



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS ARARANGUÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE

Pedro Rodrigo Silva Moura

**Avaliação da co-combustão de carvão *run-of-mine* e rejeito com biomassa
em fornalha de leito fluidizado borbulhante em escala piloto**

Araranguá

2022

Pedro Rodrigo Silva Moura

Avaliação da co-combustão de carvão *run-of-mine* e rejeito com biomassa em fornalha de leito fluidizado borbulhante em escala piloto

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Fernando Henrique Milanese, Dr. Eng.

Coorientador: Prof. Thiago Fernandes de Aquino, Dr. Eng.

Araranguá

2022

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

Moura, Pedro Rodrigo Silva

Avaliação da co-combustão de carvão run-of-mine e rejeito com biomassa em fornalha de leito fluidizado borbulhante em escala piloto / Pedro Rodrigo Silva Moura ; orientador, Fernando Henrique Milanese, coorientador, Thiago Fernandes de Aquino, 2022.

102 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2022.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. Fontes renováveis de energia. 3. Carvão Mineral. 4. Emissões atmosféricas. 5. Aproveitamento energético. I. Milanese, Fernando Henrique . II. de Aquino, Thiago Fernandes . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade. IV. Título.

Pedro Rodrigo Silva Moura

Avaliação da co-combustão de carvão *run-of-mine* e rejeito com biomassa em fornalha de leito fluidizado borbulhante em escala piloto

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Luciano Dagostin Bilessimo, Dr. Eng.
Centro Universitário UNISATC

Prof.^a Elaine Virmond, Dra. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho que foi julgado adequado para a obtenção do título de mestre em Energia e Sustentabilidade.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Fernando Henrique Milanese, Dr.
Orientador

Araranguá, 2022.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me permitiu concluir mais esta etapa: “Tudo posso Naquele que me fortalece”.

Agradeço à minha mãe, Constância do Divino Silva Moura, por todo incentivo recebido ao longo da minha trajetória, sempre reforçando que a maior herança deixada aos filhos é a educação. À minha irmã Camila Silva Moura e ao meu irmão Weliton Silva Moura (*in memoriam*) pelo apoio e suporte em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Henrique Milanese, pela oportunidade, suas considerações, orientação e confiança no meu trabalho.

Ao amigo, colega de trabalho e co-orientador Prof. Dr. Thiago Fernandes de Aquino, pela co-orientação, pelo estímulo, pela compreensão e por sempre compartilhar as experiências e conhecimentos no dia a dia. Obrigado!

Aos meus colegas de trabalho, Beatriz Bonetti, George Clarke Bleyer e Raiane da Cruz pela parceria na realização das pesquisas no Núcleo de Energia e Síntese de Produtos do Centro Tecnológico SATC. E, em especial, a Flavio Michels Bianchi e Vanessa Olivo Viola pelo apoio sempre que foi necessário (incansáveis no suporte dos testes experimentais).

Ao Centro Tecnológico SATC, em nome do Dr. Luciano Dagostin Bilessimo, por disponibilizar a estrutura de laboratórios para a realização desta pesquisa.

À UFSC/Campus Araranguá, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade (PPGES), por me proporcionar imergir em temas tão relevantes para o desenvolvimento sustentável.

Gostaria ainda de agradecer a todos aqueles que de alguma forma me auxiliaram na execução deste trabalho e que não puderam ser aqui citados. Obrigado.

“A utopia está lá no horizonte. Me aproximo dois passos, ela se afasta dois passos. Caminho dez passos e o horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei. Para que serve a utopia? Serve para isso: para que eu não deixe de caminhar”.

Eduardo Galeano.

RESUMO

O carvão mineral, fonte de energia não renovável, é amplamente utilizado na geração de energia elétrica e térmica. Entretanto, é um importante contribuinte para as emissões dos gases de efeito estufa. Caracteriza-se pelo elevado teor de matéria mineral na matriz orgânica, gerando grande quantidade de rejeito nos processos de beneficiamento e combustão. O aproveitamento industrial desses subprodutos é de fundamental importância para regiões carboníferas, tanto do ponto de vista ambiental, como econômico e social. O uso da biomassa em sistemas de co-combustão de carvão em leito fluidizado é mencionado na literatura como uma das alternativas viáveis para redução das emissões de gases poluentes. Neste contexto, um estudo experimental foi realizado para verificar a viabilidade técnica da utilização de carvão mineral do tipo *run-of-mine* (ROM) e seu rejeito de beneficiamento na presença de biomassa utilizando um combustor de leito fluidizado borbulhante em escala piloto instalado na SATC. O carvão ROM e o rejeito pertencem à camada Barro Branco e foram coletados após o processo de mineração subterrânea na região carbonífera do sul de Santa Catarina. Os materiais apresentaram tamanho de partícula de 0,5-4,0 mm após sua preparação. A biomassa testada foi a de Pinus em forma de *pellets*. A caracterização pura dos combustíveis foi realizada em termos de análise imediata, elementar e poder calorífico. Já a análise das emissões atmosféricas foi realizada com auxílio de analisador de gases de combustão. As análises termogravimétricas e diferenciais foram realizadas com o auxílio de um analisador termogravimétrico e de calorimetria diferencial (TGA/DSC) utilizando ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Nos testes de co-combustão, as misturas de carvão com biomassa (10%, 20% e 30% em massa) necessitaram de menores vazões de combustível de alimentação no combustor em comparação à queima dos outros combustíveis para que se atingisse a temperatura de operação do leito. A partir da análise química, verificou-se percentuais de material incombusto menores que 1% para cinza pesada e abaixo de 7,3% para cinza leve. A presença da biomassa na co-combustão ofereceu melhores resultados em termos de emissões de SO₂ e controle da estabilidade da temperatura no leito. Para todos os testes propostos a concentração de SO₂ foi significativa, mesmo com a dessulfurização *in situ* proposta na relação molar Ca/S igual a 4, apresentando 75,8% de eficiência na retenção de SO₂. Isso significa que alguma metodologia de abatimento auxiliar ou mesmo o uso do gás para produção de outros produtos à base de enxofre deve ser considerada. Eficiências de combustão entre 91,8% e 96,6% corroboram com os baixos percentuais de incombusto presente nas cinzas e indicam a aplicabilidade do processo de co-combustão de rejeitos de carvão e biomassa como uma alternativa de geração de energia térmica.

Palavras-chave: fontes renováveis de energia, carvão mineral, emissões atmosféricas, aproveitamento energético.

ABSTRACT

Coal, a non-renewable energy source, is widely used in the generation of electrical and thermal energy. However, it is an important contributor to greenhouse gas emissions. It is characterized by the high content of mineral matter in the organic matrix, generating a large amount of waste in the processing and combustion processes. The industrial use of these by-products is of fundamental importance for coal regions, both from an environmental, economic and social point of view. The use of biomass in fluidized bed coal co-combustion systems is mentioned in the literature as one of the viable alternatives for reducing pollutant gas emissions. In this context, an experimental study was carried out to verify the technical feasibility of using run-of-mine (*ROM*) coal and its processing waste in the presence of biomass using a pilot-scale bubbling fluidized bed combustor installed at SATC. The *ROM* coal and tailings belong to the Barro Branco layer and were collected after the underground mining process in the coal region of southern Santa Catarina. The materials showed a particle size of 0.5-4.0 mm after their preparation. The biomass tested was pine in the form of pellets. The pure characterization of fuels was carried out in terms of immediate, elemental and calorific value analysis. The analysis of atmospheric emissions was carried out with the aid of a flue gas analyzer. Thermogravimetric and differential analyzes were performed with the aid of a thermogravimetric and differential calorimetry analyzer (TGA/DSC) using synthetic air and a heating rate of 10 °C/min. In the co-combustion tests, the mixtures of coal with biomass (10%, 20% and 30% by mass) required lower flow rates of feed fuel in the combustor compared to the burning of other fuels in order to reach the operating temperature of the bed. From the chemical analysis, percentages of unburned material lower than 1% for heavy ash and below 7.3% for light ash were verified. The presence of biomass in the co-combustion offered better results in terms of SO₂ emissions and control of temperature stability in the bed. For all the proposed tests, the concentration of SO₂ was significant, even with the in situ desulfurization proposed in the molar ratio Ca/S equal to 4, presenting 75.8% of efficiency in the retention of SO₂. This means that some auxiliary abatement methodology or even the use of gas to produce other sulfur-based products must be considered. Combustion efficiencies between 91.8% and 96.6% corroborate the low percentages of unburned materials present in the ash and indicate the applicability of the co-combustion process of coal and biomass tailings as an alternative for generating thermal energy.

Keywords: renewable energy sources, mineral coal, atmospheric emissions, energy use.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático dos produtos de beneficiamento do carvão	24
Figura 2 – Esquemático da análise energética do processo de combustão.....	30
Figura 3 – Sequência de eventos na combustão de uma partícula de carvão.	34
Figura 4 – Esquemático do combustor de leito fluidizado borbulhante.....	46
Figura 5 – Determinação da temperatura de ignição (T_i) pelo método da tangente.....	51
Figura 6 – Analisador portátil de gases de combustão	53
Figura 7 – Difratoograma de raios-X do calcário utilizado nos testes.	63
Figura 8 – Curva de calibração da rosca para a) CE-4500, b) mistura CR100R0, c) CR70R30, d) CR50R50, e) M90B10, f) M80B20, g) M70B30 e h) CR70R30 com relação molar Ca/S=4	65
Figura 9 – Difratoogramas de raios-X das cinzas do teste do CE-4500: a) leve, b) leito.	69
Figura 10 – Difratoogramas de raios-X das cinzas do teste de mistura CR100R0: a) leve, b) leito.	69
Figura 11 – Difratoogramas de raios-X das cinzas do teste de mistura CR70R30: a) leve, b) leito.	70
Figura 12 – Difratoogramas de raios-X das cinzas do teste de mistura CR50R50: a) leve, b) leito.	70
Figura 13 – Difratoogramas de raios-X das cinzas para a mistura CR70R30 com razão molar Ca/S=4: a) leve, b) leito.....	70
Figura 14 – Difratoogramas de raios-X das cinzas de leito para mistura M70B30 (30% biomassa)	71
Figura 15 – Curvas termogravimétrica e da derivada termogravimétrica em função da temperatura para as amostras a) CE4500, b) carvão <i>ROM</i> , c) rejeito e d) biomassa.	73
Figura 16 – Perfil de temperatura no leito.....	79
Figura 17 – Perfil de temperatura no leito.....	80
Figura 18 – Perfil de temperatura do leito.....	80
Figura 19 – Perfil de temperatura no leito para o teste de Mistura CR70R30 com 10/20/30% biomassa.	81
Figura 20 – Perfil de pressão no leito fluidizado: a) CE-4500, b) mistura CR100R0, c) mistura CR70R30, d) mistura CR50R50, e) M90B10, M80B20 e M70B30, f) mistura CR70R30 Ca/S=4.....	83
Figura 21 – Calor gerado por kg de combustível alimentado na fornalha e excesso de ar.	85

Figura 22 – Composição do gás de combustão em termos de SO₂ a 7% de O₂ (mg/Nm³) para razão molar Ca/S:4 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de calcários	36
Tabela 2 – Limites de emissão provenientes da geração de calor a partir de carvão mineral, xisto sólido ou coque.....	42
Tabela 3 – Requisitos químicos para materiais pozolânicos.	45
Tabela 4 – Requisitos físicos para materiais pozolânico.....	45
Tabela 5 – Características do analisador de gases	53
Tabela 6 – Percentual em massa da mistura dos combustíveis testados.	54
Tabela 7 – Caracterização dos combustíveis: análise imediata, análise elementar, poder calorífico superior e inferior.....	60
Tabela 8 – Composição química majoritária, em base de óxidos, do CaCO ₃ empregado.	62
Tabela 9 – Propriedades dos materiais	63
Tabela 10 – Composição química das cinzas referente aos elementos majoritários, na base de óxidos.	67
Tabela 11 – Balanço de massa das cinzas geradas nos testes.....	72
Tabela 12 – Parâmetros característicos dos perfis de combustão dos combustíveis.....	75
Tabela 13 – Condições operacionais médias dos testes realizados na planta de combustão....	77
Tabela 14 – Análise dos gases e parâmetros de combustão dos testes realizados.....	86
Tabela 15 – Emissões de gases de combustão em comparação com padrões de emissões.....	89
Tabela 16 – Perdas e eficiência de combustão	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
CO	Monóxido de Carbono
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
LABSATC	Laboratórios SATC
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI	Poder Calorífico Inferior
SATC	Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
ROM	Run-of-Mine

LISTA DE SÍMBOLOS

$(A/C)_{esteq}$	Relação ar-combustível estequiométrica
m_{ar}^*	Massa de ar estequiométrica [kg ar/kg de combustível]
m_{ar}	Massa de ar real [kg/h]
m_{comb}	Massa de combustível [kg/h]
e	Coefficiente de excesso de ar
C	Teor de carbono do combustível [kg/kg de combustível]
H	Teor de hidrogênio do combustível [kg/kg de combustível]
O	Teor de oxigênio do combustível [kg/kg de combustível]
N	Teor de nitrogênio do combustível [kg/kg de combustível]
S	Teor de enxofre do combustível [kg/kg de combustível]
ΔP_{leito}	Pressão na câmara plena [mmCA]
T_{leito}	Temperatura no leito de [°C]
L_{CO}	Perda devido a formação de CO [%]
$L_{cinza,pesada}$	Perda devido ao carbono não queimado na cinza pesada [%]
$L_{cinza,leve}$	Perda devido ao carbono não queimado na cinza leve [%]
η	Eficiência de combustão [%]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS.....	21
1.1.1	Objetivo Geral	21
1.1.2	Objetivos Específicos.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	CARVÃO MINERAL.....	23
2.2	REJEITO GERADO NO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL.....	23
2.3	BIOMASSA	25
2.4	COMBUSTORES DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE	28
2.5	COMBUSTÃO	29
2.5.1	Estequiometria.....	31
2.5.2	Excesso de ar	33
2.5.3	A combustão de sólidos	33
2.6	DESSULFURIZAÇÃO	35
2.6.1	Reação de calcinação e sulfatação.....	37
2.7	EMISSÕES DE POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO	38
2.7.1	Óxidos de enxofre	39
2.7.2	Óxidos de nitrogênio	39
2.7.3	Monóxido de carbono.....	40
2.7.4	Dióxido de carbono.....	41
2.7.5	Limites de emissões	41
2.8	APLICAÇÕES DAS CINZAS.....	43
2.8.1	Propriedade pozolânica	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	UNIDADE EXPERIMENTAL	46
3.2	MATERIAL DO LEITO	48

3.3	COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS.....	48
3.3.1	Carvão ROM e rejeito de beneficiamento	48
3.3.2	Biomassa.....	49
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS E DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO	49
3.4.1	Análise imediata	49
3.4.2	Análise elementar	49
3.4.3	Poder calorífico superior	50
3.4.4	Análises químicas	50
3.4.5	Análises mineralógicas	50
3.4.6	Análise termogravimétrica	51
3.4.7	Gases da combustão	52
3.5	CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES	54
3.6	METODOLOGIA DE EXECUÇÃO DOS TESTES	55
3.7	BALANÇO DE ENERGIA.....	57
3.8	EFICIÊNCIA DE COMBUSTÃO	58
3.9	COLETA DE DADOS	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS.....	59
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO	62
4.3	PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MATERIAIS.....	63
4.4	CURVAS DE ALIMENTAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS	64
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS	66
4.5.1	Composição química	66
4.5.2	Análise mineralógica	69
4.5.3	Balanço mássico das cinzas.....	71
4.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	72
4.7	PARÂMETROS DE COMBUSTÃO NA PLANTA PILOTO.....	75

4.7.1	Perfil de temperatura no leito	78
4.7.2	Perfil de pressão no leito	82
4.7.3	Balço de energia.....	84
4.8	ANÁLISES DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS	86
4.8.1	Emissões de CO, NO_x e SO₂.....	86
4.8.2	Comparativo das emissões conforme legislação	88
4.8.3	Eficiência de combustão.....	92
5	CONCLUSÕES	93
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a combustão é uma alternativa barata e de fácil acesso para a geração de energia. Segundo a Rede Nacional de Combustão, aproximadamente 80% da energia térmica utilizada no Brasil é proveniente da queima de derivados de petróleo, gás natural, carvão mineral, lenha, carvão vegetal e resíduos agroindustriais. Desse modo, uma contínua evolução das tecnologias de combustão se faz necessária para o melhor aproveitamento dos combustíveis e para mitigar os impactos ambientais, tornando os processos mais sustentáveis.

No cenário mundial, cerca de 36,8% da energia elétrica é gerada por termelétricas a partir da queima de carvão mineral. Em contraste, conforme descrito no Balanço Energético Nacional – (EPE, 2021), o Brasil possui apenas 3,1% da sua matriz energética elétrica dependente do carvão mineral. As operações de lavra, beneficiamento e uso desse recurso mineral ocorrem nos três estados da região sul do Brasil.

O carvão mineral também desempenha um papel complementar, sendo utilizado como uma fonte combustível alternativa. As usinas termelétricas nacionais aumentam sua geração somente quando há uma redução nos níveis dos reservatórios das centrais hidrelétricas, responsáveis por cerca de 65,2% da matriz energética no país. Nesse cenário, esse combustível fóssil é fundamental para a segurança energética do país em uma perspectiva de longo prazo.

A região sul de Santa Catarina possui uma conjuntura socioeconômica, cultural, política e ambiental fortemente influenciada pela mineração de carvão, na qual a relação entre os benefícios trazidos por essa atividade e os atuais passivos, com destaque ao ambiental, é bem conhecida. Nessa região, a mineração tem mais de um século, sendo que as áreas impactadas ambientalmente, em sua maior parte, foram resultado da mineração executada em uma época em que a legislação ambiental era praticamente inexistente. Como resultado, formaram-se grandes depósitos de rejeitos de mineração oriundos do beneficiamento mineral.

Em particular, no Estado de Santa Catarina, praticamente toda a produção é obtida em operações de lavra em minas subterrâneas totalmente mecanizadas, onde o método empregado é o de câmaras e pilares. Devido às características geológicas do carvão *ROM* (“*run-of-mine*”), ou seja, tal qual sai da mina, há a necessidade de beneficiamento do minério extraído para que o carvão seja comercializado, na maior parte como insumo para geração termelétrica. Após o processamento mineral, aproximadamente 60-70% do material é descartado e disposto em depósitos de rejeitos (FILHO, 2014). Historicamente, no Brasil, esses resíduos não são

aproveitados para a geração de energia, gerando um grande volume de resíduos nas várias décadas de extração de carvão.

Com a utilização de tecnologias de combustão disponíveis, como leito fluidizado, é possível a conversão de carvões com altos teores de cinzas e enxofre, e baixo poder calorífico, como os rejeitos do carvão *ROM* mencionados anteriormente, propiciando um melhor aproveitamento das reservas nacionais. Isso também contribuirá com a redução da geração de rejeitos e ainda possibilitará a recuperação de grande parte desses. Além disso, a injeção direta de calcário no leito desses sistemas oferece a possibilidade de remoção do SO₂ sem a necessidade da dessulfurização dos gases de combustão.

A utilização da biomassa na combustão em fornos e caldeiras pode promover a redução de impactos socioambientais, e apresentando como principal desvantagem uma eficiência reduzida devido às suas propriedades comparativamente ao carvão. Todavia, uma adequação e/ou aperfeiçoamento de tecnologias de conversão podem melhorar a eficiência desses sistemas. Por ser considerada uma fonte energética limpa, o interesse na utilização de biomassa ganhou espaço no mercado de energia, passando a ser considerada uma alternativa para a diversificação da matriz energética mundial.

Em 14 de dezembro de 2021, o projeto de lei PL/0270.0/2021 foi aprovado na Assembleia Legislativa de Santa Catarina (ALESC), transformado na Lei Nº 18.330, de 5 de janeiro de 2022, que instituiu a Política Estadual de Transição Energética Justa e o Polo de Transição Energética Justa do Sul do Estado de Santa Catarina, objetivando iniciar o processo de mudança e impulsionamento da economia de emissão de baixo carbono, de forma isonômica, e que garanta a inclusão socioeconômica das regiões ligadas à atual cadeia produtiva do carvão. O Plano abrange um conjunto de ações e estratégias coordenadas e integradas de todos os segmentos da sociedade impactados pela mudança, de um modelo de desenvolvimento econômico, com foco em resultados produtivos, sustentáveis e a geração de empregos que assegurem qualidade de vida às pessoas.

Em nível federal, a Portaria Nº 540/GM/MME, de 6 de agosto de 2021, aprovou o detalhamento do Programa Para Uso Sustentável do Carvão Mineral Nacional. O Grupo de Trabalho Interministerial para o Carvão Mineral foi criado por sugestão do Ministério de Minas e Energia – MME, por meio do Aviso Ministerial à Casa Civil Nº 198/2017, de 7 de dezembro de 2017, com o objetivo de estudar a viabilidade de utilização do carvão mineral brasileiro como insumo para o setor elétrico e para a indústria nacional. Em seu relatório final, concluiu-se que a modernização do parque termelétrico a carvão mineral nacional por meio de novas e

modernas plantas é a solução mais adequada como orientação de política pública para esse tema.

Ademais, o parlamento brasileiro submeteu e aprovou a Lei Nº14.299, de 5 de janeiro de 2022, sancionada no Diário Oficial da União pelo presidente em 06 de janeiro de 2022, com o objetivo da criação do Programa de Transição Energética Justa (TEJ), com vistas a promover uma transição energética justa para a região carbonífera do Estado de Santa Catarina observando os impactos ambientais, econômicos e sociais e a valorização dos recursos energéticos e minerais alinhados à neutralidade de carbono.

