação de mestrado). Curitiba, PR. 2011. 92 p.

SPIRO, Thomas G.; STIGLIANI, William M. **Química Ambiental**. São Paulo, Brasil: Pearson Prentice Hall, 2009. 2.ed. 334 p.

SIECESC – Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. **Informações sobre o carvão mineral em SC**, disponível em <http://www.siecesc.com.br/siecesc/informacoes-sobre-o-carvao-mineral-em-santa-catarina>, acessado em 16 de agosto de 2016.

TEIXEIRA, Elba Calessio; SANTANA, E.R.R de. **Poluição atmosférica associada ao uso de carvão no Brasil**. In: SOARES, P.S.M.; SANTOS, M.D.C. dos.; POSSA, M.V. *Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p 153-183.

TISSOT, Rita Clarice Machado.; MISSEL, Rodrigo Lopes. **Tratamento dos efluentes atmosféricos da UTE Charqueadas**. TRACTEBEL. 9 p. Disponível em <www.engieenergia.com.br>.

Tolmasquim, Mauricio Tiomno. *Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica*. Tolmasquim (coord.). – EPE: Rio de Janeiro, 2016, disponível em <http://www.epe.gov.br/Documents/Energia%20Renov%C3%A1vel%20-%20Online%2016maio2016.pdf>

TRAN, A.L.H. **Powder Flow In Vertical High Shear Mixer Granulators**. The University of Queensland. Austrália (Tese de doutorado). 2015. 141 p.

WALKER, Gavin. **Drum Granulation Processes**. In: A.D.Salman, M.H. and Seville, J., (Org.). *Granulation, volume 11 of Handbook of Powder Technology*. p. 220-251. 2007

WEILER, Jéssica; FILHO, J.R. do A.; SCHNEIDER, I.A.H. *Processamento de Rejeitos de Carvão e Redução do Impacto Ambiental*. AUGMDOMUS. Vol. 6. 2014. p 80-92. Disponível em <<http://revistas.unip.edu.ar/domus/issue/view/99>>