Nesse contexto, fica evidente a importância de se diminuir a geração de rejeitos pelas carboníferas, bem como investir em estudos que possibilitem o desenvolvimento de tecnologias para a maximização do uso energético do carvão mineral. Portanto, este trabalho avaliou experimentalmente a utilização de carvão mineral *ROM* e seu rejeito de beneficiamento na presença de biomassa utilizando um combustor de leito fluidizado borbulhante em escala piloto de forma a avaliar a eficiência e o comportamento da combustão. Além disso, foram apresentadas possíveis rotas para o aproveitamento dos subprodutos provenientes da co-combustão.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a combustão num combustor em escala piloto de carvão mineral *ROM* e seu rejeito de beneficiamento na presença de biomassa com foco na geração de energia térmica, na mitigação dos impactos ambientais gerados pela deposição dos rejeitos em grandes aterros, bem como no aproveitamento dos subprodutos da combustão.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, este trabalho estabeleceu os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Determinar as propriedades físicas, químicas e energéticas dos combustíveis empregados no processo de conversão térmica a fim de se obter a estequiometria de combustão e de se realizar os balanços de massa e energia;
- ✓ Avaliar a eficiência de combustão empregando-se os combustíveis carvão *ROM*, rejeito e biomassa, indicando-se as possíveis aplicações dos gases a partir das composições geradas durante os testes de combustão;
- ✓ Avaliar uma relação Ca/S com uso de calcário no leito fluidizado para abatimento das emissões de SO₂ a fim de se atender os limites legais de emissão desse componente;
- ✓ Avaliar o efeito da biomassa no comportamento da combustão e na mitigação das emissões de CO₂;
- ✓ Apontar possíveis aplicações para o uso das cinzas provenientes do processo de combustão utilizando-se calcário como agente de dessulfurização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção foram abordados os temas relacionados ao carvão mineral e seus rejeitos à biomassa, bem como às características dos equipamentos, comportamento das suas operações e aspectos da combustão.

2.1 CARVÃO MINERAL

O carvão é um combustível fóssil basicamente formado da decomposição e metamorfose de material vegetal, ou seja, restos vegetais em variados estados de decomposição depositados em bacias sedimentares. A sua formação ocorre a partir de longos períodos de tempo, frequentemente em altas pressões e elevadas temperaturas (SPEIGHT, 2005, p. 1–3).

O carvão é proveniente de depósitos de restos de plantas e árvores, ou seja, uma vegetação pré-histórica que se acumulou em pântanos sob uma lâmina d'água há milhões de anos. Com o passar do tempo, estes depósitos foram cobertos por argilas e areias, ocorrendo um soterramento gradual, que provocou aumento de temperatura e pressão sobre a matéria orgânica depositada. Isto expulsou o oxigênio e o hidrogênio, concentrando o carbono (processo de carbonificação). Existem quatro estágios na formação do carvão mineral: turfa, linhito, carvão (hulha) e antracito, os quais dependem de fatores como pressão e temperatura para sua formação. Dos diversos combustíveis produzidos e conservados pela natureza sob a forma fossilizada, acredita-se que o carvão mineral é o mais abundante (ABCM, 2020).

Para fins industriais, existem carvões de baixa qualidade (linhito e sub-betuminoso) e carvões de alta qualidade (betuminoso e antracito). As reservas mundiais estão divididas em duas, sendo dos carvões atualmente estudados, 53% com alto teor de carbono (hulha) e 47% com baixo teor de carbono. A produção e o consumo mundial concentram-se nos carvões tipos betuminoso/sub-betuminoso e linhito. O primeiro, de maior valor térmico, é comercializado no mercado internacional. O segundo é utilizado na geração termelétrica local (ANEEL, 2008).

De acordo com Cutruneo *et al.* (2014), o carvão *ROM* da camada Barro Branco, situada em Santa Catarina, possui 59,6% de cinzas, 3,8% de enxofre, 16,5% de material volátil e apenas 23,9% de carbono fixo, caracterizando-se como um carvão não indicado para fins energéticos.

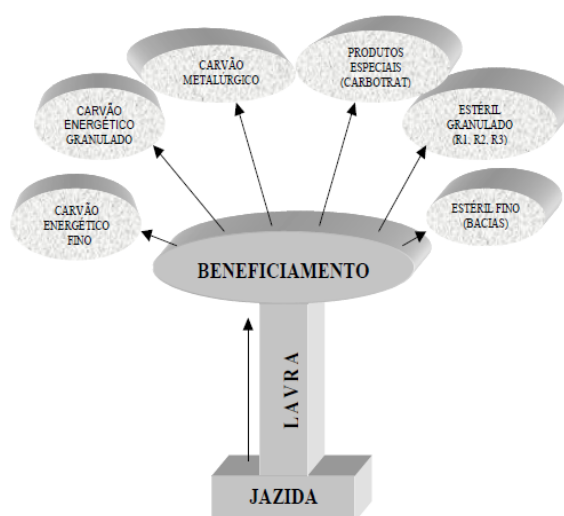
2.2 REJEITO GERADO NO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL

O beneficiamento do carvão bruto tem por objetivo eliminar as impurezas, ou seja, materiais inertes e enxofre, aumentando o seu poder calorífico. O processo convencional, baseado em gravimetria e através do uso da jigagem e meio denso para se obter um carvão de maior poder calorífico e menor percentual de enxofre, gera o rejeito. Este rejeito representa em alguns casos cerca de 60% do carvão bruto extraído da mina. Os rejeitos gerados contêm todos os elementos inerentes ao carvão, e dentre esses elementos, o enxofre é o mais poluente, tornando-se uma das maiores fontes de problemas ambientais na mineração de carvão.

De acordo com Marcello *et al.* (2008), a média anual de carvão por mina no sul do Brasil é de 6 milhões de toneladas por ano. Entretanto, 3,5 milhões de toneladas por ano são rejeitadas pelo processo de beneficiamento e descartadas em aterros. Estima-se uma produção prevista de 74.111.475 toneladas de rejeitos, ou aproximadamente 60% da produção prevista de carvão ROM (118.245.143 toneladas) no processo de beneficiamento do carvão energético CE-4550 (44.134.668 toneladas) num horizonte de 2022 até 2040 (SIECESC, 2022).

Para Soares, Santos e Possa (2008), o primeiro aspecto considerado diz respeito à natureza do minério extraído, o qual é caracterizado pela incidência de sedimentos incombustos, tais como folhelhos, siltitos e argilitos, além da própria pirita, todos intercalados a leitos de carvão. Isto obriga o beneficiamento do minério bruto, resultando numa série de produtos divididos entre o carvão comercializável, dos tipos energético e metalúrgico, e uma parcela significativa conhecida como rejeitos, que são descartados, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 – Diagrama esquemático dos produtos de beneficiamento do carvão



Fonte: Adaptado de Soares, Santos Possa (2008).

O processo industrial envolve não apenas a extração e beneficiamento e comercialização do minério, mas também a disposição dos resíduos gerados pela atividade. Estes resíduos constituem a principal fonte de acidez presente nas drenagens da bacia carbonífera de Santa Catarina.

Zhang *et al.* (2015) investigaram o comportamento da combustão de onze tipos de rejeitos de carvão por análise termogravimétrica (TG). Foram analisados os efeitos das propriedades da matéria-prima (matéria combustível e matéria mineral) nas características de combustão do rejeito. Os resultados mostraram que a temperatura de ignição do rejeito é afetada conjuntamente pelo teor de voláteis e o comportamento de adsorção de oxigênio. Segundo os autores, na etapa principal de perda de massa, a reação de combustão da matéria combustível e a reação de desidroxilação da matéria mineral ocorreram simultaneamente. As condições de combustão de matéria volátil e carbono fixo, bem como a decomposição de caulinita, illita e calcita apresentaram curvas características diferentes da derivada termogravimétrica (DTG).

Ao queimar o rejeito do carvão, a caldeira de leito fluidizado desempenha um papel importante. A combustão nesse tipo de tecnologia apresenta muitas vantagens quando se utiliza combustível de baixa classificação, como os rejeitos de carvão *ROM* em estudo (YU *et al.*, 2012). O alto teor de cinzas do rejeito leva a alguns problemas de combustão, como baixa queima e instabilidade da chama. Uma compreensão sistemática do comportamento de combustão de rejeito de carvão com alto teor de cinzas é essencial para maximizar a eficiência enquanto produz condições operacionais estáveis (MENG *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2012).

Segundo Wang e You (2014), o comportamento da combustão de rejeito de carvão com alto teor de cinzas não é apenas influenciado pela matéria combustível, mas também pela matéria mineral. Este efeito é provavelmente devido à absorção de calor da matéria mineral. Além disso, as propriedades das matérias-primas (matéria combustível com matéria mineral) são diferentes dependendo da fonte, classificação do carvão, técnica de mineração e tecnologia de beneficiamento.

2.3 BIOMASSA

A biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica de origem vegetal, formada pelo processo de fotossíntese, ocorrendo na presença da luz solar (MOURA, DALPONT, BIANCHI, 2018 apud MCKENDRY, 2002). Qualquer matéria orgânica capaz de ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica é caracterizada como biomassa, segundo

a Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL (2008). Pode ser de origem agrícola, como grãos; florestal, como a madeira; ou resíduos urbanos e industriais.

A utilização da biomassa tem como grande vantagem o aproveitamento direto por meio da combustão em fornos e caldeiras, e também a redução de impactos socioambientais. Apresentam como principal desvantagem a eficiência reduzida, mas uma adequação e/ou aperfeiçoamento de tecnologias de conversão podem melhorar a eficiência.

Por ser considerada uma fonte energética limpa, o interesse na utilização de biomassa ganhou espaço no mercado de energia, passando a ser considerada uma boa alternativa para a diversificação da matriz energética mundial.

Segundo Virmond *et al.* (2013) a biomassa apresenta grandes variabilidades nas suas propriedades físicas e químicas. Além disso, a origem e o processo de preparação que antecede a conversão térmica da biomassa influenciam nas suas características. As propriedades podem definir se uma biomassa é ou não adequada para determinadas aplicações por razões técnicas e ambientais. A tendência mundial por práticas mais sustentáveis tem exigido a busca por destinos mais aproveitáveis dos resíduos, principalmente em termos energéticos, como a biomassa.

De acordo com Araújo (2008), no processo energético, entende-se por biomassa os materiais que apresentam fração biodegradável de produtos ou resíduos provenientes da agricultura, silvicultura, resíduos industriais ou urbanos e que possam ser utilizados como combustíveis. Ao contrário do carvão mineral, as biomassas têm alto percentual de matéria volátil e de umidade. Também possuem uma combustão rápida e requerem temperaturas de ignição inferiores às do carvão mineral (AL-SHEMMERI; YEDLA; WARDLE, 2015).

As biomassas mais significativas com relação a energia são aquelas obtidas de culturas energéticas e resíduos agrícolas. A utilização de culturas energéticas implica no uso do material vegetal obtido a partir de culturas especialmente cultivadas para este fim, tais como sistemas florestais (NONHEBEL, 2007).

A utilização da energia proveniente da biomassa tem dois aspectos de grande importância: a renovabilidade num espaço de tempo menor que o tempo de vida médio humano e a manutenção de equilíbrio de CO₂. A utilização da biomassa residual sempre concorrerá com a incorporação do resíduo no solo para a reposição de nutrientes. Os resíduos agrícolas em seu estado original, possuem como características a baixa densidade energética, grande volume para transporte, umidade elevada (em torno de 50%), disponibilidade sazonal, variabilidade e composição. Essas características podem gerar problemas no transporte, na manipulação, no

armazenamento e na combustão. (MCKENDRY, 2002; MOURA; DALPONT; BIANCHI, 2017).

Linhares (2016) explica que apesar dos benefícios da utilização de biomassa em processos de combustão em leito fluidizado, alguns cuidados devem ser observados como o uso de materiais orgânicos que apresentem um elevado teor em cinzas, baixa densidade e elevada umidade, como folhas de árvores e palha vegetal. Em muitas situações, esses tipos de combustíveis apresentam características que influenciam negativamente nas temperaturas de funcionamento do equipamento, podendo acarretar problemas de segregação e dificultar a fluidização do leito.

Para Hillig *et al.* (2020), antes da introdução de uma determinada biomassa na usina, é necessário um estudo detalhado para caracterizar o novo combustível quanto ao seu comportamento de combustão, tendência à deposição de cinzas, possíveis compostos corrosivos e emissões de gases de combustão. Tais informações são relevantes para prever os níveis máximos de substituição do carvão, possíveis impactos na operação da usina e mudanças necessárias no processo produtivo.

Segundo Farrow, Sun e Snape (2015), a biomassa contém de 70-85% de voláteis em sua composição, enquanto que o carvão mineral possui menos de 40%. Quanto maior a quantidade de voláteis no material menor é sua temperatura de ignição, desta forma, a presença da biomassa reduz a energia necessária para ativar a reação de combustão do carvão.

A utilização da biomassa na co-combustão com carvão mineral e/ou seus derivados tem sido mencionado em muitas pesquisas como um dos principais meios de geração sustentável utilizando combustíveis sólidos. Diversos autores estudaram a utilização de diferentes tipos de biomassa na co-combustão com carvão mineral em sistemas de fornalhas de leito fluidizado. Nestes trabalhos, os principais parâmetros analisados foram: características da combustão, fluidodinâmica, segregação do leito, emissões atmosféricas e características das cinzas formadas (DUMORTIER, 2013; GOLDFARB; CEYLAN, 2015; NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2014).

Khan *et al.* (2009) ainda informam que a tecnologia de leito fluidizado borbulhante é eficiente para o processo de co-combustão com biomassa devido às características de flexibilidade, estabilidade e eficiência dos equipamentos.

2.4 COMBUSTORES DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Dentre os equipamentos que operam com a tecnologia de fluidização, o leito fluidizado borbulhante é o que tem maior aplicação. E entre as principais tecnologias de combustão aplicadas a combustíveis sólidos, podemos evidenciar as tecnologias de conversão energética utilizando leito fluidizado como mais modernas e ambientalmente mais amigáveis quando comparadas com os processos de conversão mais tradicionais, como combustores de leito fixo e pulverizado (WANDER et al., 2020).

As fornalhas de leito fluidizado borbulhante tem seu princípio de operação baseado na fluidização de um leito de partículas quentes em constante agitação, onde o combustível é adicionado. A mistura ocorre rapidamente ocasionando a queima do combustível em maior parte devido ao contato entre as partículas. Parte do combustível pode ser arrastado para a zona superior do leito (*freeboard*) onde a reação ocorre mais lentamente devido à redução significativa de oxigênio e variação relativa da temperatura. Parte do carbono fixo presente no combustível pode ser arrastada para fora do equipamento e em casos de combustíveis menos reativos este percentual de carbono pode aumentar consideravelmente.

De acordo com Basu (2006) este tipo de combustor funciona baseado na suspensão e combustão de combustíveis sólidos por fluxos gasosos provenientes da base. Algumas vantagens frente às tecnologias mais antigas são: a mistura turbulenta dos gases e dos sólidos, que permite que as reações químicas de combustão ocorram rapidamente; boa taxa de transferência de calor, em função da alta turbulência no interior do equipamento e a possibilidade de queima de materiais de difícil ignição, como coque de petróleo, carvão antracito, carvão com alto teor de cinzas, rejeitos de mineração ou mesmo co-combustão entre outros.

Outras vantagens são a boa flexibilidade na granulometria do combustível, o que confere menor despesa na sua preparação, a admissibilidade de altos teores de umidade no combustível, além de permitir a remoção de compostos de enxofre através da aplicação direta de calcário no leito. Além disso, outra grande vantagem é a obtenção de alta eficiência de combustão (90-98%) e baixas emissões de NOx devido às baixas temperaturas de operação.

A temperatura no leito denso, em aplicações industriais, tem seus valores mantidos normalmente entre 800 e 900 °C, para garantir adequada troca térmica no caso de caldeiras, porém, esta temperatura deve ser controlada em função de parâmetros relativos ao processo e aos combustíveis utilizados, evitando amolecimento de cinzas e aparecimento de escórias. Um

bom dimensionamento do distribuidor do ar primário garante melhor uniformidade da entrada de ar e conseqüentemente combustão mais homogênea na zona do leito, fato que contribui para prevenção de zonas de superaquecimento que não são desejadas (BASU, 2006).

Como principais desvantagens na utilização de leito fluidizado borbulhante, apresentam-se a erosão que ocorre principalmente na zona de alta densidade de partículas, a necessidade de áreas relativamente grandes quando comparadas com sistemas a combustível pulverizado e leito fluidizado circulante, a necessidade de boa uniformidade na dispersão do combustível no leito, o que exige múltiplos alimentadores para unidades maiores, além de apresentar limitações para operar com carga parcial (BIANCHI, 2018).

2.5 COMBUSTÃO

As reações de combustão são reações químicas que ocorrem quando os elementos presentes no combustível reagem com o oxigênio, liberando grande quantidade de calor. De forma geral, os elementos químicos responsáveis pela liberação de calor, quando oxidados, são carbono, hidrogênio e enxofre. Esse oxigênio necessário para a combustão é proveniente, geralmente, do ar atmosférico, o qual é constituído por aproximadamente 21% de O₂ e 79% de N₂ em volume.

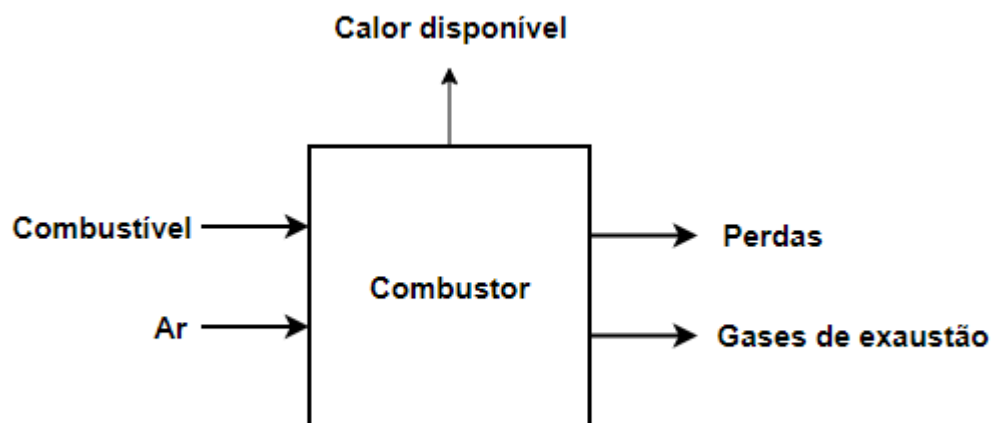
A combustão é um processo de oxidação exotérmica que ocorre a uma temperatura relativamente alta. Os três maiores requisitos para uma boa combustão são tempo, temperatura adequada e turbulência. Estes três requisitos são adequadamente atendidos com a utilização de combustores de leitos fluidizados, cuja excelente recirculação interna e externa de sólidos quentes na temperatura de combustão proporciona um longo tempo de residência e temperatura adequada às partículas do combustível. O alto grau de mistura gás-sólido no combustor também fornece a turbulência necessária para uma boa combustão (BASU, 2006).

De acordo com Faé Gomes *et al.* (2013), a co-combustão é a queima simultânea, em um mesmo sistema reacional, de variáveis tipos de combustíveis para a produção de energia. A substituição parcial do carvão utilizado em usinas termelétricas por biomassa apresenta uma série de vantagens, das quais se destacam a redução de emissões por unidade de energia produzida, diminuindo os níveis de emissões de poluentes associados à composição do carvão, como os óxidos de enxofre e metais pesados.

A análise energética de um sistema de combustão, como mostra a Figura 2, considera a energia liberada pela reação química da combustão, a energia associada aos fluxos de

combustível e ar, além das perdas de energia representadas pelos gases de combustão, cinzas, combustão parcial, purgas e fluxo de calor pelas fronteiras do equipamento.

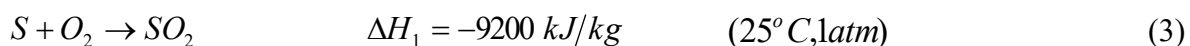
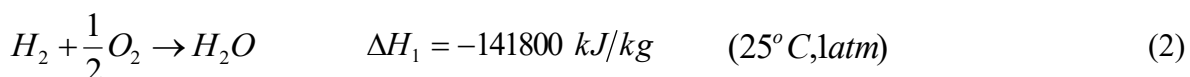
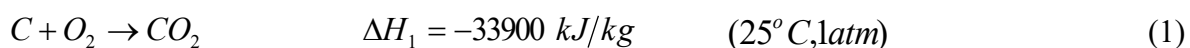
Figura 2 – Esquemático da análise energética do processo de combustão



Fonte: adaptado de Ribeiro (2002).

A maioria dos combustíveis industriais é composta principalmente de carbono, hidrogênio e, em alguns casos enxofre.

A combustão é dita completa quando todos os elementos químicos presentes no combustível reagem totalmente com o oxigênio ocorrendo a máxima liberação de calor, ou seja, o carbono queima e gera dióxido de carbono, o hidrogênio gera água e o enxofre gera dióxido de enxofre, sendo a quantidade máxima de calor liberada em cada reação denominada de calor de combustão:



A falta de oxigênio ocasiona uma combustão incompleta com emissão de monóxido de carbono, carbono nas cinzas, escórias e fuligens e, conseqüentemente menor quantidade de energia liberada, reduzindo a eficiência do processo de combustão. A reação de combustão incompleta de carbono presente no combustível é representada pela equação:



O conhecimento básico das reações de combustão permite estimar o requerimento de ar teórico e as condições reais de sistemas utilizando combustíveis.

De forma a conservar a velocidade de queima é necessário manter a concentração dos reagentes, o que é feita pela alimentação contínua do combustível e do ar de combustão. Independentemente do tipo de combustível, ocorrerá a presença de fuligem no fluxo de gases para a chaminé. A quantidade de fuligem dependerá das condições operacionais do sistema (LINHARES, 2016).

2.5.1 Estequiometria

De acordo com Bazzo (1995), dois parâmetros muito utilizados para a determinação das quantidades de combustível e ar em processos de combustão são a razão ar-combustível e o seu inverso, a razão combustível-ar. A razão ar-combustível é simplesmente a razão entre a quantidade de ar em uma reação pela quantidade de combustível. Esta razão pode ser escrita em uma base molar (moles de ar dividido por moles de combustível) ou em uma base mássica (massa de ar dividida pela massa de combustível).

O ar atmosférico, pela sua disponibilidade, é a fonte mais usada para obtenção do oxigênio necessário para a combustão. A composição mássica do ar atmosférico é composta por 76,8% de N₂ e 23,2% de O₂, sendo que a relação entre estes componentes é de 3,76 mols de N₂ para 1 mol de O₂.

Partindo da reação química de cada elemento combustível com o oxigênio e considerando que na massa do ar 23,2% é oxigênio, determina-se a quantidade de ar estequiométrico necessário para a queima de um quilo de qualquer combustível, conforme descrito por Bazzo (1995), usando a equação:

$$m_{ar}^* = 138,2 \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{S}{32} - \frac{O}{32} \right) \quad (5)$$

onde: m_{ar}^* é a massa de ar estequiométrica (kg ar/kg de combustível); M é a massa molar de cada componente; C é o teor de carbono do combustível (kg/kg de combustível); H é o teor de hidrogênio do combustível (kg/kg de combustível); O é o teor de oxigênio do combustível (kg/kg de combustível); S é o teor de enxofre do combustível (kg/kg de combustível); N é o teor de nitrogênio do combustível (kg/kg de combustível).

Os valores estequiométricos são calculados partindo-se das reações químicas, de acordo com cada tipo de combustível. Para efeito de análise ou projeto de um equipamento, além do ar de combustão, é necessário que também sejam definidos os valores correspondentes aos gases de combustão. O mesmo procedimento utilizado anteriormente, pode ser adotado para calcular a massa de gases formados na combustão. Neste sentido, para combustíveis sólidos, obtém-se:

$$m_g^* = 44 \left(\frac{C}{12} \right) + 9 \left(H + \frac{W}{9} \right) + 64 \left(\frac{S}{32} \right) + \dots + 0,7685 m_{ar}^* \quad (6)$$

onde m_g^* é a massa estequiométrica dos gases de combustão (kg/kg de combustível) e W é o teor de umidade do combustível (kg/kg de combustível).

Se uma quantidade de oxidante maior do que a estequiométrica é fornecida, diz-se que a mistura é pobre. Fornecer uma quantidade de oxidante menor que a estequiométrica resulta em uma mistura rica. A razão ar-combustível estequiométrica pode ser encontrada conforme indicado por Turns (2013), através da equação:

$$(A/C)_{esteq} = \left(\frac{m_{ar}^*}{m_{comb}} \right)_{esteq} \quad (7)$$

onde $(A/C)_{esteq}$ é a relação ar-combustível estequiométrica na mistura e m_{comb} é a massa de combustível envolvida na reação de combustão.

2.5.2 Excesso de ar

O suprimento de ar está intimamente relacionado ao tipo de combustível e ao equipamento de combustão. Em condições ideais de queima, o suprimento de ar depende apenas da composição química do combustível. Entretanto, em condições reais, quantidades complementares são necessárias com a finalidade de proporcionar uma queima adequada.

Na situação ideal, o processo de combustão deve ocorrer na condição estequiométrica. No entanto, para a combustão de sólidos em fornalhas, o ar estequiométrico não garante a combustão completa, sendo necessária uma quantidade adicional de ar na fornalha, chamada de excesso de ar, conforme mencionado por Bazzo (1995) e definido como:

$$e = \frac{m_{ar}}{m_{ar}^*} \quad (8)$$

onde e (-) é o coeficiente de excesso de ar e m_{ar} (kg/kg) é a massa de ar real por kg de combustível.

O valor do excesso de ar varia não só de acordo com o combustível, mas também da carga da usina e do tipo de equipamento de queima.

Conforme Linhares (2016), o processo de combustão deve atender a princípios que assegurem economia ou eficiência na queima de combustível. Entretanto, na prática, em condições normais de operação, é muito difícil o aproveitamento integral da energia disponível no combustível, razão pela qual se faz necessário um trabalho de otimização com vistas à minimização das perdas de energia envolvidas no processo de combustão. Para que a combustão ocorra eficientemente, com menores condições de combustão incompleta, são necessárias algumas características, tais como: temperatura elevada o suficiente para iniciar e manter a queima do combustível, mistura adequada do ar com o combustível, e tempo suficiente para a ocorrência da reação de combustão.

2.5.3 A combustão de sólidos

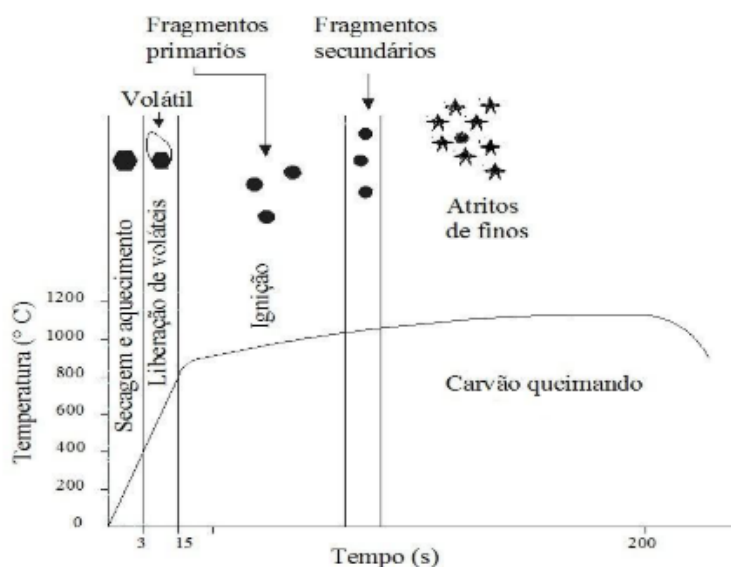
A combustão de sólidos se diferencia da combustão de gases e líquidos pela dependência de um maior número de parâmetros operacionais. Na combustão de gases os parâmetros mais importantes são a temperatura e a mistura entre os gases, enquanto na

combustão de líquidos o diâmetro de gotas também passa a ser um parâmetro relevante. Na combustão de sólidos outros parâmetros, além dos citados, assumem importância, como umidade, temperatura dos gases, teor de voláteis, geometria da câmara de combustão, tamanho e porosidade das partículas, velocidade relativa gás-sólido entre outros (BEWS et al., 2001).

Segundo Basu (2006), partículas sólidas de combustíveis injetadas em leito fluidizado para a combustão sofrem a seguinte sequência de eventos: aquecimento e secagem; devolatização e combustão volátil; inchamento e fragmentação primária (para alguns tipos de carvão) e combustão do material carbonoso com fragmentação secundária e atrito. Todos esses processos são mostrados na Figura 3.

Após ser introduzida num combustor, uma partícula sólida inicialmente recebe calor por convecção e radiação com os gases quentes e sofre aquecimento. Quando a temperatura da superfície atinge a temperatura de saturação da água presente na partícula sólida, inicia-se a etapa de secagem. Continuando o aquecimento, em determinada temperatura ocorre decomposição térmica, também denominada pirólise ou devolatização. A fração volátil do combustível do combustível sólido se decompõe em compostos gasosos como CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 , CO , etc, e material de elevado peso molecular denominado alcatrão. Os produtos da pirólise normalmente impedem a entrada de gases reagentes, como oxigênio, no interior da partícula. Sendo assim, a combustão do resíduo carbonoso, resultante da pirólise da partícula, somente tem início após completada a etapa da pirólise.

Figura 3 – Sequência de eventos na combustão de uma partícula de carvão.



Fonte: adaptado de Basu (2006).

A partir do fim da pirólise, quando os fluxos de gases e vapores saindo da partícula se reduzem drasticamente, o oxigênio e outros gases reagentes podem entrar no interior do resíduo carbonoso e reagir com os componentes sólidos. O mecanismo predominante, nesta etapa, diferentemente das etapas de aquecimento, secagem e pirólise, é o de difusão dos gases reagentes presentes na atmosfera da câmara de combustão.

Dependendo do teor e das propriedades da cinza do combustível sólido, pode-se imaginar dois modelos de combustão de resíduos carbonosos de sólidos: o de núcleo não reagido e o de núcleo exposto. No modelo de núcleo não reagido existe uma camada de cinza ao redor da partícula, através da qual os gases têm de se difundir antes de atingir a região carbonosa, representando uma resistência adicional à sua difusão. Carvões minerais com elevados teores de cinza normalmente seguem este modelo. Entretanto, no modelo de núcleo exposto quase não se observa a camada de cinzas sobre a partícula. Esses carvões apresentam baixos teores de cinzas (RIBEIRO, 2002 *apud* WARNATZ; DIBBLE; MAAS, 1999).

Durão *et al.* (1990) estudaram o mecanismo de combustão em leito fluidizado de partículas de antracito com alto teor de cinzas. Os autores consideraram partículas de tamanho de 0,125 a 4 mm de diâmetro e temperatura de leito de 700 a 900°C. Observaram que as partículas queimam de acordo com o modelo do núcleo não reagido, onde a reação inicia na superfície externa da partícula e avança para o seu interior deixando para trás uma camada de cinzas que permanece aderida ao núcleo não reagido. Para as partículas menores que 1 mm o controle de reação foi cinético em temperaturas abaixo de 850 °C, e difusivo acima deste valor. Para partículas maiores que 1 mm, esta delimitação ocorreu em temperaturas abaixo de 727 °C. Estimou-se que a resistência à difusão através da camada de cinzas representa cerca de 70% da resistência à difusão através da fase do particulado.

2.6 DESSULFURIZAÇÃO

A geração de energia através da combustão de combustíveis fósseis, como derivados do carvão mineral e petróleo, produz a emissão de efluentes gasosos ricos em componentes contaminantes. Quando se trata de combustíveis com altas concentrações de enxofre, torna-se necessário a remoção do SO₂ liberado durante a combustão, seja aplicando calcário no próprio leito ou a partir do uso de dessulfurizadores (torres de absorção) que atuam nos gases de combustão que deixam a fornalha. De acordo com Hayashi (1996), essa necessidade de remoção de enxofre tem em vista dois aspectos principais: o ambiental, pois o controle das

emissões de óxidos reduz o impacto negativo sobre o meio ambiente e o econômico, pois o enxofre é matéria prima básica para diversos processos industriais.

Hayashi (1996) ainda explica que existem três formas significativas de reduzir a emissão de poluentes na atmosfera em processos de combustão: limpeza do combustível antes da queima, limpeza dos produtos da combustão e modificação do processo de combustão.

Hoje em dia, os processos de remoção de SO₂ por injeção de sólidos alcalinos em combustores de leito fluidizado a altas temperaturas têm sido amplamente estudados como uma tecnologia limpa aplicada a geração de energia. Na maioria destes processos tem-se utilizado o calcário como adsorvente, em particular aqui no Brasil devido a sua disponibilidade, baixo custo e abundância no mercado.

O processo de adsorção química consiste na injeção do calcário junto com o carvão, para que ele adsorva em sua estrutura o gás SO₂ gerado pela queima do combustível. Para que ocorra a remoção do SO₂ é necessário transformar o calcário em um sólido reativo, através da decomposição térmica de sua estrutura física, na reação de calcinação, formando um sólido com maior porosidade (área de reação) para posterior sulfatação, cuja característica principal é a formação de produto sólido sulfatado (HAYASHI, 1996).

A aplicação deste processo apresenta as seguintes vantagens: os custos de capital e operação são relativamente baixos; a eficiência de remoção, dependendo das condições de processo, podem ser superiores a 95%; o processo tem demonstrado bom desempenho, especialmente em sistemas de combustão de carvão. Como principal desvantagem deste processo está a elevada quantidade de material de descarte (BRAGANÇA, 1996).

Segundo Camargo (2001), o calcário é o carbonato de cálcio natural que se encontra distribuído abundantemente na crosta terrestre.

A classificação de calcários usualmente empregada utiliza como principal parâmetro o teor de óxido de magnésio (MgO), conforme Tabela 1 (PETTIJOHN, 1957 *apud* BRAGANÇA, 1996).

Tabela 1 – Classificação de calcários

Nomenclatura	Teor de MgO (%)
Calcário Calcítico	0,0 a 1,0
Calcário Magnesiano	1,1 a 2,1
Calcário Dolomítico	2,1 a 10,8
Dolomito Calcítico	10,8 a 19,5
Dolomito	19,5 a 21,7

Fonte: Adaptado de (PETTIJOHN, 1957 *apud* BRAGANÇA, 1996).

Segundo Hory (2008), o processo de adsorção do SO₂ por calcário pode ser dividido em duas etapas. Na primeira, denominada de calcinação, ocorre liberação do dióxido de carbono em função da decomposição do calcário. A segunda é o processo de adsorção do SO₂ em si, ou sulfatação.

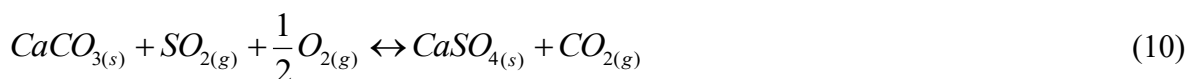
2.6.1 Reação de calcinação e sulfatação

A calcinação é um processo pelo qual passa o calcário logo após sua entrada no combustor, devido ao rápido aquecimento das suas partículas. A calcinação é importante para a captura do enxofre, pois, promove a formação de poros na partícula e também de óxido de cálcio (CaO), responsável químico pela adsorção do SO₂. Ao sofrer aquecimento, o carbonato de cálcio (CaCO₃) presente no calcário libera CO₂. Na calcinação, o calcário se decompõe para formar CaO e CO₂ segundo a reação:



Neste processo, um calcário originalmente compacto e denso é transformado em um material poroso e mais reativo pela liberação de CO₂ de sua estrutura interna (SOUZA; BRAGANÇA, 2013).

A sulfatação é uma importante reação gás-sólido de primeira ordem, onde o calcário reage com o SO₂ do combustível formando uma nova fase sólida, a anidrita (CaSO₄). Anthony e Granatstein (2001) comentam que na presença de O₂ e acima de 700 °C, o CaSO₄ é o principal produto na sulfatação do calcário, e a reação global é assim representada:



Segundo Bragança (1996), durante o processo de calcinação, o calcário desenvolve uma estrutura porosa que poderá ser obstruída à medida que a reação de sulfatação ocorre. O sulfato de cálcio (CaSO₄) formado durante a sulfatação, possui um volume molar 3,11 vezes maior do que o do CaO e 1,42 vezes maior do que o do CaCO₃. Conseqüentemente a estrutura porosa dos cristais sulfatados vai se tornando saturada à medida que a reação de sulfatação se

desenvolve, principalmente, na superfície das partículas cuja região é a primeira a sofrer a formação do CaSO_4 .

Ávila (2005) pesquisou o efeito da temperatura e da atmosfera sobre a conversão, a cinética e a efetividade da adsorção de SO_2 por calcário aplicando temperaturas e tamanho de particulado típicos do processo de combustão de carvão em leito fluidizado. A autora observou a temperatura ótima do processo próxima daquelas obtidas em reator de leito fluidizado, ou seja, entre 800 e 850°C.

Tureso (2004) realizou estudos da combustão do carvão mineral CE-4500 com adsorção de SO_2 por calcário em escala piloto. Nos testes empíricos, considerou diferentes relações Ca/S de alimentação e excessos de ar para a combustão do carvão. O autor observou efeitos significativos de ambos os parâmetros sobre a eficiência de sulfatação.

Schütte *et al.* (1989) avaliaram os perfis de concentrações de SO_2 , O_2 e CO_2 através do leito e no *freeboard* na combustão em leito fluidizado com diferentes carvões. Eles observaram perfis de concentrações de gases altamente não uniformes, sendo a não uniformidade atribuída principalmente a dois fatores causadores de mistura inadequada: alimentação pontual de combustível, e baixas velocidades de fluidização. Também foi observado que a rápida oxidação do enxofre, característica dos carvões betuminosos, causou grandes variações da concentração de SO_2 através do leito. Os autores sugeriram que o calcário seja alimentado no combustor em regiões onde as concentrações de SO_2 sejam mais elevadas.

A eficiência da remoção de SO_2 por calcário tende a decrescer com o aumento da temperatura do leito acima de 850°C, devido possivelmente a re-emissão pela decomposição térmica do CaSO_4 e devido à sinterização do calcário, que ocasiona o bloqueio de poros na estrutura da camada exterior do CaO (SAMANIEGO, 2011). Bragança e Castellan (2009) também concluíram que a máxima eficiência de dessulfurização é a 850°C e, em temperaturas mais altas, a emissão de SO_2 aumenta devido à decomposição do CaSO_4 .

2.7 EMISSÕES DE POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO

Como já visto anteriormente, é impossível atingir as condições para a combustão completa em processos reais e, conseqüentemente, além de CO_2 e H_2O , são formados e emitidos ao meio ambiente outros poluentes atmosféricos. Segundo Carvalho Jr. e Lacava (2003), os processos de combustão emitem normalmente os seguintes poluentes atmosféricos: óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, monóxido de carbono, além de outros produtos da combustão

incompleta, sendo as concentrações dos dois primeiros diretamente relacionadas com a composição do combustível.

2.7.1 Óxidos de enxofre

A queima de combustíveis fósseis (principalmente petróleo e carvão) tem afetado a qualidade do ar, principalmente devido às emissões de óxidos de enxofre e nitrogênio. Estes compostos são os principais responsáveis pelos indícios de chuva ácida no ambiente (SOARES; SANTOS; POSSA, 2008).

Segundo Obernberger, Brunner e Bärnthaler (2006), problemas de emissão de SO_x podem ser esperados para concentrações de S no combustível acima de 0,2% (em massa, b.s.). Nas regiões do processo que se encontram a temperaturas mais baixas, ou após o efluente gasoso ter sido emitido para a atmosfera, a umidade livre dos gases ou do ar atmosférico reage com o dióxido ou o trióxido de enxofre, produzindo ácido sulfuroso e ácido sulfúrico, respectivamente.

O enxofre é oxidado durante a combustão resultando na formação de óxidos de enxofre. Nos leitos fluidizados borbulhantes, é comum a utilização de calcário diretamente no leito para a remoção do dióxido de enxofre. A eficiência de retenção pode ser maior que 95% quando utilizadas quantidades significativas de calcário. Os compostos de enxofre são potencialmente agressivos aos metais tipicamente utilizados na construção de equipamentos, uma vez que sua forma aquosa produz ácido sulfúrico, altamente corrosivo aos aços de baixo cromo, além de provocar chuvas ácidas e problemas respiratórios (BIANCHI, 2018 apud TILLMAN; MILLER, 2008).

2.7.2 Óxidos de nitrogênio

O termo NO_x é utilizado para designar a quantidade total de óxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂). Normalmente, as quantidades de NO formadas são muito maiores que as de NO₂. Contudo, uma vez lançado na atmosfera, o NO rapidamente se transforma em NO₂ e as taxas de emissão mássica de NO_x são sempre exclusivamente como NO₂ considerando-se a relação entre suas massas molares, que é de 1:1,53 (LACAVA, 2000).

Ainda de acordo com Lacava (2000), a temperatura elevada de operação das fornalhas e a utilização de combustíveis contendo nitrogênio em sua composição são fatores que

contribuem para a formação de NO_x que, além de, como o SO₂, provocar a chuva ácida, é um componente importante das reações fotoquímicas que levam à formação de ozônio (O₃). Além dos fatores ambientais, o NO_x é responsável direto por diversos problemas de saúde do homem, como metaemoglobina ou cianose, edemas pulmonares e alteração das características hereditárias.

Existem três mecanismos principais de formação de NO_x durante o processo de combustão: térmico, rápido e combustível, sendo esse último caso quando o NO_x é formado a partir do nitrogênio contido no combustível. Nos mecanismos térmico e rápido, ele é formado a partir do nitrogênio presente no ar de combustão. Segundo Teixeira e Lora (2004), a importância dos diferentes mecanismos de formação de NO_x depende dos seguintes parâmetros: temperatura da chama, teor de nitrogênio no combustível e parâmetros da fornalha como o coeficiente de excesso de ar.

O NO emitido durante a combustão depende da composição do combustível, do modo de operação, bem como do projeto dos queimadores e da câmara de combustão. A formação desse poluente é atribuída a duas fontes distintas (TEIXEIRA; LORA, 2004):

- NO_x atmosférico, formado a partir da oxidação do N₂ do ar atmosférico, seguindo principalmente dois mecanismos de formação: o NO_x térmico, que é a fonte dominante, sendo seu esquema reacional proposto inicialmente por Zeldovich (1947), e o NO imediato (*prompt*), formado na região de frente de chama, cujo esquema reacional foi proposto por Fenimore (1971).
- NO do combustível, formado a partir da quebra das ligações do nitrogênio presente no combustível e reação com oxigênio em temperaturas moderadas.

A recirculação de gases da combustão é um método indicado para o controle de emissão de NO_x, pois a disponibilidade de ar é limitada no interior do combustor e produz uma zona de baixo excesso de ar. Testes em escala piloto, realizados por Virmond *et al.* (2021), com recirculação do gás de combustão apresentaram redução de aproximadamente 74% na concentração de NO_x quando comparado ao mesmo ensaio de combustão sem a recirculação.

2.7.3 Monóxido de carbono

O monóxido de carbono (CO) resulta da combustão incompleta. Não somente contribui para a poluição atmosférica, como também representa uma perda de energia. Na

presença de excesso de ar, a concentração de equilíbrio de CO em baixas temperaturas é desprezível, contudo, em temperaturas de chama, o equilíbrio favorece a presença de CO (JR; LACAVA, 2003).

O monóxido de carbono é um gás inodoro, formado a partir da combustão incompleta de combustíveis carbonosos. É altamente tóxico, uma vez que reage com a hemoglobina das hemácias do sangue formando carboxiemoglobina, tornando a célula incapaz de capturar o oxigênio e realizar a troca gasosa nos pulmões. A sua concentração depende basicamente da temperatura dos gases e da disponibilidade de oxigênio para sua oxidação. Baixos excessos de ar levam a altos teores de monóxido de carbono.

2.7.4 Dióxido de carbono

O CO₂ é o principal produto da combustão de fósseis resultante da reação completa, ou seja, o combustível utilizado irá reagir totalmente com o oxigênio, liberando CO₂, além de água e calor. Ao serem medidos, os gases da combustão, tendo no CO₂ um dos gases mais importantes, pode nos informar, dentre outras coisas, se: a queima está sendo completa, se o calor desprendido na fornalha está sendo bem aproveitado, etc.

A oxidação completa do CO em CO₂ não soluciona totalmente o problema da emissão de poluentes em processos de combustão. A ausência do CO em áreas urbanas é sempre desejável, por causa de sua alta toxicidade. No entanto, o CO₂ na atmosfera é um dos gases que absorvem a radiação infravermelha, contribuindo para o aquecimento global, ou seja, o chamado "efeito estufa". O CO₂ e traços de outros gases permitem a penetração da radiação solar na superfície da Terra, mas reabsorvem a radiação infravermelha emitida desta (JR; LACAVA, 2003).

2.7.5 Limites de emissões

Os limites de emissão para poluentes originados de processos de combustão em fontes estacionárias são estabelecidos em condições específicas como, base seca, condição referencial de oxigênio, potência térmica, período de emissão, etc.

Segundo a Resolução CONSEMA N° 190 (2022), os padrões de emissão compreendem os valores máximos de emissão permissíveis de serem lançados na atmosfera por fontes potencialmente poluidoras. Se não especificado de forma distinta, o padrão de emissão

é expresso em forma de uma concentração gravimétrica (mg/Nm^3) e se refere às condições normais de temperatura e pressão (CNTP: pressão de 1013 mBar, temperatura de 0 °C), em base seca e, quando aplicável, na condição referencial de oxigênio estabelecida.

Todos os valores de concentração dos poluentes medidos foram corrigidos para a concentração de referência (O_R) igual a 7%, para fins de comparação, por meio da aplicação da seguinte fórmula:

$$C_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} * C_M \quad (11)$$

onde C_R é a concentração corrigida para a condição referencial de oxigênio estabelecida (mg/Nm^3); O_R é a concentração de oxigênio de referência estabelecida (%); O_M é a concentração de oxigênio medida durante a coleta (%) e C_M é a concentração de poluente determinada na amostra. Considera-se a concentração volumétrica de oxigênio no ar igual a 21%.

A Resolução CONSEMA N° 190 de 01 de abril de 2022, do estado de Santa Catarina, estabelece os limites máximos de emissão de poluentes para fontes fixas, sendo importante documento para controle das emissões derivadas da combustão.

A Tabela 2 apresenta os limites das emissões atmosféricas impostos pela CONSEMA 190/2022 para a geração de calor ou energia a partir da combustão do carvão mineral, xisto sólido ou coque.

Tabela 2 – Limites de emissão provenientes da geração de calor a partir de carvão mineral, xisto sólido ou coque.

Potência Térmica Nominal (MW)	Parâmetros ⁽¹⁾				Frequência de Monitoramento
	MP (mg/Nm^3)	CO (mg/Nm^3)	NO _x (mg/Nm^3)	SO _x (mg/Nm^3)	
$P \leq 10$	300		1600		Anual
$10 < P \leq 50$	250	500		3000	
$50 < P \leq 100$	200 ⁽²⁾		500		
$P > 100$	60 ⁽²⁾	250		1300	

⁽¹⁾ Valores em mg/Nm^3 , base seca, na condição referencial de oxigênio em 7%;

⁽²⁾ Adicionalmente analisar material particulado Inorgânico, conforme Art. 64: Classe I: 0,2 mg/Nm^3 , Classe II: 1,0 mg/Nm^3 , Classe III: 5,0 mg/Nm^3 .

Fonte: Adaptado de CONSEMA (2022).

2.8 APLICAÇÕES DAS CINZAS

A geração de energia térmica é muito importante na civilização moderna em todo o mundo. No entanto, com a geração de energia usando carvão térmico, são produzidos resíduos de combustão, incluindo cinzas volantes, cinzas pesadas, gesso de dessulfurização de gases de combustão (KIM; LEE, 2015).

A formação das cinzas e suas características físicas, mineralógicas e químicas dependem de diversos fatores, entre os quais citam-se: o tipo de carvão, o processo de combustão e os equipamentos de controle, como precipitadores eletrostáticos, filtros, ciclones, entre outros (SOARES; SANTOS; POSSA, 2008).

A qualidade das cinzas volantes e das cinzas pesadas é determinada pela composição química do carvão e pelos parâmetros de combustão. Portanto, é importante quantificar a composição elementar do carvão junto com as cinzas de fundo e volantes para que a partição dos elementos possa ser determinada (TIWARI et al., 2014).

Os minerais incrustados constituem a maior parte tanto dos rejeitos do beneficiamento do mineral como das cinzas das fornalhas operadas com o mesmo. Em Santa Catarina, estas cinzas leves coletadas em precipitadores eletrostáticos e pesadas que possuem certo teor de incombusto, são empregadas na indústria cimenteira e do concreto. São matérias primas que reduzem custo e melhoram o desempenho estrutural e mecânico de produtos baseados em concreto.

Apesar de existir um mercado já consolidado para as cinzas de fornalhas, ainda não há aplicação adequada para os rejeitos resultantes do beneficiamento do carvão, que acabam formando os imensos depósitos hoje existentes nas regiões onde o mineral foi explorado, muitos dos quais ainda em operação (RONCONI, 2017).

Blissett e Rowson (2012) revisaram potenciais aplicações das cinzas geradas durante a combustão do carvão mineral para geração de energia. Sua utilização como subproduto industrial tem recebido muita atenção nas últimas duas décadas, à medida que soluções mais sustentáveis para os problemas de resíduos têm sido buscadas. Verificou-se que existe um potencial significativo para aplicação como agente de correção de solo na agricultura, na fabricação de vidro e cerâmica, na síntese de geopolímeros e como insumo agrícola. Existem também estudos para aplicações mais nobres, como zeólitas para tratamento de drenagem ácida de mina (DAM) (CARDOSO et al., 2015).

A Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) agrupa cinzas volantes de carvão em duas classes: C e F. As cinzas classe F tem um teor combinado de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 superior a 70%, em comparação com mais de 50% para cinzas classe C. A distinção também é importante ao relacionar a mineralogia a certas aplicações para as cinzas volantes de carvão. A cinza da classe F é considerada um material pozolânico. Uma pozolana é um material silicoso, ou silicoso e aluminoso, que não possui propriedade cimentícia intrínseca. Esse material reage quimicamente com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) em temperatura ambiente, e na presença de umidade forma compostos que exibem propriedades cimentícias. O alto teor de CaO de muitas das cinzas volantes linhita e sub-betuminosas resultará na formação de produtos cimentícios na ausência de Ca(OH)_2 (BLISSETT; ROWSON, 2012).

2.8.1 Propriedade pozolânica

A Associação Brasileira de Normas Técnicas através, e por meio da NBR 12653 de 2014 (ABNT, 2014), estabelece os requisitos para materiais pozolânicos destinados ao uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta (não se aplica a sílica ativa e metacaulim e também a materiais pozolânicos empregados como adição durante a fabricação do cimento Portland). A atividade pozolânica é a capacidade de determinado material de reagir com o hidróxido de cálcio em presença de água e formar compostos com propriedades cimentícias.

Já os materiais pozolânicos são materiais silicosos ou silicoaluminosos que, sozinhos, possuem pouca ou nenhuma propriedade ligante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades ligantes. Pela sua interação física e química com o cimento Portland, modificam a reologia dos concretos, argamassas e pastas, no estado fresco e conferem propriedades especiais relacionadas à durabilidade e ao desempenho mecânico no estado endurecido (ABNT, 2014).

Esses materiais são classificados em três classes: N, C e E. A classe N engloba as pozolanas naturais e artificiais, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, cherts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas; a classe C engloba as cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termelétricas, e a classe E quaisquer pozolanas, não contempladas nas classes N e C que obedeçam aos requisitos da norma. Os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com os requisitos químicos estabelecidos na Tabela 3, e físicos estabelecidos na Tabela 4.

Tabela 3 – Requisitos químicos para materiais pozolânicos.

Propriedades	Classe do material pozolânico			Modo de ensaio ⁽¹⁾
	N	C	E	
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	≥ 70 %	≥ 70 %	≥ 50 %	ABNT NBR NM 22
SO ₃	≤ 4 %	≤ 5 %	≤ 5 %	ABNT NBR NM 16
Teor de umidade	≤ 3 %	≤ 3 %	≤ 3 %	ABNT NBR NM 24
Perda ao fogo	≤ 10 %	≤ 6 %	≤ 6 %	ABNT NBR NM 18
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	≤ 1,5 %	≤ 1,5 %	≤ 1,5 %	ABNT NBR NM 25

⁽¹⁾ Os métodos de ensaios devem ser adaptados, substituindo-se o cimento Portland pelo material pozolânico.
Fonte: Adaptado de ABNT (2014).

Tabela 4 – Requisitos físicos para materiais pozolânico.

Propriedades	Classe do material pozolânico			Modo de ensaio ⁽¹⁾
	N	C	E	
Material retido na peneira 45 µm	< 20 %	< 20 %	< 20 %	ABNT 15894-3 ⁽¹⁾
Índice desempenho Portland aos 28 dias, em relação ao controle	≥ 90 %	≥ 90 %	≥ 90 %	ABNT NBR 5752
Atividade pozolânica com cal aos sete dias	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa	ABNT NBR 5751

⁽¹⁾ Esse método de ensaio deve ser adaptado, substituindo-se o metacaulim pelo material pozolânico. Alternativamente, o método descrito pela ABNT NBR 12826 pode ser utilizado desde que o material pozolânico retido na peneira de ensaio não apresente visualmente aglomeração de partículas.
Fonte: Adaptado de ABNT (2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

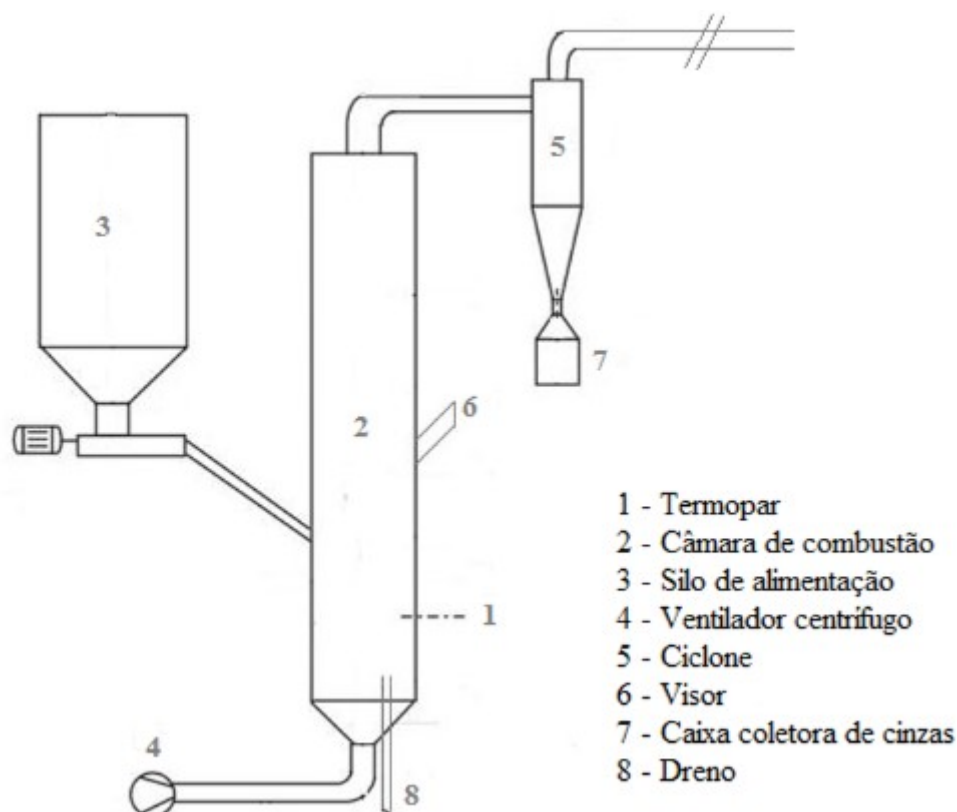
O presente trabalho foi definido, em termos metodológicos, como uma pesquisa experimental. De acordo com Gil (2008), a pesquisa experimental consiste em determinar um objeto de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo e definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto.

Neste capítulo foi apresentada a metodologia empregada na realização deste estudo, descrevendo os materiais empregados, técnicas, equipamentos utilizados e condições experimentais adotadas, bem como alguns problemas/limitação encontrados.

3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em um combustor de leito fluidizado borbulhante em escala piloto localizado no Centro Tecnológico SATC, com potência térmica de projeto aproximada de 232,6 kW, o qual pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Esquemático do combustor de leito fluidizado borbulhante.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A câmara de combustão (2) é cilíndrica, com 540 mm de diâmetro, altura livre de 4070 mm, confeccionada em chapa de aço carbono, e revestida internamente com tijolo refratário na região de leito, e com concreto refratário na região acima do mesmo, usualmente referenciada como *freeboard*.

O ar de combustão é insuflado no leito por um ventilador centrífugo (4) com carcaça e rotor fabricados em aço carbono, da marca Ibram®, modelo VCI-400, dimensionado para operar com vazão máxima de 42 m³/min e uma pressão de até 580 mmca. O ar que deixa o ventilador passa através de um *plenum* seguido de um distribuidor de ar do tipo *tuyère*, sendo constituído por uma série de injetores de ar que promovem uma adequada distribuição do

mesmo. Um *dampers* (válvula borboleta) possibilita ajuste manual da vazão de ar à necessidade de trabalho.

Após a entrada no *plenum* e do escoamento através do distribuidor, os gases seguem para a câmara de combustão ou leito. Para a realização dos testes, o leito continha aproximadamente 70 kg de material inerte e uma altura estática, ou seja, sem escoamento de ar, de 400 mm.

A saída superior da câmara de combustão é ligada a um ciclone (5) de separação sólido-gás, que é responsável por separar os gases de exaustão de partículas que são arrastadas pelo fluxo ascendente dos gases vindos da câmara de combustão. O ciclone é revestido internamente com material isolante e refratário. Conectado à base inferior do ciclone, um silo de armazenamento (7) acumula o material particulado capturado, enquanto pela saída superior os gases de combustão são expelidos para a atmosfera.

As cinzas são coletadas em dois pontos durante o processo. O primeiro contém uma válvula de descarga (8) instalada na parte inferior da fornalha, onde a extração de quantidade específica de leito (cinza pesada) é realizada manualmente a fim de se manter a pressão do leito equilibrada ao longo da operação. O outro ponto dispõe de uma caixa coletora de cinzas leves, instalada no final da tubulação que se liga à base inferior do ciclone.

O sistema de alimentação (3) do combustível está localizado na lateral da câmara de combustão, e é composto por um alimentador tipo helicóide. O acionamento do alimentador é realizado por meio de motor elétrico e é controlado via supervisor a partir de um inversor de frequência. Para maior confiabilidade da vazão mássica dos combustíveis empregados nos testes, o sistema de alimentação foi previamente calibrado para os diferentes materiais e as curvas de calibração obtidas foram utilizadas ao longo dos testes.

O sistema conta com um termopar (1) tipo K, com bainha em aço inox 310 de 700 mm de comprimento, faixa de 0 a 1200 °C, com limite de erro de $\pm 2,2$ °C. Este está localizado no leito das partículas. Há também dois pontos de medição de pressão no combustor, um para medir a pressão na câmara plena e avaliar a perda de carga no leito e outro para verificar a pressão na região do *freeboard* que visa garantir a tiragem do gás para fora do sistema, deixando o combustor operando em leve depressão.

Um dos problemas encontrados durante a realização dos testes foi o entupimento da válvula de descarga de sólidos. O mesmo acontecia devido a formação de pequenas escórias pela má movimentação/turbulência na extremidade do dreno posicionada dentro do leito de

partículas, sendo incapaz de romper o processo de aglomeração. Este problema era resolvido com a inserção de um cabo de aço desfazendo assim, a formação de escórias.

3.2 MATERIAL DO LEITO

O material empregado como leito é composto de cinzas do processo de combustão de carvão mineral CE-4500, que é o carvão que possui valor energético compatível para ser queimado no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, pertencente à empresa Diamante Energia S.A. A escolha desse material se deu por se tratar de um particulado inerte e com boa regularidade granulométrica.

Para determinar o tamanho médio do material, foi realizada a análise de distribuição de tamanho de partículas utilizando um conjunto de peneiras do LABSATC. O diâmetro médio das partículas do leito foi determinado pela técnica do diâmetro de Sauter (CREMASCO, 2011). O procedimento utilizado para a obtenção da massa específica de *bulk* foi realizado conforme a norma ASTM D6347 (ASTM, 2010).

3.3 COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS

Conforme aplicação típica em leitos fluidizados borbulhantes, os combustíveis sólidos utilizados são predominantemente granulados e podem operar com grande flexibilidade de combustíveis (BASU, 2006). No presente estudo os combustíveis utilizados para queima foram o carvão mineral energético (CE-4500), Carvão *ROM*, o rejeito de beneficiamento e a biomassa proveniente de pinus de madeira na forma de *pellets*.

3.3.1 Carvão *ROM* e rejeito de beneficiamento

O carvão *ROM* foi cedido pela empresa Maracajá Mineração S.A. O carvão *ROM* pertence à camada barro branco e foi coletado após o processo de mineração subterrânea. O rejeito foi coletado no depósito da empresa Cooperminas. Ambos os materiais foram secos a 110 °C por 24h, moídos e classificados de modo a manter o tamanho de partículas na faixa entre 0,5 e 4,0 mm.

3.3.2 Biomassa

A biomassa em forma de *pellets* utilizada neste trabalho foi doada pela empresa Gabriela Revestimentos Cerâmicos S.A. Os *pellets* foram produzidos a partir de serragem e cavaco de pinus e possui 6 mm de diâmetro 10-15 mm de comprimento.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS E DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO

Neste tópico foram descritos os detalhes técnicos, equipamentos e condições experimentais das diversas metodologias empregadas neste estudo. Todas as análises foram realizadas nos Laboratórios SATC (LABSATC), pertencentes à Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC).

3.4.1 Análise imediata

Para medição da umidade higroscópica, a amostra foi aquecida em estufa a 105 ± 10 °C, de acordo com a norma ASTM D3173 (ASTM, 2011). O percentual de cinzas foi determinado por meio da combustão de uma amostra previamente seca em mufla laboratorial a 775 ± 10 °C, conforme ASTM D3174 (ASTM, 2012). A massa remanescente ao final do procedimento se traduziu no percentual de cinzas referente à amostra inicial. O forno utilizado é da marca Jung, modelo J300 com temperatura máxima de 1200 °C e resolução de 1 °C.

Para medição do percentual de matéria volátil, uma amostra previamente seca foi aquecida a 950 ± 10 °C, na ausência de oxigênio, seguindo-se a norma ASTM D3175 (ASTM, 2020). A diferença percentual entre as massas inicial e remanescente ao final do experimento é o chamado índice de voláteis. O teor de carbono fixo foi determinado como sendo a diferença com relação ao somatório dos teores de matéria volátil e de cinzas, conforme ASTM D5865 (ASTM, 2020).

3.4.2 Análise elementar

A quantificação dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada no equipamento CHN da marca Leco, modelo 628, seguindo-se as normas ASTM D5373 (ASTM,

2016). Para a determinação da concentração de enxofre total, empregou-se a norma ASTM D4239 (ASTM, 2018) e o mesmo equipamento. O teor de oxigênio foi obtido por diferença com relação ao somatório dos percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e cinzas.

3.4.3 Poder calorífico superior

O Poder Calorífico Superior (PCS) dos combustíveis foi determinado pelo método experimental utilizando-se o calorímetro da marca Leco, modelo AC-500, como base na norma ASTM D5865 (ASTM, 2019). O Poder Calorífico Inferior (PCI) foi calculado conforme correlação indicada por Bazzo (1995).

$$PCI = PCS - 2440(9H - W) \quad (12)$$

onde PCI é o poder calorífico inferior (kJ/kg) e PCS é o poder calorífico superior do combustível (kJ/kg).

3.4.4 Análises químicas

A determinação das composições químicas das amostras de cinzas foi realizada com o uso de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por dispersão de energia (FRX), da marca *Shimadzu*, modelo *EDX 7000*. Antes das análises, as amostras foram submetidas ao ensaio de perda ao fogo, de acordo com a ASTM D7348 (ASTM, 2013), a fim de se avaliar a qualidade da combustão.

3.4.5 Análises mineralógicas

As análises mineralógicas das cinzas leves e pesadas obtidas ao longo dos testes foram realizadas por difratometria de raios X (DRX) pelo método de pó com auxílio de um difratômetro de raios X da marca *Shimadzu*, modelo *LabX 6100*.

A identificação das fases foi realizada com o uso do software *Match!3* e com o banco de dados COD (*Crystallography Open Database*). Os resultados finais foram dispostos fazendo uso do software *Origin 2020*.

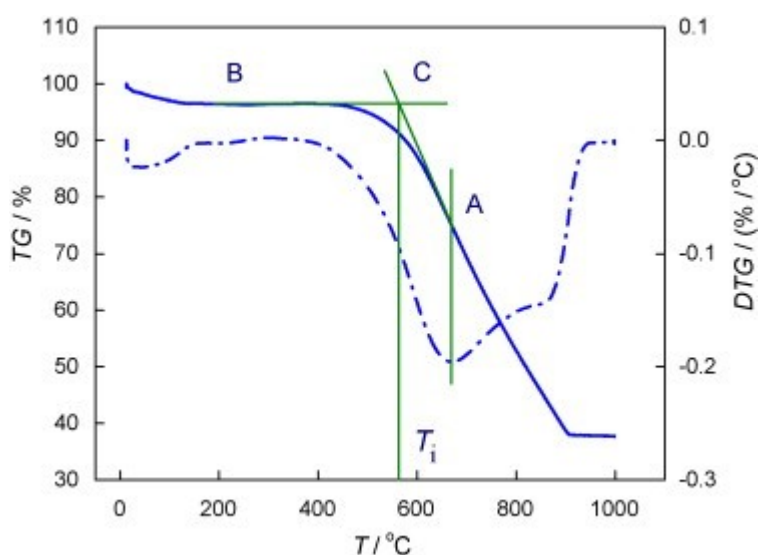
3.4.6 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas e diferenciais foram realizadas com o auxílio de um Analisador Termogravimétrico e de Calorimetria Diferencial (TGA/DSC) da marca Netzsch e modelo STA 449 F3 Júpter. As amostras puras (carvão mineral CE-4500, carvão *ROM*, rejeito e biomassa) foram previamente cominuída até que estivesse 100% passante em malha de 140 *mesh*. Para todas as análises foram utilizadas amostra de 10 mg em atmosfera de ar sintético, empregando-se uma vazão volumétrica de 100 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C.

Os perfis das análises termogravimétricas (TG) e derivadas termogravimétricas (DTG) obtidos durante experimentos de combustão foram usados para determinar os parâmetros característicos, a saber: temperatura de ignição (T_i), temperatura de *burnout* (T_b) e temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$). Segundo Ren *et al.* (2014), esses parâmetros refletem o comportamento térmico dos combustíveis durante a combustão e identificam o fim da combustão. T_i e T_b são, respectivamente, as temperaturas de início e fim do evento de perda de massa, medidas através das curvas TG.

Li *et al.* (2009) relataram um método tangente TG-DTG. Uma linha vertical passando pelo ponto de pico DTG cruzando a curva TG (ponto A) foi construída, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Determinação da temperatura de ignição (T_i) pelo método da tangente



Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2009).

Uma linha tangente à curva TG do ponto A foi desenhada estendida até o ponto C. Outra linha vertical foi feita para baixo a partir do ponto C, que cruza com a abcissa em um determinado ponto, a temperatura correspondente a esse ponto foi definida como a temperatura de ignição (T_i). A temperatura máxima de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$) é a temperatura na qual se registra a máxima taxa de perda de massa de uma amostra, sendo registrada na curva DTG. A temperatura na qual a oxidação da amostra foi completada foi definida como T_b .

Para a biomassa, as temperaturas de ignição e *burnout* foram determinadas por meio do método de interseção apresentado por Lu e Chen (2015), que indicaram que o método de interseção é o mais adequado nesse caso. Nos estudos de Li *et al.* (2011), a temperatura de queima da biomassa foi determinada a partir de um único pico de uma curva DTG. No entanto, algumas espécies de biomassa mostram dois picos principais em seus gráficos DTG quando o ar sintético é usado como gás de arraste. Nessa situação, vale ressaltar que a temperatura de queima deve ser determinada pelo segundo pico e não pelo primeiro.

Para o carvão mineral CE-4500, carvão *ROM* e rejeito foi aplicado o método proposto por Liu *et al.* (2012), onde as temperaturas de ignição e *burnout* foram determinadas a partir de um único pico de uma curva DTG.

3.4.7 Gases da combustão

As composições dos gases de combustão foram medidas durante os ensaios de combustão realizados na planta piloto com a utilização de um analisador de gases da marca ECIL, modelo Chemist 600, com capacidade de detecção dos componentes O_2 , CO , NO (convertido para NO_x), SO_2 e CO_2 . Além disso, com esse equipamento foi possível realizar a medição do excesso de ar e da temperatura dos gases de combustão. O equipamento pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 – Analisador portátil de gases de combustão



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As medições foram realizadas no fluxo que sai do trocador de calor, onde sólidos particulados estão presentes em menor quantidade, evitando-se assim a saturação dos filtros dos analisadores e preservando a vida útil do equipamento. As emissões medidas e os respectivos sensores de detecção utilizadas pelo analisador foram apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Características do analisador de gases

Medição	Tipo de sensor	Faixa de medição
O ₂	Eletroquímico	0 – 25,00% vol.
CO	Eletroquímico	0 – 50000 ppm
NO	Eletroquímico	0 – 1000 ppm
SO ₂	Eletroquímico	0 – 5000 ppm
CO ₂ IR	Infravermelho	0 – 50,00% vol.
Temperatura dos gases de combustão	Termopar tipo K	-20 – 1250 °C

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O ponto analisado estava localizado uma distância equivalente a 8 (oito) vezes o diâmetro da tubulação a partir da última perturbação. Para fins de comparação das emissões medidas durante os testes de combustão, as concentrações foram convertidas para a unidade mg/Nm³ (miligramas por normal metro cúbico, nas CNTP) e corrigidas para a concentração referencial de oxigênio de 7% conforme descrito na Equação (11).

3.5 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES

Durante a execução dos testes experimentais de combustão, dois principais parâmetros foram variados: a porcentagem de rejeito na mistura carvão/rejeito e a porcentagem de biomassa na mistura na melhor condição de teste carvão/rejeito.

Os testes de combustão foram realizados na planta com temperatura média de 850 °C, que é uma temperatura típica e apropriada para este tipo de tecnologia de combustão quando se trata de aproveitamento energético. Segundo Bragança (1996), essa temperatura é considerada ideal em sistema de leito fluidizado borbulhante e para a sulfatação, além disso, pequenas variações não apresentam influência em condições altamente oxidantes. O excesso de ar e a vazão de combustível foram ajustados em cada teste de modo a se manter a temperatura do leito próximo a 850 °C. Na Tabela 6 constam os valores percentuais em massa dos combustíveis testados.

Tabela 6 – Percentual em massa da mistura dos combustíveis testados.

Parâmetros	Valores
% de rejeito (em massa) na mistura com carvão <i>ROM</i>	0; 30 e 50
% de biomassa (em massa) na melhor condição de mistura rejeito/carvão <i>ROM</i>	10; 20 e 30

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Para efeito de execução dos testes, os combustíveis foram nomeados de modo a facilitar o tratamento dos dados da seguinte forma: Carvão Mineral Energético (CE-4500), 100% de carvão *ROM* e 0% de rejeito (CR100R0), 70% de carvão *ROM* e 30% de rejeito (CR70R30), 50% de carvão *ROM* e 50% rejeito (CR50R50). A mistura CR70R30 apresentou a melhor condição de combustão, estabilidade do sistema e menor teor de enxofre no combustível foi adicionada a biomassa em forma de *pellets*, sendo nomeados: 70% de mistura e 30% de biomassa (M70B30), 80% de mistura e de 20% biomassa (M80B20) e 90% de mistura e 10% de biomassa (M90B10). De maneira a obter termo de comparação, um teste de combustão utilizando como combustível apenas o carvão mineral CE-4500, frente aos outros combustíveis, por se tratar de um carvão típico das usinas termelétricas.

Além disso, dentre as condições testadas, a mistura CR70R30 apresentou o melhor desempenho em termos de operacionalidade do sistema, sendo assim, foi adicionado calcário a

fim de se avaliar a redução das emissões de SO₂ visando ao atendimento dos limites estabelecidos na legislação estadual vigente.

A escolha do uso do rejeito na combustão foi justificada pela incerteza sua de combustão, tendo em vista o baixo poder calorífico do rejeito devido à alta concentração de cinzas. A proposição seguiu também os estudos do projeto da Usina Termelétrica Sul Catarinense – USITESC, onde pretendia utilizar mistura de carvão bruto (*ROM*) com rejeitos de carvão, em proporções adequadas que tecnicamente se estimava da ordem de 70% – 30% e/ou 50% – 50%. Vale ressaltar a importância de se considerar a participação do rejeito de carvão na composição do combustível das usinas termelétricas projetadas para fins de recuperação ambiental. A escolha do uso da biomassa foi baseada na vasta bibliografias consultadas com estudo similares que empregaram a biomassa na co-combustão com carvão (AKPULAT; VAROL; ATIMTAY, 2010; LINHARES, 2016; WANDER et al., 2020).

Neste estudo foi utilizado um calcário dolomítico, proveniente da empresa Minérios Furquim LTDA, localizada na cidade Rio Branco do Sul, Paraná. O calcário foi alimentado em proporção expressa na forma de razão molar Ca/S. A relação molar Ca/S determinou a relação molar entre o cálcio presente no calcário e o enxofre presente no carvão. Testes anteriores de combustão com calcário foram realizados nas relações Ca/S:1 e Ca/S:3 apresentando eficiência máxima de remoção de enxofre de 7,2% e 62,5%, respectivamente. Sendo assim, esses dados embasaram na escolha da relação molar Ca/S:4 na combustão com foco em maiores remoções de enxofre. Portanto, utilizando a razão Ca/S=4, a cada 1 kg de mistura CR70R30 foi preciso adicionar 0,37 quilos de calcário.

3.6 METODOLOGIA DE EXECUÇÃO DOS TESTES

O aquecimento de partida do leito no combustor foi iniciado com carvão vegetal, em quantidade normalmente entre 10 kg e 15 kg. O leito é composto por cerca de 110 kg, sendo que cerca de aproximadamente 70 kg ficaram acima da flauta de distribuição de ar. A queima do carvão vegetal foi estimulada pelo acionamento intermitente do soprador de ar em períodos constantes de tempo. Após o leito atingir cerca de 300 °C ele foi fluidizado a cada 5 minutos por cerca de alguns segundos para auxiliar na movimentação e proporcionar um aquecimento uniforme. Ao atingir temperatura acima de 450 °C, o sistema iniciou um processo de fluidização contínua e, a partir de cerca de 600 °C, foi iniciada a queima de carvão mineral. A alimentação

de carvão foi realizada por meio do emprego da rosca dosadora. Operou-se o leito fluidizado com carvão mineral até que a temperatura do leito atingisse 850 °C. Durante essa última curva de aquecimento, foi ainda estabilizado um fornecimento de ar adequado à boa fluidização do leito. Uma vez assegurada a estabilidade do sistema, iniciou-se a alimentação do combustível a ser avaliado.

Um silo de 0,1 m³, construído em aço inox, recebe o combustível e alimenta a rosca dosadora que, através de motor-redutor com inversor, alimenta o combustor. A partir do supervisor, a alimentação do combustível no combustor é controlada. A alimentação nesse silo foi feita manualmente ao longo dos testes. Para a operação do sistema, a calibração da válvula de alimentação foi necessária a fim de se controlar a taxa de alimentação dos combustíveis em estudo. Para isso, foram utilizadas diferentes frequências de rotação da rosca dosadora e pesadas as massas obtidas em um período de tempo controlado. Os ensaios de calibração foram realizados em duplicata.

A passagem dos gases para fora do combustor foi feita por um exaustor responsável por criar uma pressão negativa na região acima do leito e direcionar a passagem dos gases pelo ciclone e, em seguida, por um trocador de calor. Após o trocador de calor, uma válvula ligada ao exaustor, que auxilia na operação da planta, foi responsável por enviar todo o gás de combustão diretamente para a atmosfera.

Para o cálculo da vazão de ar alimentado ao combustor, foi medido a diferença de pressão obtida através de um medidor de vazão do tipo *anuflow*, marca Digiflow®, modelo ANU-101,3-5,714-C, com precisão $\pm 1\%$ do valor medido, dimensionado para operar com vazão máxima de 900 Nm³/h e uma pressão de até 176,9 mmca.

Durante a operação da planta, em todos os testes, a temperatura do leito foi mantida constante. Para isso, ajustava-se a injeção de combustível e, conseqüentemente, o excesso de ar. Após isso, aguarda-se o combustor entrar em regime permanente na temperatura aproximada de 850 °C.

Os combustíveis foram misturados usando-se um misturador de cimento elétrico, garantindo assim boa homogeneidade. Posteriormente, a mistura foi acondicionada no silo de alimentação onde foi inserida de maneira gradual e lenta na câmara de combustão até que se atingisse a temperatura desejada.

Com o sistema operando nas condições desejadas, foi aguardado que a temperatura do leito se estabilizasse para, a partir deste ponto, considerar-se o processo em regime permanente. A partir do regime permanente, amostragens de composição de gases foram realizadas após o

trocador de calor. Esse ponto de coleta de gás foi selecionado por apresentar uma zona de menor temperatura quando comparada com a câmara de combustão, e tem o gás purificado com menor quantidade de material particulado devido à ação do ciclone e do trocador de calor.

Durante cada teste, o dreno de regulagem de altura do leito foi aberto para a retirada de parte do leito que se acomodaram além do volume inicial estipulado para a operação. Essa massa era retirada assim que a perda de carga do leito atingia aproximadamente 300 mmca.

3.7 BALANÇO DE ENERGIA

O balanço de energia tem como objetivo determinar a quantidade de calor gerado durante as operações de combustão. Para efetuar o balanço de energia, considerou-se a operação do leito fluidizado em regime estacionário e a geração de calor por combustão dos elementos carbono, hidrogênio e enxofre, que são oxidados a CO₂, H₂O e SO₂, respectivamente. Dessa forma, estabeleceu-se as equações que contabilizam os diferentes fluxos de entrada e saída de energia do volume de controle para cada uma das operações realizadas.

O volume de controle foi definido como os limites do sistema pelos quais existem trocas de energia dentro do reator, excluída qualquer troca térmica por condução ou radiação pelas paredes do equipamento, uma vez que as paredes do reator são revestidas com material refratário. Considerou-se, também, a temperatura homogênea no interior da fornalha.

Segundo a lei da conservação da energia, a variação de energia total de um sistema de combustão durante um processo será igual à diferença entre a energia total que entra e a energia total que sai durante esse processo. Faé Gomes *et al.* (2015) e Linhares (2016), descrevem e aplicam a Equação (13) para calcular o calor gerado no processo de combustão e co-combustão em um leito fluidizado borbulhante:

$$\dot{q} = \dot{m}_{comb} \cdot PCI_{comb} + \sum_P \dot{m}_s h_s - \sum_R \dot{m}_e h_e \quad (13)$$

onde \dot{m}_{comb} representa a vazão mássica de alimentação do combustível (kg/h), PCI_{comb} o poder calorífico inferior em base úmida do combustível (kJ/kg), \dot{m}_s e \dot{m}_e correspondem as vazões mássicas de saída e entrada dos componentes, h_s e h_e representam a entalpia dos produtos e reagentes em termos de energia por unidade de massa.

3.8 EFICIÊNCIA DE COMBUSTÃO

As perdas de combustão para leito fluidizado borbulhante são relativamente altas, podendo chegar a 20%, dependendo da classificação do combustível. E se originam principalmente da formação de CO e carbono não queimado nas cinzas leves e cinzas pesadas. As cinzas pesadas podem conter tipicamente até 3% de carbono não queimado, enquanto as cinzas leves, podem ter até 10% (BASU, 2006). A adição dessas parcelas forma o % de perda total na combustão. Portanto, a eficiência de combustão líquida conforme Akpulat *et al.* (2010), foi determinada pela equação a seguir:

$$\eta = 100 - L_{CO} - L_{cinza,leve} - L_{cinza,pesada} \quad (14)$$

onde L_{CO} é a perda devido a formação de CO (%); $L_{cinza,leve}$ é a perda devido ao carbono não queimado nas cinzas pesadas (%); $L_{cinza,pesada}$ é a perda devido ao carbono não queimado nas cinzas leves (%) e η é a eficiência de combustão.

3.9 COLETA DE DADOS

Para cada teste, as amostras de gás de combustão foram retiradas em intervalos de 30 minutos para análise dos componentes de acordo com as condições impostas pelo equipamento e visando a melhor homogeneidade das amostras. Informações de pressão e temperatura ao longo da operação foram monitoradas por um software de supervisão, e seus dados foram armazenados para subsequente tratamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção foram apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente. Em resumo, foram reportados os dados experimentais relativos à caracterização dos combustíveis e dos produtos sólidos e de gases obtidos a partir das operações realizadas na planta piloto de leito fluidizado borbulhante.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

A Tabela 7 apresenta as principais características relacionadas aos combustíveis. A análise imediata (carbono fixo, matéria volátil, cinzas e umidade total) e a análise elementar (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre) foram apresentadas, assim como os dados de poder calorífico superior e inferior, tanto para sua forma pura quanto nas diferentes proporções propostas para os testes de queima. As caracterizações das misturas foram obtidas por balanço de massa considerando-se a mistura homogênea.

Tabela 7 – Caracterização dos combustíveis: análise imediata, análise elementar, poder calorífico superior e inferior.

Combustível	CE-4500	Carvão ROM	Rejeito	Biomassa	CR100R0	CR70R30	CR50R30	M90B10	M80B20	M70B30
<i>Análise Imediata</i>										
Cinzas [%, b.s.]	48,09	70,25	81,62	0,61	70,25	73,66	75,94	66,36	59,05	51,75
Matéria Volátil [%, b.s.]	16,60	14,02	12,68	84,82	14,02	13,62	13,35	20,74	27,86	34,98
Carbono Fixo [%, b.s.]	35,31	15,73	5,70	14,57	15,73	12,72	10,72	12,91	13,09	13,28
Umidade Total [%]	1,28	5,13	7,26	7,81	5,13	5,77	6,20	5,97	6,18	6,38
<i>Análise Elementar [%, b.s.]</i>										
C	44,15	20,46	6,27	49,14	20,46	16,20	13,37	19,50	22,79	26,08
H	2,69	2,20	2,01	6,69	2,20	2,14	2,11	2,60	3,05	3,51
O	2,00	4,51	5,55	43,22	4,51	4,82	5,03	8,66	12,50	16,34
N	0,91	0,60	0,48	0,30	0,60	0,56	0,54	0,54	0,51	0,48
S	2,16	1,98	4,07	0,04	1,98	2,61	3,03	2,35	2,09	1,84
<i>Poder Calorífico [kcal/kg, b.c.r]</i>										
PCS	4500,00	2082,00	907,00	4866,00	2082,00	1729,50	1494,50	2043,15	2356,80	2670,45
PCI	4351,35	1936,61	793,00	4524,43	1936,61	1593,53	1364,81	1881,11	2168,69	2456,27

b.s. = base seca

b.c.r. = base conforme recebida

% = g/100g

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Avaliando-se a Tabela 7 é possível observar o elevado percentual de cinzas presentes tanto no Carvão *ROM* quanto no rejeito (>70%). Além disso, o Carvão *ROM* apresentou percentual de carbono ao menos três vezes maior quando comparado com o rejeito. Esta variável corrobora com os valores de poder calorífico que estão diretamente ligados a esses percentuais. O percentual de enxofre presente no combustível rejeito foi o mais elevado, atingindo concentração próxima de 4% (em massa, base seca). Com a mistura de rejeito ao carvão *ROM*, o teor de cinzas variou de 73,66% a 75,94% (em massa, base seca).

Os percentuais de umidade, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio não variaram consideravelmente a ponto de influenciar de maneira efetiva as misturas de Carvão *ROM* e Rejeito. Quanto aos resultados da análise imediata, corroborando com a expectativa de menor qualidade para esse combustível, o rejeito foi o que apresentou maior teor de cinzas (81,62% em massa, base seca) e o menor percentual de carbono fixo (5,70% em massa, base seca), tornando esse combustível o ponto chave de avaliação em termos de eficiência de combustão, características das cinzas obtidas e emissões de gases, em especial a concentração de SO₂. Também como uma de suas características, a biomassa apresentou o maior teor de material volátil (84,82% em massa, base seca) e de umidade (7,81% em massa, base seca) em relação aos outros combustíveis. O elevado teor de cinzas nos carvões superou os 48% (em massa, base seca) enquanto que para a biomassa não ultrapassou 1% (em massa, base seca).

A biomassa apresentou maior conteúdo de oxigênio (43,22% em massa, base seca), característico desse tipo de combustível. Outra característica de destaque da biomassa é o baixo teor de enxofre (0,04% em massa, base seca), bem abaixo dos 2,16%, 1,98% e 4,07% (em massa, base seca) apresentados pelo CE-4500, carvão *ROM*, rejeito, respectivamente.

Segundo ZHOU *et al.* (2016), a principal diferença entre o carvão mineral e as biomassas é notada no teor de material volátil. A biomassa em estudo apresentou um teor de material volátil (84,82% em massa, base seca) superior ao do carvão e quanto maior o teor de materiais voláteis maior é a reatividade do material.

Com relação aos valores de poder calorífico obtidos para os diferentes combustíveis, apesar dos valores da biomassa e do carvão CE4500 serem relativamente próximos, suas diferenças são relevantes quando comparados em termos de teor de material volátil e umidade, sendo que esses se concentram no combustível renovável. Apesar dessas diferenças, os combustíveis são compatíveis em processos de combustão, o que pode colaborar para iniciativas futuras com foco na transição energética. Em relação ao carvão *ROM*, o PCI da biomassa (4524,43 kJ/kg) é mais que o dobro e quanto ao rejeito (793 kJ/kg) a relação chega a

5,7 vezes maior. Essa diferença salienta a importância de se realizar uma mistura desses combustíveis de modo a melhorar o balanço energético da combustão, bem como as características dos produtos sólidos e gasosos. A título de exemplo, ao se misturar apenas 10% de biomassa na mistura CR70R30, observou-se um aumento do poder calorífico de aproximadamente 15,35%, chegando-se a aproximadamente 35,24% quando se adicionou 30% de biomassa na mistura (M70B30).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO

Para o abatimento de enxofre utilizou-se o calcário, ou carbonato de cálcio (CaCO_3), no processo de combustão. A análise química do calcário empregado foi apresentada na Tabela 8 e o difratograma de raios-X na Figura 7.

Tabela 8 – Composição química majoritária, em base de óxidos, do CaCO_3 empregado.

Elemento	Teor (%)
CaO	54,73
SiO ₂	2,89
MgO	2,39
Fe ₂ O ₃	0,53
SO ₃	0,25
K ₂ O	0,26
SrO	0,21
TiO ₂	0,09
Cr ₂ O ₃	0,02
MnO	0,02
PF	38,63
Total	100,00

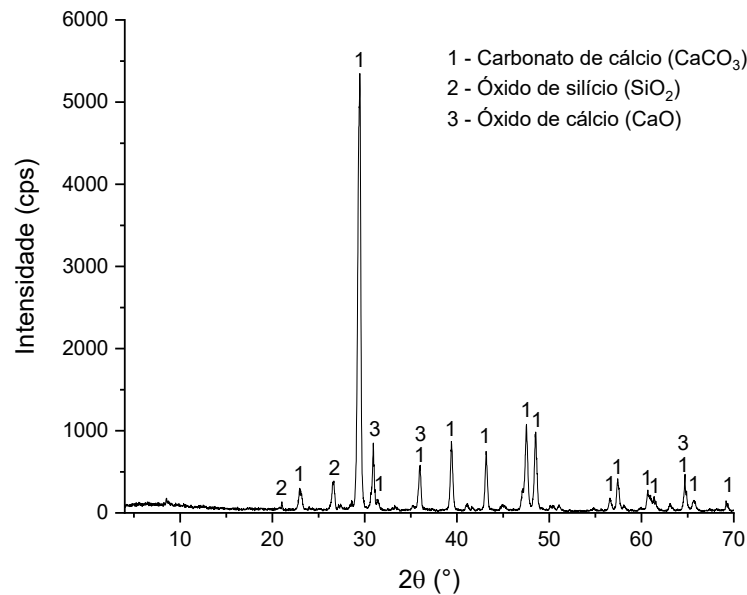
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Aplicando-se a classificação de Pettijohn (1957), apresentada na Tabela 1, que utiliza o teor de MgO como critério de classificação das amostras analisadas, pode-se afirmar que se trata de calcário dolomítico.

Conforme esperado, o material foi majoritariamente composto de cálcio (54,73%). Além disso, uma menor quantidade de outros elementos químicos, porém, que não influenciam no processo de queima, podem ser observados. A perda ao fogo elevada (38,63%) foi referente à quebra da estrutura do carbonato de cálcio, onde ocorre a eliminação em fase gasosa na forma de CO_2 . No difratograma da Figura 7 foi possível verificar o pico de maior intensidade para o

carbonato de cálcio. Além disso, como parte de cálcio também pode estar presente em sua forma mais oxidada, foi detectada a fase de óxido de cálcio, sendo essa a forma mais reativa do cálcio na reação com o enxofre liberado ao longo da queima. A presença de dióxido de silício também foi observada e também é típica nesse tipo de mineral.

Figura 7 – Difratoograma de raios-X do calcário utilizado nos testes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MATERIAIS

As propriedades físicas dos materiais investigados, como densidade de *bulk* e diâmetro médio de Sauter, foram determinadas e apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Propriedades dos materiais

Propriedade	CE-4500	Carvão ROM	Rejeito	Biomassa	Leito	Calcário
D_s (mm)	0,52	1,54	0,75	*	0,73	1,20
ρ_{bulk} (kg/m ³)	970	1144	1235	639	1101	1560

**Pellets* de biomassa com 6 mm de diâmetro e 10-15 mm de comprimento.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Os diâmetros médios de Sauter das partículas de carvão CE4500, rejeito e areia apresentaram valores próximos. Cabe lembrar que esses materiais passaram por peneiramento, enquanto o formato da biomassa (*pellets*) foi mantido como recebido. As diferenças de

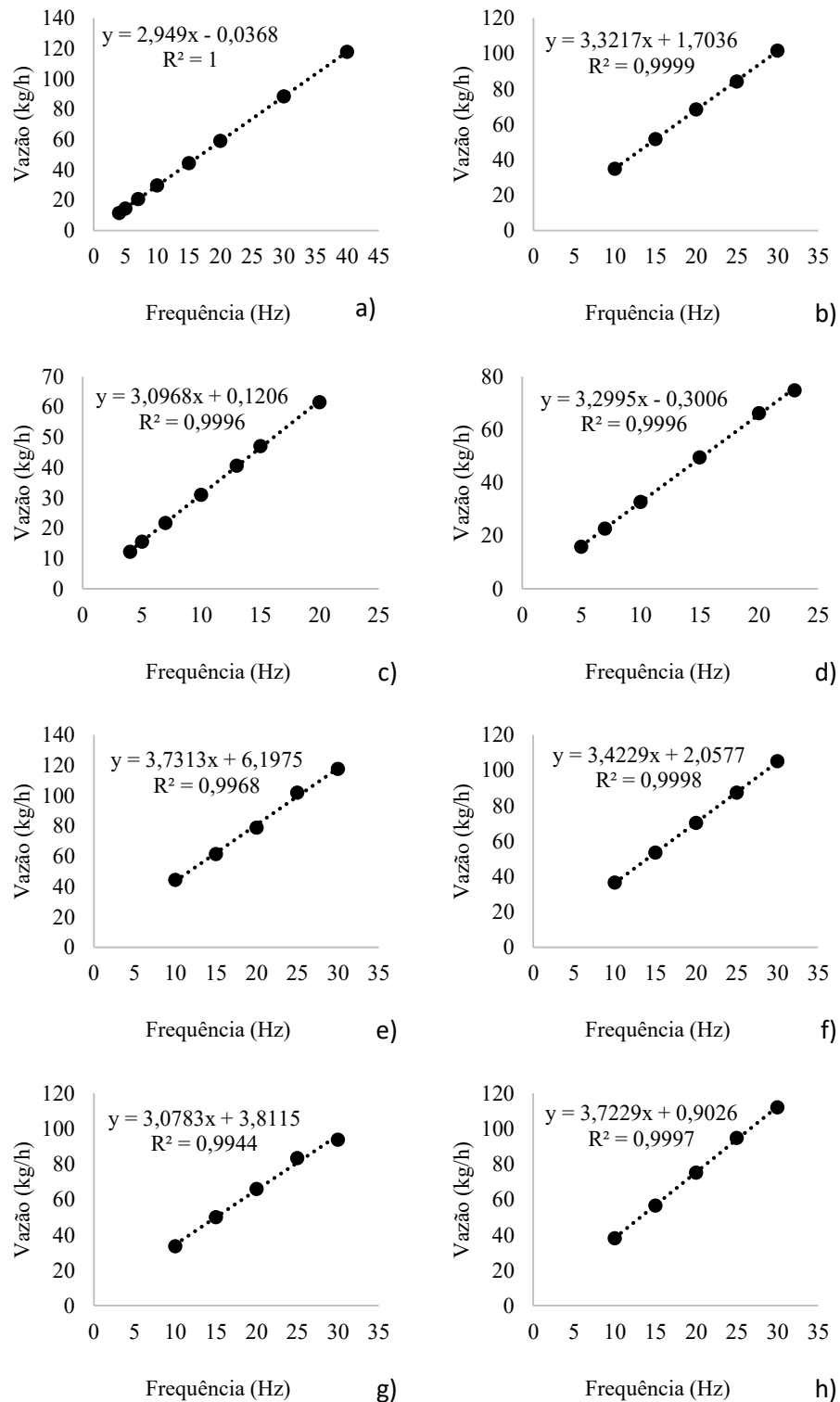
densidade entre a biomassa e carvão podem resultar em problemas de segregação dentro do reator e ocasionar um diferencial na temperatura no leito durante a co-combustão.

Uma homogeneidade relativamente boa das partículas de carvão das amostras classificadas foi verificada, não apresentando grãos muito alongados, o que caracteriza o combustível com boa esfericidade, garantindo bom escorregamento pelo tubo de alimentação até o combustor. Também foi possível observar alguns finos agregados às partículas maiores que acabam por auxiliar no escoamento.

4.4 CURVAS DE ALIMENTAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

Na Figura 8 foram representadas as curvas e suas respectivas equações de calibração das roscas de alimentação para todos os combustíveis estudados. As calibrações foram realizadas por meio de medidas de quantidade de massa dos combustíveis num intervalo determinado de tempo para várias frequências do motor de acionamento da rosca.

Figura 8 – Curva de calibração da rosca para a) CE-4500, b) mistura CR100R0, c) CR70R30, d) CR50R50, e) M90B10, f) M80B20, g) M70B30 e h) CR70R30 com relação molar Ca/S=4



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

As caracterizações das cinzas de leito (pesadas) e leves (recolhidas pelo ciclone) de todas as amostras foram apresentadas a seguir.

4.5.1 Composição química

As composições químicas em termos de elementos majoritários, na forma de óxidos, das cinzas de leito e leves das amostras obtidas ao longo dos testes de combustão foram apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição química das cinzas referente aos elementos majoritários, na base de óxidos.

Componentes	Composição em base mássica (%)											
	CE-4500		CR100R0		CR70R30		CR50R50		M70B30		CR70R30 – Ca/S=4,0	
	Leito	Leve	Leito	Leve	Leito	Leve	Leito	Leve	Leito	Leve	Leito	Leve
SiO ₂	53,97	58,49	59,80	53,79	60,17	53,34	58,93	51,83	59,70	51,12	52,18	51,02
Al ₂ O ₃	26,93	17,76	26,03	21,78	26,75	25,47	26,40	24,82	25,73	23,41	24,77	23,41
Fe ₂ O ₃	9,33	6,97	4,25	12,31	4,95	9,47	6,66	11,22	5,04	13,91	9,59	9,14
K ₂ O	1,44	3,72	3,34	2,96	3,00	2,46	2,97	2,82	3,22	2,63	2,74	2,65
TiO ₂	0,48	1,18	1,49	1,71	1,47	1,50	1,46	1,50	1,52	1,31	1,49	1,46
SO ₃	3,67	1,69	1,69	0,68	0,86	0,80	0,97	1,40	1,97	2,4	3,33	3,53
CaO	3,03	2,68	1,96	1,27	1,38	0,94	1,17	1,39	1,82	1,97	4,57	3,90
MgO	-	-	0,66	-	0,40	0,35	0,50	0,35	0,51	-	0,47	0,34
ZrO ₂	-	0,07	-	0,11	-	-	-	-	0,05	0,06	0,08	0,07
Outros	0,22	0,16	0,15	0,24	0,19	0,28	0,24	0,31	0,10	0,13	0,14	0,12
PF	0,94	7,29	0,63	5,15	0,83	5,39	0,75	4,37	0,34	3,07	0,65	4,35
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

PF: Perda ao Fogo

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao se analisar as composições químicas apresentadas na Tabela 10, foi possível observar um comportamento padrão para todas as amostras, sendo elas constituídas majoritariamente de óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido férrico (Fe_2O_3), componentes esses característicos de amostras de cinzas provenientes de processos de combustão de carvão. Apresentaram, também em menor parcela, os componentes óxido de potássio (K_2O) e dióxido de titânio (TiO_2).

Não foi possível verificar variações relevantes na maioria dos componentes analisados para cinzas do leito (pesadas). No entanto, para o enxofre (na forma oxidada SO_3) e o óxido de cálcio (CaO), foram observados aumentos nas concentrações desses elementos nas amostras que empregaram carbonato de cálcio (CaCO_3) utilizado para dessulfurização. Esse aumento era esperado uma vez que o enxofre e o cálcio reagem formando compostos mais estáveis e que ficam retidos nas cinzas.

O aumento da concentração de cálcio proveniente do calcário adicionado para o abatimento de enxofre também pode ser observado para as amostras referentes aos testes nos quais esse foi empregado, bem como o aumento do percentual de enxofre, que foi uma consequência da eficiência do abatimento.

Pode ser observar na Tabela 10, como era esperado, houve um sensível aumento no teor de incombusto nos ensaios de perda ao fogo das cinzas leves. Isso ocorre porque as cinzas leves foram arrastadas pelo fluxo gasoso, tendo menor tempo de residência para sua melhor conversão.

A maior porcentagem de Fe_2O_3 nas amostras estudadas é, portanto, consistente com uma maior proporção de pirita e produtos de oxidação de pirita (por exemplo, jarosita e melanterita) nos rejeitos das usinas de beneficiamento de Santa Catarina em comparação com materiais de carvão de boa qualidade. O carvão *ROM* do presente estudo também tem uma porcentagem de Fe_2O_3 acima da média, presumivelmente refletindo um teor de pirita acima da média para essa fonte de carvão em particular (CUTRUNEO et al., 2014).

Ao se comparar os dados de composição química obtidos para as amostras de cinzas leves provenientes das misturas queimadas, é possível observar que todas estão dentro do critério estabelecido para a classe C referente a $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$. O percentual de SO_3 para essas amostras também estão dentro dos critérios estabelecidos para essa classe. A perda ao fogo da amostra do teste CE-4500 (7,29%) se apresentou maior que o critério estabelecido $\leq 6\%$. Entretanto as demais amostras se apresentaram dentro do padrão.

4.5.2 Análise mineralógica

Da Figura 9 até a Figura 14 foram apresentados os difratogramas de raios-X das cinzas geradas para diferentes misturas submetidas à co-combustão, assim como também da combustão do carvão mineral utilizado.

Destaca-se nas cinzas a presença de quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) e Mullita. Essas fases mineralógicas são características das cinzas de combustão de carvão e corroboram com o resultado da análise química realizada. As mesmas fases foram encontradas no trabalho realizado por Aquino (2018), onde utilizou-se cinzas de leito e leves de carvão mineral para a síntese de zeólitas.

Figura 9 – Difratogramas de raios-X das cinzas do teste do CE-4500: a) leve, b) leito.

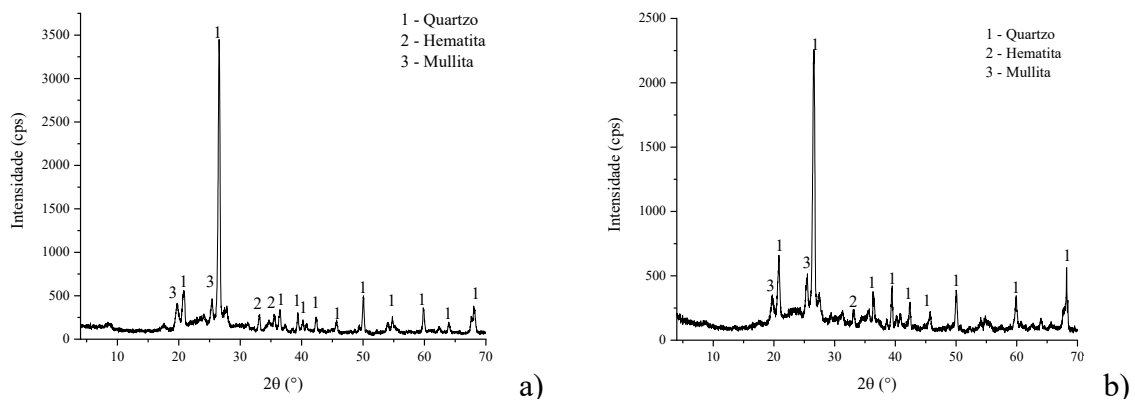


Figura 10 – Difratogramas de raios-X das cinzas do teste de mistura CR100R0: a) leve, b) leito.

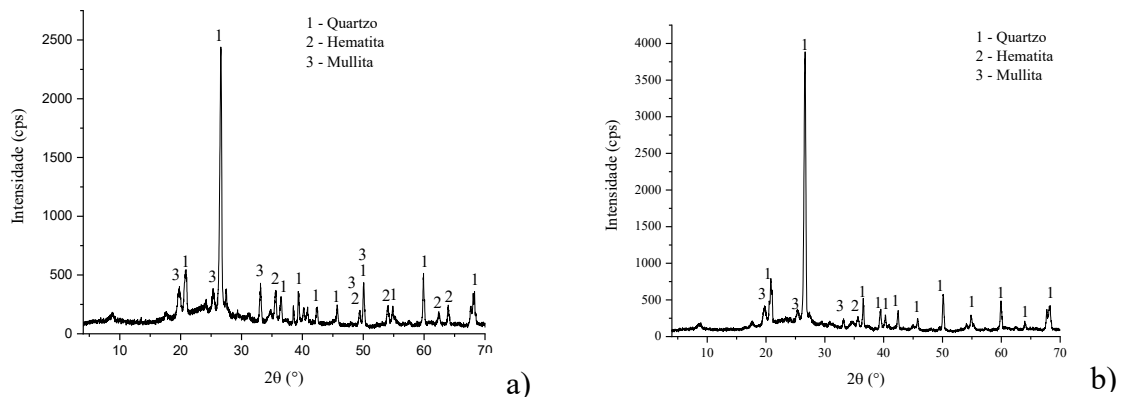


Figura 11 – Difratomogramas de raios-X das cinzas do teste de mistura CR70R30: a) leve, b) leito.

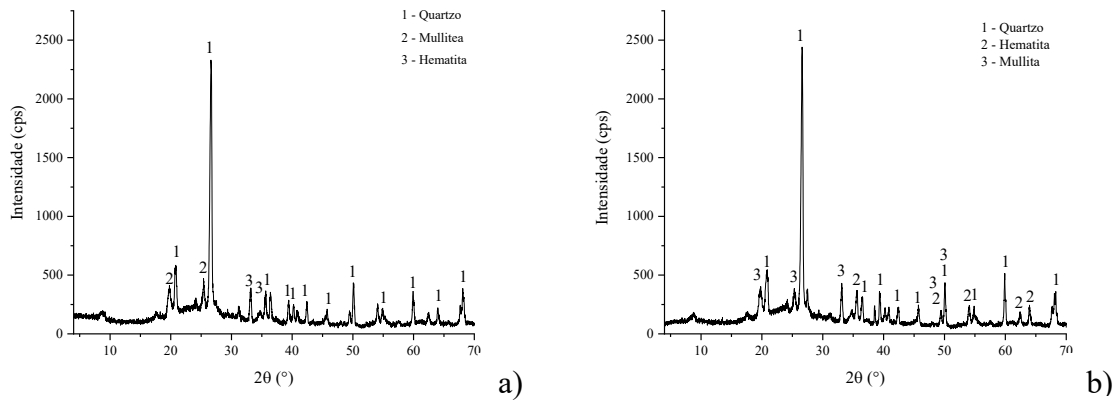


Figura 12 – Difratomogramas de raios-X das cinzas do teste de mistura CR50R50: a) leve, b) leito.

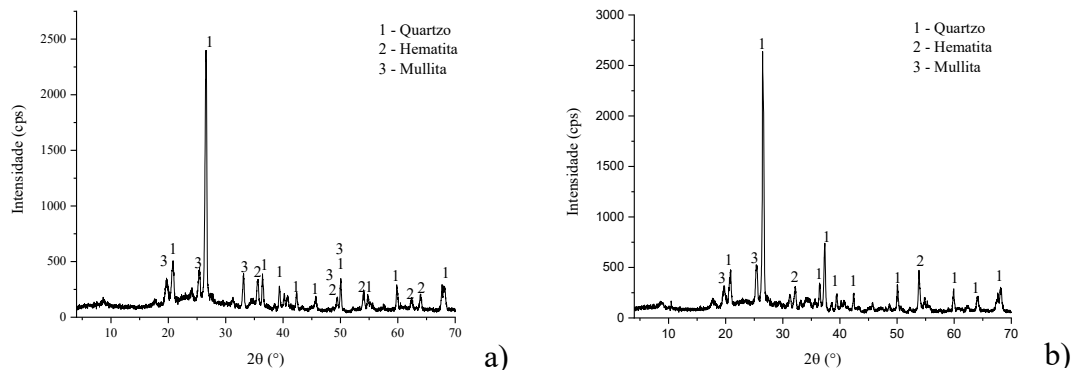


Figura 13 – Difratomogramas de raios-X das cinzas para a mistura CR70R30 com razão molar Ca/S=4: a) leve, b) leito.

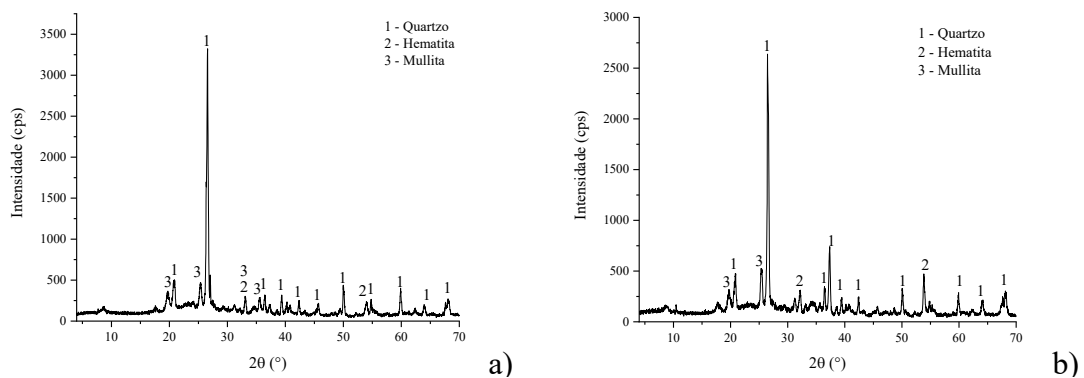
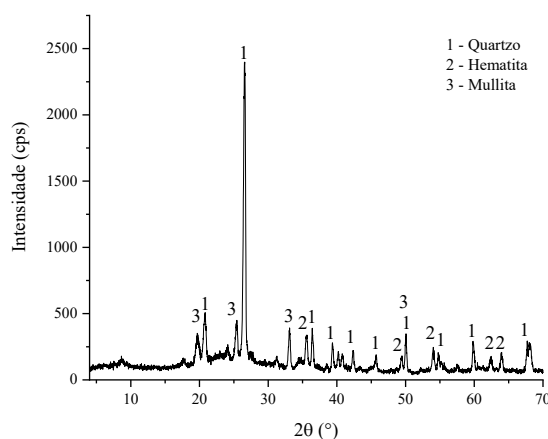


Figura 14 – Difratogramas de raios-X das cinzas de leito para mistura M70B30 (30% biomassa)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A cinza leve da mistura CR70R30 com 30% de biomassa, mostrada na Figura 14, não apresentou fases distintas das cinzas do carvão, isso se deve ao baixo teor de cinzas na biomassa utilizada, que é de somente 0,61% contra 73,66% da mistura CR70R30. Segundo Sahu *et al.* (2014), a taxa de deposição de cinzas da co-combustão de carvão com resíduos de madeira tende a ser semelhante às taxas de deposição da utilização unicamente de carvão. Isso ocorre, pois, esses resíduos tendem a apresentar baixos teores de metais alcalinos, especialmente Na e K.

4.5.3 Balanço mássico das cinzas

O alto teor de cinzas nos rejeitos do carvão leva à alta produção de resíduos sólidos de combustão. O balanço mássico de cinzas geradas para todos os testes foi apresentado na Tabela 11. O grande volume de cinzas de carvão geradas no processo de combustão tornam-se importantes no desenvolvimento e concepção de certos tipos de processos de conversão de combustíveis, pois podem afetar o desempenho técnico e econômico do processo. O conhecimento sobre as propriedades do carvão e suas cinzas é um parâmetro indispensável nas decisões sobre seu uso industrial, prevendo planos de gerenciamento de resíduos, que buscam encontrar alternativas técnicas, econômicas e ambientalmente viáveis para os subprodutos advindos de sua operação.

Tabela 11 – Balanço de massa das cinzas geradas nos testes

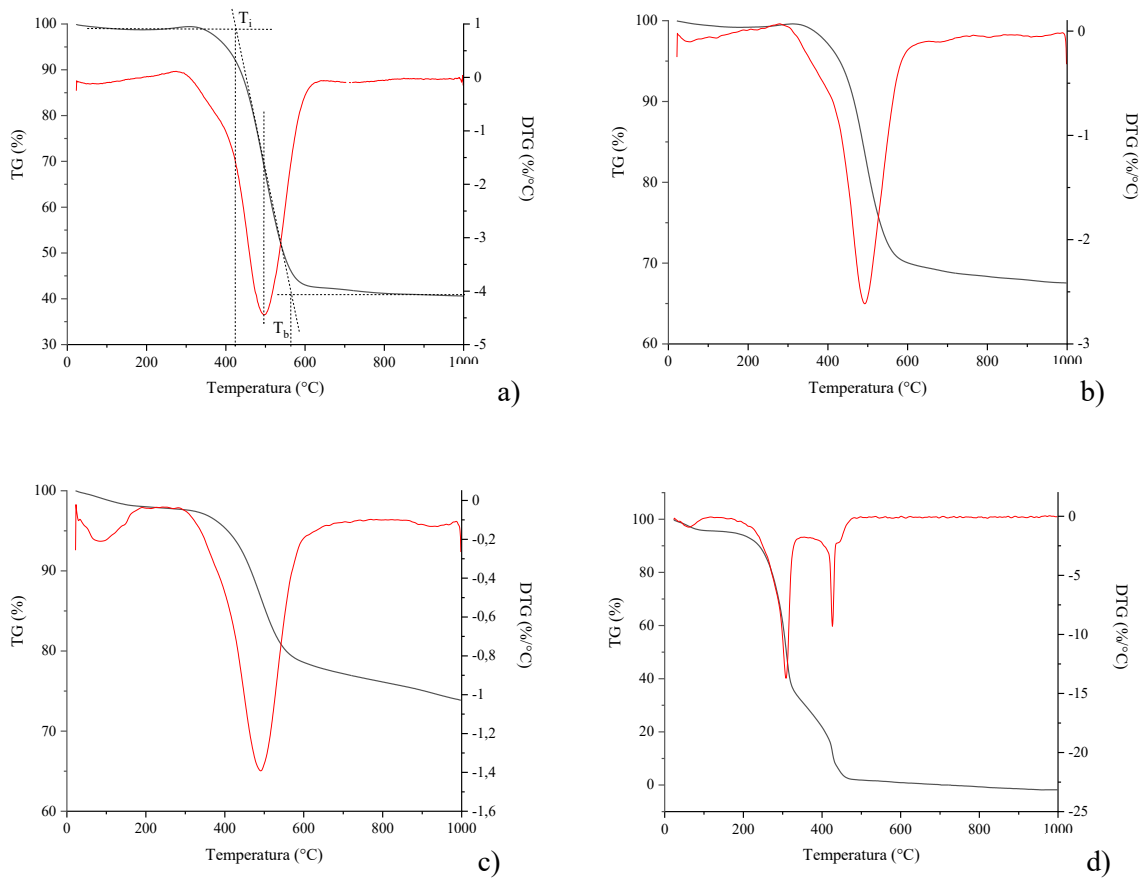
Testes	Cinzas geradas (kg)	Cinzas geradas (kg/h)
CE-4500	67,33	10,77
CR100R0	109,15	31,18
CR70R30	131,59	32,90
CR50R50	279,46	62,10
M90B10	119,45	37,92
M80B20	66,70	22,23
M70B30	58,95	18,14
CR70R30 Ca/S:4	155,08	62,03

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os resultados da análise termogravimétrica das amostras dos combustíveis em processo de combustão sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min foram apresentados na Figura 15. Com o aumento da temperatura, ocorre a combustão das amostras estudadas com perda de massa associada e liberação de calor que é observado nas curvas TG e DTG.

Figura 15 – Curvas termogravimétrica e da derivada termogravimétrica em função da temperatura para as amostras a) CE4500, b) carvão *ROM*, c) rejeito e d) biomassa.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 15(a) mostra as curvas, termogravimétrica e derivada termogravimétrica, para a amostra bruta de CE-4500. O comportamento da decomposição do CE-4500 é bem conhecido, sendo objetos de estudo em outros trabalhos. A curva TG para essa amostra apresentou uma grande perda de massa entre 300 °C e 600 °C, devido à combustão do carbono fixo presente na amostra. Praticamente não se observou perda de massa até 300 °C, sendo esse resultado consistente com a baixa umidade total apresentada na análise imediata (Tabela 7), pois a amostra foi fornecida quase seca. Segundo Crelling *et al.* (1992), a decomposição do carvão ocorre em três etapas, sendo que o primeiro evento está associado à perda de umidade do material e ocorre em torno de 100 °C. O segundo evento refere-se à perda do material volátil e a perda de massa no terceiro evento é principalmente devida à combustão do carbono fixo. Como os teores de matéria volátil das amostras de carvão CE-4500, carvão *ROM* (Figura 15b) e rejeito (Figura 15c) são baixos (16,60%, 14,02% e 12,68 respectivamente, em massa) um

único evento foi observado, sendo que esse representa a conversão do pouco conteúdo volátil existente e principalmente do carbono fixo existente nas amostras de combustíveis fósseis. Além disso, os conteúdos finais de massa determinados pelas curvas TG são compatíveis com os valores de teor cinzas dessas mesmas amostras (análise imediata: Tabela 7).

Quanto ao comportamento térmico da biomassa, a literatura estabelece que a decomposição ocorre em várias etapas (MORTARI et al., 2010). O primeiro evento está associado à perda de umidade do material e ocorre em torno de 100 °C. O segundo evento refere-se ao início da decomposição da hemicelulose e lignina. A hemicelulose é constituída de vários polissacarídeos ramificados que apresentam baixa estabilidade térmica. O terceiro evento, mais visível na curva DTG, refere-se à decomposição da celulose. A lignina se decompõe em uma ampla faixa de temperatura e, no último evento, verifica-se a decomposição da lignina remanescente, que se decompõe em altas temperaturas. Segundo Carvalho *et al.* (2015), a lignina apresenta uma estrutura complexa termicamente mais estável do que a hemicelulose e a celulose, e dessa forma a sua total degradação ocorre em temperaturas mais elevadas.

Segundo Magdziarz e Wilk (2013) as curvas TG para biomassa de madeira apresenta característica de queima bem diferente das curvas obtidas de carvão. O combustível é mais reativo que o carvão estudado. Eles inflamam em temperaturas mais baixas. Para a biomassa, a maior perda de massa ocorreu a 300 °C para a taxa de aquecimento de 10 °C/min, enquanto para o carvão foi a 483 °C.

Na amostra de biomassa de madeira empregada nesse trabalho foi possível observar pela respectiva curva da DTG da Figura 15(d) a existência de três estágios de decomposição. O primeiro se refere à evaporação da umidade da biomassa, com ocorrência até a temperatura de 100 °C. No segundo estágio, uma variação de massa em torno de 70% foi obtida entre 200 °C e 325 °C, sendo que esse evento está associado à perda de grande parte do material volátil (MV) presente na biomassa (conforme Tabela 7, o teor de MV na amostra é de 84,82%) e também está relacionado à decomposição da hemicelulose, que ocorreu a aproximadamente 292 °C. A decomposição da lignina ocorreu acima de 400 °C, o que foi consistente com o evento obtido a aproximadamente 413 °C, caracterizando o terceiro estágio.

Segundo Marcelino (2017), a matéria lignocelulósica da madeira e derivados pode ser identificada qualitativamente em termos das estruturas hemicelulose, celulose e lignina por meio da análise das curvas termogravimétrica e sua derivada, onde geralmente, a decomposição

térmica da hemicelulose ocorre em temperaturas que variam de 150 °C a 350 °C, da celulose entre 275 °C e 350 °C e de lignina entre 250 °C e 500 °C.

A Tabela 12 exhibe os parâmetros de combustão, como temperatura de ignição, temperatura de combustão e temperatura correspondente à taxa máxima de variação de massa para os combustíveis analisados.

Tabela 12 – Parâmetros característicos dos perfis de combustão dos combustíveis

Amostra	Atmosfera	T_i (°C)	T_b (°C)	$T_{máx}$ (°C)
Carvão mineral		415	560	495
Carvão <i>ROM</i>	Oxidante (ar)	420	571	495
Rejeito		418	575	495
Biomassa		261	455	310

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A partir dos resultados da Tabela 12, foi possível observar que a temperatura de ignição da amostra de biomassa é inferior à dos carvões. Como a temperatura de ignição depende da liberação precoce dos voláteis e da rapidez com que o calor é liberado pela combustão dos voláteis, fica claro que a maior quantidade de voláteis e a energia liberada por eles, reduziu sua temperatura de ignição em comparação com as amostras de carvão. Esse comportamento foi compatível com maior teor de material volátil presente na biomassa comparativamente aos demais combustíveis estudados. Em relação às temperaturas de *burnout* (T_b) e máxima ($T_{máx}$), como o carvão *ROM* e o Rejeito apresentam teores de cinzas e de material volátil relativamente próximos, o comportamento obtido em relação às temperaturas também foi semelhante.

4.7 PARÂMETROS DE COMBUSTÃO NA PLANTA PILOTO

A Tabela 13 apresenta as condições operacionais durante os testes avaliados na planta piloto. A partir do teste correspondente à mistura CR70R30, por apresentar melhores condições em termos de operacionalidade do sistema e menor teor de enxofre no combustível, foi considerado para a realização dos testes com 10%, 20% e 30% de biomassa. Por meio dos parâmetros obtidos durante os testes e dos balanços de massa realizados no combustor da planta obteve-se a massa de ar estequiométrica.

As vazões mássicas do combustível e do ar atmosférico que alimentaram o combustor foram representadas por m_{comb} e m_{Ar} , respectivamente. A razão A/C_{esteq} expressa o quociente entre a vazão mássica de ar e a vazão mássica de combustível estequiométrica e m^*_{Ar} é a massa

de ar estequiométrica, ambas calculadas a partir das reações de combustão, conforme descritas anteriormente. O coeficiente de excesso de ar no combustor foi calculado a partir da Equação (13). O parâmetro ΔP_{leito} refere-se à perda de carga na câmara plena, e a T_{leito} representa a temperatura média do leito.

Tabela 13 – Condições operacionais médias dos testes realizados na planta de combustão

Combustível	CE-4500	CR100R0	CR70R30	CR50R50	M90B10	M80B20	M70B30	CR70R30 Ca/S=4
$\dot{m}_{\text{comb.}}$ (kg/h)	22,40	44,39	44,66	81,78	57,14	37,65	35,05	84,21
A/C_{esteq} (kg Ar/kg comb.) ⁽¹⁾	5,907	2,835	2,351	2,034	2,683	3,004	3,340	2,351
m^*_{Ar} (kg ar/h) ⁽¹⁾	132,32	125,85	105,00	166,34	153,31	113,10	117,07	197,98
m_{Ar} (kg Ar/h)	324,48	302,22	309,41	312,38	324,12	305,77	307,28	322,55
Coef. Excesso de ar (λ)	2,45	2,40	2,95	1,88	2,11	2,70	2,60	1,62
Excesso de ar (%)	145,23	140,14	194,68	87,80	111,40	170,00	162,46	62,92
ΔP_{leito} (mmCA)	220,98	302,24	295,19	267,34	239,99	257,32	247,36	306,27
T_{leito} (°C)	851,79	838,91	840,56	833,73	852,70	854,61	856,44	852,27

⁽¹⁾ calculado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Conforme os dados da Tabela 13, verificou-se que a estabilização térmica do leito para o teste queimando CE-4500 ocorreu com uma alimentação de 22,4 kg/h e excesso de ar de 145,23%. Com relação às operações de co-combustão para CR100R0, CR70R30 e CR50R50 para que essas atingissem a temperatura de operação do leito (próximo a 850 °C), foram necessárias maiores vazões mássicas de combustível em comparação com a queima unicamente de CE-4500. O aumento da vazão de combustível das misturas era esperado em função do baixo teor de carbono em sua composição.

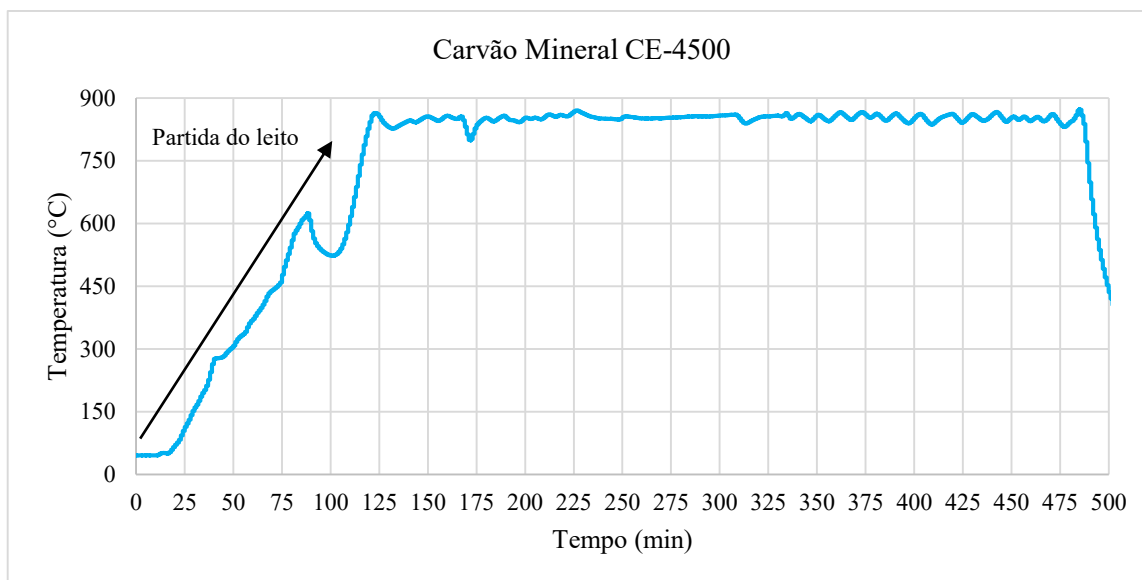
Para os testes em que foi adicionado 10% de biomassa (M90B10), 20% de biomassa (M80B20) e 30% de biomassa (M70B30) na mistura CR70R30, observou-se a necessidade de se utilizar uma menor vazão mássica de combustível. Essa necessidade se deve às características da biomassa em comparação com o carvão *ROM* e rejeito, como maior poder calorífico e teor de voláteis na mistura. Como visto anteriormente, o carvão *ROM* e o rejeito apresentaram como principais características o alto teor de cinzas e enxofre, com baixo teor de voláteis.

Quanto ao teste em que foi adicionado calcário (CR70R30) com uma relação molar de Ca/S de 4 a fim de reduzir as emissões de SO₂ até o limite máximo estabelecido em legislação, um maior consumo de combustível foi observado (84,21 kg/h). Isso se deve principalmente ao fato de que a reação de calcinação é endotérmica, portanto, absorve calor do sistema, sendo necessário aumentar a vazão de combustível para compensar essa perda.

4.7.1 Perfil de temperatura no leito

Na Figura 16 é apresentado o perfil da temperatura do leito desde do início do aquecimento até o final do teste utilizando carvão mineral como combustível.

Figura 16 – Perfil de temperatura no leito.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

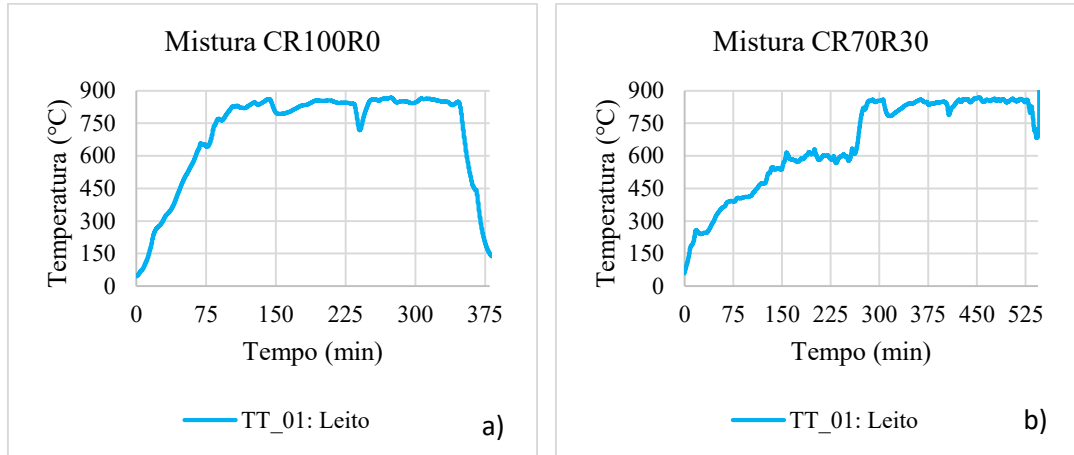
Conforme já mencionado, o aquecimento de partida do leito no combustor foi iniciado com carvão vegetal de forma gradual. Após o leito atingir cerca de 300 °C, ele foi fluidizado a cada 5 minutos por cerca de alguns segundos para auxiliar na movimentação e aquecimento em todas as partes. Ao atingir temperatura acima de 450 °C, ocorrido no gráfico no tempo de 75 minutos, o sistema iniciou um processo de fluidização contínua para evitar a formação de escória no leito e, a partir de cerca de 600 °C, foi iniciada a queima de carvão mineral. O leito a essa temperatura garante a ignição do carvão mineral e evita a formação de escória. Do período de tempo de 100 minutos até 125 minutos houve um rápido incremento de temperatura no leito mostrando que o carvão em teste estava queimando.

A alimentação do combustível foi realizada com o emprego da rosca dosadora, conforme descrito anteriormente. Sendo assim, o leito fluidizado operou com carvão mineral até que a temperatura do leito atingisse 850 °C. As temperaturas do leito operaram na faixa de 833,7 °C e 856,4 °C durante o tempo em que se considerou a operação em regime permanente e se mantiveram relativamente estáveis no espaço de tempo arbitrado para cada teste.

Notou-se que no intervalo de tempo de 175 minutos até 475 minutos, o sistema entrou em regime permanente com temperatura próxima a 850 °C. Ao final do tempo necessário para avaliação, com a suspensão da alimentação do combustível foi possível observar a diminuição abrupta da temperatura (após 475 minutos no gráfico).

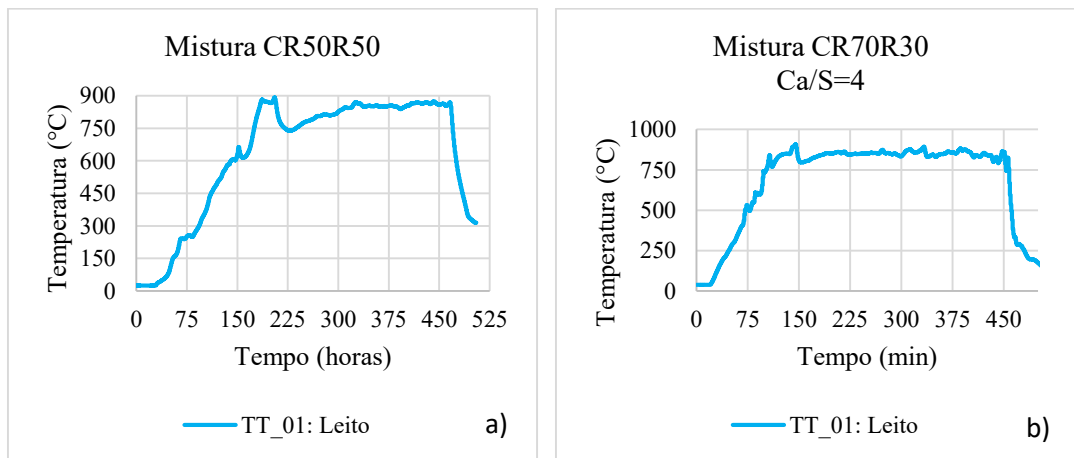
Da Figura 17 até a Figura 19 foram apresentados os perfis da temperatura do leito para os outros combustíveis avaliados.

Figura 17 – Perfil de temperatura no leito.



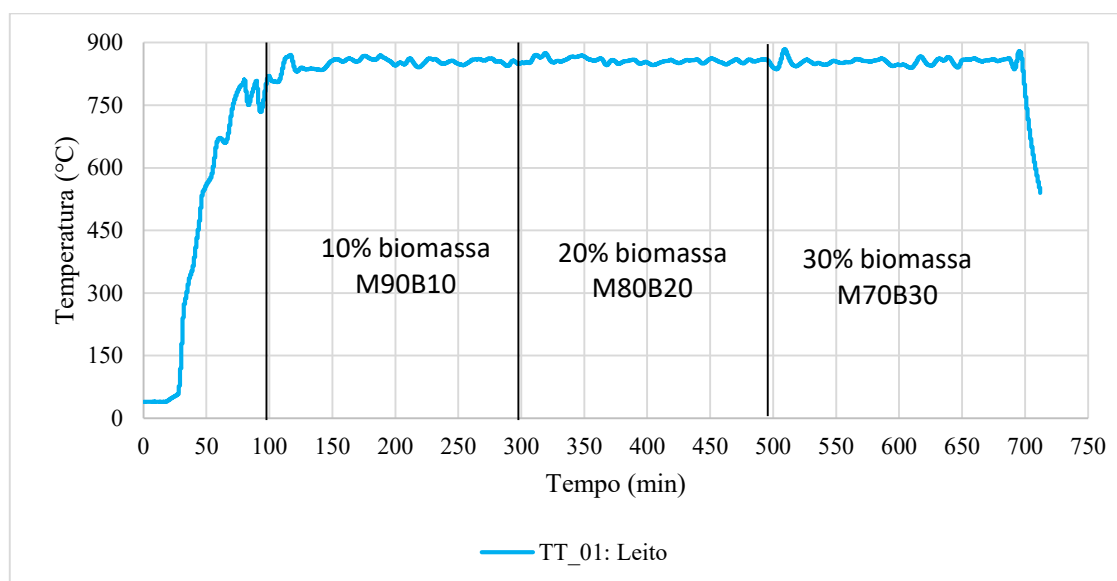
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Figura 18 – Perfil de temperatura do leito



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Figura 19 – Perfil de temperatura no leito para o teste de Mistura CR70R30 com 10/20/30% biomassa.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Diferentemente dos testes anteriores, o teste relacionado a mistura CR70B30 com 10% de biomassa (M90B10), 20% de biomassa (M80B20) e 30% de biomassa (M70B30) foram realizados em sequência e foram representados na Figura 19. É importante ressaltar que somente após às condições de estabilidade de temperatura no leito e coleta de dados provenientes dos gases de combustão, foi possível realizar outro teste.

Após a estabilização da temperatura em torno de 850 °C, ocorrido no gráfico no tempo de aproximadamente 100 minutos, alimentou-se a mistura M90B10 que permaneceu queimando até o tempo de 300 minutos. Após a mudança do combustível, aguardava-se a operação entrar em regime permanente para aquisição dos dados de composição dos gases. A alimentação da mistura composta de 20% de biomassa foi iniciada aos 300 minutos de operação.

Com a adição de percentuais mássicos de 30% de biomassa (M70B30), por volta dos 500 minutos, houve um aumento da temperatura do leito. Essa instabilidade no leito se deve à elevada concentração de material volátil na biomassa, e foi controlada com o ajuste da alimentação do combustível. De maneira geral, foi possível perceber que a temperatura no leito apresentou comportamento semelhante para as misturas M90B10, M80B20 e M70B30. A partir da entrada de biomassa no sistema, observou-se a necessidade de um menor consumo de combustível, conforme mostrado na Tabela 13.

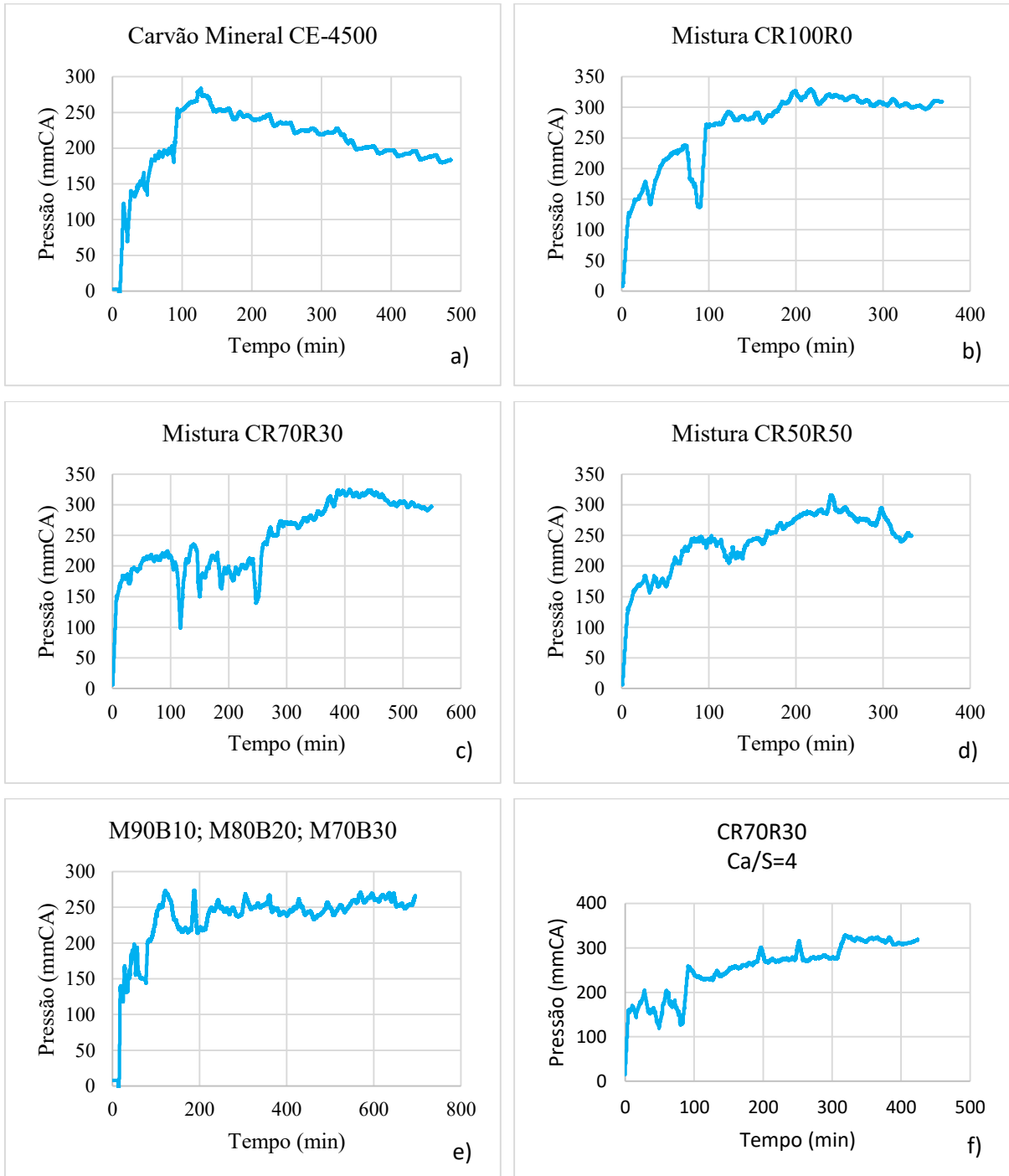
Conforme esperado, o aumento na fração mássica de biomassa na mistura ocasionou uma elevação da temperatura média do leito em regime permanente de operação: 852,7 °C para M90B10, 854,6 °C para M80B20 e 856,4 °C para M70B30. Isso foi ocasionado principalmente pelas altas concentrações de material volátil e carbono fixo presentes na biomassa quando comparado com o dos carvões e rejeito, que possuem altas concentrações de cinzas.

4.7.2 Perfil de pressão no leito

A perda de carga do leito, medida a partir de um ponto de tomada de pressão na câmara plena, foi registrada por um transmissor de pressão da marca Zurich, modelo PSI430 3A 14B, com escala de medição de 0-800 mmca. Por meio desta medida de pressão, tinha-se uma noção das variações da altura do leito e, deste modo, foi possível avaliar seu comportamento e necessidade de descarga de sólidos.

Na Figura 20 foram representadas as pressões no leito em função do tempo de operação medidas. Para possibilitar melhor observação das tendências, foi realizado um processamento de média móvel das pressões em intervalos de 5 minutos. Esses resultados indicaram um comportamento das oscilações da pressão decorrentes das variações de velocidades devido às movimentações das partículas do leito. A pressão se alterava durante o período de fluidização devido à acumulação da massa de sólidos, que por consequência alterava o volume do leito.

Figura 20 – Perfil de pressão no leito fluidizado: a) CE-4500, b) mistura CR100R0, c) mistura CR70R30, d) mistura CR50R50, e) M90B10, M80B20 e M70B30, f) mistura CR70R30 Ca/S=4.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Foi possível observar que os gráficos de pressão referente à perda de carga no leito fluidizado, indicaram um aumento na altura do leito, que foi constantemente controlado a partir da própria curva no supervisor, do balanço de massa e da inspeção visual da porta de visitas da fornalha. Ainda houve certo aumento (principalmente nas primeiras horas de operação) devido à mudança na granulometria das partículas do leito durante a substituição da areia inicial de partida do combustor pela cinza gerada na queima dos combustíveis. Esse fenômeno ficou menos visível após algumas horas de operação, quando essa substituição passa a ser menos significativa em termos de granulometria.

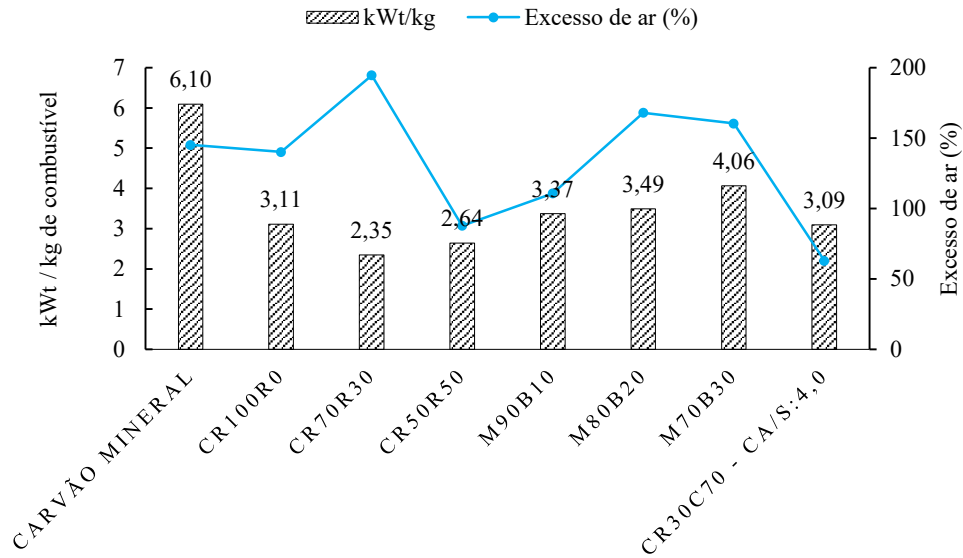
As pequenas variações ao longo da curva de pressão foram possivelmente em decorrência da retirada de cinzas do leito, que em virtude de não acontecer de maneira contínua e sim em formas de batelada, acabavam por provocar alterações significativas na altura do leito, influenciando diretamente nas pressões. No entanto, essas retiradas foram fundamentais para evitar o colapso do sistema a partir do acúmulo de material inerte ao longo da operação, o que poderia ocasionar a formação de escória.

4.7.3 Balanço de energia

No balanço de energia para o processo de combustão e co-combustão utilizou-se a Equação (13) para avaliação do calor gerado durante os testes na fornalha em estudo. O cálculo da potência gerada nos testes foi obtido a partir da temperatura de referência (25 °C) até a temperatura média de operação da fornalha.

O gráfico da Figura 21 apresenta os valores das potências térmicas geradas por unidade de massa de combustível durante cada teste realizado na fornalha. Dessa forma, as variações nas vazões mássicas de alimentação dos combustíveis foram normalizadas para todos os testes.

Figura 21 – Calor gerado por kg de combustível alimentado na fornalha e excesso de ar.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O calor gerado pela combustão do carvão mineral CE-4500, típico das usinas termelétricas, resultou em uma potência de 137 kWt (6,1 kWt/kg). Esse fato se deve a boa qualidade do combustível comparado aos demais.

Na Figura 21 pode-se observar que os calores gerados para os testes CR100R0, CR70R30, CR50R50 foram 3,11 kWt/kg, 2,35 kWt/kg e 2,64 kWt/kg, respectivamente. A diferença do calor gerado entre o teste CR70R30 e CR50R50 se deve à maior vazão mássica no teste CR50R50 (81,8 kg/h) e o alto excesso de ar no teste CR70R30 (194,7%).

Foi possível observar que, quando foi adicionada biomassa na mistura CR70R30, os calores gerados variaram, passando de 3,37 kWt/kg de combustível até 4,06 kWt/kg de combustível, entre a mistura M90B10 em que se utilizou 10% de biomassa na alimentação e a mistura M90B30 em que se utilizou 30% de biomassa. Essa variação está relacionada à vazão mássica da biomassa na alimentação, ao maior poder calorífico em relação ao carvão ROM e ao rejeito e às diferenças na composição dos combustíveis, principalmente com relação ao carbono e enxofre. Pode-se observar as diferenças entre as composições químicas dos combustíveis, onde a biomassa apresentou cerca de 69,1% a mais de carbono em comparação com a mistura CR70R30.

4.8 ANÁLISES DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

4.8.1 Emissões de CO, NO_x e SO₂

A Tabela 14 apresentou as concentrações médias dos poluentes presentes nos gases de combustão e os parâmetros de combustão na saída do sistema da planta obtidos pelo analisador de gases durante as análises das emissões para os testes realizados. As amostragens foram realizadas durante o regime estacionário com intervalos médios de 30 minutos cada, e na última hora de operação, com intervalos médios de 15 minutos cada.

Tabela 14 – Análise dos gases e parâmetros de combustão dos testes realizados.

Teste	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	CO [mg/m ³]	NO _x [mg/m ³]	SO ₂ [mg/m ³]	T _{amb} [°C]	T _{gás} [°C]
CE-4500	14,4	6,6	492,0	394,8	1805,2	35,0	89,2
	15,1	5,9	265,0	406,4	1954,5	35,0	104,3
	15,3	5,7	165,0	420,0	1875,9	30,0	114,8
	15,1	5,9	137,0	434,7	1894,3	30,0	121,7
	15,0	6,0	119,0	424,2	1739,7	35,0	130,8
	15,3	5,7	111,0	427,4	1482,9	36,0	138,2
Média	15,0	6,0	214,8	417,9	1792,1	33,5	116,5
CR70R30	14,9	6,1	287,0	534,5	7734,4	21,5	79,3
	14,4	6,6	187,0	626,9	8384,2	24,5	103,7
	15,5	5,5	124,0	552,3	7270,6	24,4	114,3
	15,5	5,5	99,0	560,7	6204,2	22,8	120,6
	15,1	5,9	92,0	590,1	6154,5	22,7	122,8
Média	15,1	5,9	157,8	572,9	7149,6	23,2	108,1
CR100R0	13,1	7,9	390,0	657,3	8143,0	21,8	47,2
	15,5	7,5	295,0	651,0	7173,0	21,8	48,9
	14,3	6,7	231,0	652,1	6839,0	21,8	50,4
	13,9	7,1	235,0	664,7	6567,0	20,6	52,7
	13,7	7,3	197,0	660,5	6270,0	22,2	53,6
	14,2	6,8	175,0	656,3	6153,0	22,7	55,3
	14,8	6,2	174,0	619,5	5000,0	23,1	56,0
	15,1	5,9	134,0	577,5	5231,0	22,6	57,0
	15,3	5,7	144,0	559,7	5174,0	22,6	58,5
	15,0	6,0	137,0	601,7	5014,0	22,5	60,4
Média	14,5	6,7	211,2	630,0	6156,4	22,2	54,0

Teste	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	CO [mg/m ³]	NO _x [mg/m ³]	SO ₂ [mg/m ³]	T _{amb} [°C]	T _{gás} [°C]
CR50R50	12,9	8,1	337,0	524,0	n.d.	19,9	44,8
	12,4	8,6	763,0	727,7	n.d.	22,5	45,9
	12,5	8,4	516,0	789,6	n.d.	25,4	53,1
	12,4	8,5	518,0	735,0	n.d.	22,1	48,5
	12,9	8,0	727,0	678,3	n.d.	17,8	46,9
	12,8	8,0	402,0	697,2	n.d.	16,2	46,2
	12,8	8,0	402,0	672,0	25327,1*	16,2	54,5
	13,5	7,4	331,0	688,8	20305,4*	16,1	46,1
	13,6	7,3	646,0	623,7	22816,3*	16,5	44,5
Média	12,9	8,0	515,8	681,8	22816,3	19,2	47,8
M90B10	10,9	10,1	280,0	640,5	10965,0	19,2	85,9
	11,1	10,9	345,0	689,9	10825,0	19,1	93,0
	11,4	9,6	360,0	681,5	9916,0	20,2	95,9
	10,7	10,3	401,0	700,4	10899,0	22,6	104,2
	11,3	8,7	406,0	704,6	10459,0	24,0	107,4
	11,2	8,8	540,0	701,4	10788,0	24,1	113,9
	11,9	9,1	500,0	661,5	9722,0	24,2	118,6
	12,5	8,5	443,0	622,7	9326,0	24,5	116,2
	11,7	9,3	470,0	646,8	9545,0	24,1	118,8
Média	11,4	9,5	416,1	672,1	10271,6	22,4	106,0
M80B20	12,5	8,5	351,0	493,5	6462,0	17,7	152,4
	12,2	8,8	254,0	564,9	8557,0	17,2	157,0
	12,6	8,4	436,0	560,7	7784,0	16,8	157,9
	12,6	8,4	584,0	508,2	5988,0	16,1	155,2
	13,5	7,5	373,0	490,4	6213,0	15,5	150,0
	13,2	7,8	418,0	524,0	6992,0	15,3	160,7
	14,0	7,0	332,0	482,0	5808,0	14,9	163,4
	13,0	8,0	344,0	465,2	4594,0	15,1	157,4
	13,6	7,4	366,0	414,8	4734,0	15,2	165,7
Média	13,0	8,0	384,2	500,4	6348,0	16,0	157,7
M70B30	12,9	8,1	483,0	464,1	5454,0	19,9	132,2
	13,2	7,8	731,0	436,8	4988,0	19,8	123,4
	13,0	8,0	309,0	476,7	5611,0	19,6	134,6
	12,9	8,1	415,0	474,6	6976,0	19,7	141,1
	12,7	8,3	456,0	430,5	5451,0	20,1	138,0
	13,7	7,3	408,0	373,8	4223,0	20,6	145,7
	13,3	7,7	352,0	400,1	4332,0	19,5	149,1
	12,8	8,2	380,0	422,1	4914,0	19,3	149,9
	13,9	7,1	377,0	387,5	4209,0	18,8	143,8
Média	13,2	7,6	434,6	429,6	5128,7	19,7	139,8

Teste	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	CO [mg/m ³]	NO _x [mg/m ³]	SO ₂ [mg/m ³]	T _{amb} [°C]	T _{gás} [°C]
CR70R30 Ca/S=4	9,6	11,4	670,0	841,1	4180,0	21,3	112,1
	10,6	10,4	675,0	846,3	3072,0	21,5	113,6
	10,3	10,7	570,0	863,1	3432,0	21,7	129,5
	10,6	10,4	581,0	862,1	2887,0	21,8	134,1
	10,6	10,4	686,0	870,5	2767,0	21,9	137,4
	12,5	8,5	685,0	866,3	2196,0	22,2	136,7
	11,7	9,3	680,0	861,0	2401,0	22,2	140,8
Média	10,8	10,2	649,6	858,6	2990,7	21,8	129,2

*Análise determinada por cromatografia, pois a concentração ultrapassou o limite de detecção do analisador de gases.

n.d. = não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.8.2 Comparativo das emissões conforme legislação

Para fins de comparação das emissões medidas durante os testes de combustão, concentrações foram convertidas para a concentração referencial de oxigênio de 7%. Esses valores foram apresentados na Tabela 15 e ajustados com base na legislação vigente do estado de Santa Catarina, ou seja, Resolução CONSEMA N° 190 de 2022, para a geração de calor ou energia a partir da combustão do carvão mineral, xisto sólido ou coque.

Com base na potência nominal da planta piloto empregada nos testes, que é de aproximadamente de 232,6 kW (0,233 MW), foi realizado um comparativo com o estabelecido no Anexo III da Resolução CONSEMA 190/2022.

A concentração de CO₂ nos gases de exaustão normalmente é associada à eficiência e qualidade da combustão. Deste modo, um perfil de aumento das suas concentrações é esperado quando são melhoradas as condições de operação como melhor mistura, temperatura adequada e excesso de ar maior. Tanto as emissões de gases de efeito estufa quanto os poluentes do ar podem ser reduzidos pela utilização de biomassa. A ideia básica do uso da biomassa como fonte de energia renovável é que o CO₂ emitido para a atmosfera como resultado da combustão da biomassa é capturado do CO₂ atmosférico na biomassa durante a fotossíntese. Como resultado disso, a emissão “quase zero líquido de CO₂” é adicionada à atmosfera.

O CO é amplamente utilizado para a análise qualitativa da eficiência e qualidade da combustão. Conforme aumentou a proporção de biomassa na mistura CR70R30, maiores foram as concentrações de CO obtidos. Uma das possíveis razões para esse comportamento é o arraste

dos gases de combustão sem uma conversão completa dos voláteis liberados pela biomassa, que possui um maior teor destes componentes, em torno de 84,8%. Esse comportamento apresentou concordância com o estudo apresentado por Bianchi (2018) e Silva (2021) quando queimaram serragem de pinus e lodo de esgoto sanitário com carvão mineral CE-4500. Outro ponto a ser ressaltado é que o combustor de estudo apresenta um *freeboard* relativamente baixo, dificultando assim, a conversão total dos voláteis, devido ao baixo tempo de residência. É necessário otimizar o sistema para a queima de biomassa.

Tabela 15 – Emissões de gases de combustão em comparação com padrões de emissões.

Teste	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	CO	NO _x	SO ₂
			[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]
Concentração referencial em 7% de O ₂					
CE-4500	15,03±0,30	5,97±0,30	492,18±274,61	984,03±71,56	4211,82±389,93
CR100R0	14,49±0,74	6,71±0,71	451,04±144,96	1366,04±118,74	13273,15±1916,44
CR70R30	15,08±0,41	5,92±0,41	368,26±157,43	1357,92±73,39	16887,83±1455,15
CR50R50	12,87±0,41	8,03±0,42	887,44±263,31	1173,66±106,55	41436,93±2498,76
M90B10	11,41±0,52	9,48±0,77	612,21±129,68	982,76±40,56	14997,24±360,29
M80B20	13,02±0,56	7,98±0,56	676,35±143,88	879,04±61,73	11107,68±1759,64
M70B30	13,16±0,39	7,84±0,39	776,52±206,94	766,19±43,19	9123,88±1203,69
CR70R30 Ca/S:4	10,84±0,88	10,16±0,88	904,96±126,19	1193,79±119,15	4085,96±517,64
CONSEMA 190/22	n.a ^a	n.a ^a	500 ^b 250 ^d	1600 ^b 500 ^e	3000 ^c 1300 ^f

^a Não aplicável.

^b Limite de emissão definido para potência térmica nominal menor ou igual a 10MW.

^c Limite de emissão definido para potência térmica nominal menor ou igual a 50MW.

^d Limite de emissão definido para potência térmica nominal maior que 100MW.

^e Limite de emissão definido para potência térmica nominal maior que 10MW.

^f Limite de emissão definido para potência térmica nominal maior que 50MW.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Akpulat *et al.* (2010) explicam que uma otimização do sistema para queima da biomassa é uma boa solução. Constatou que, com a extensão do *freeboard*, espera-se uma diminuição nas emissões de CO, uma vez que o tempo de residência das partículas de combustível na câmara de combustão e o tempo de residência da matéria volátil aumentam. Os

autores perceberam também que as emissões de SO_2 e NO_x diminuem à medida que o percentual de biomassa (polpa de azeitona) aumenta na mistura combustível.

Os resultados das concentrações para CO com a queima do CE-4500, CR100R0, C70R30 e CR50R50 mostraram que o aumento no excesso de ar (145,2%, 140,1%, 194,7% e 87,8%) influenciou nas emissões de CO. Para um incremento no excesso de ar, houve diminuição nas emissões de CO. Esse resultado está de acordo com o esperado, uma vez que, maiores excessos de ar implicariam em maiores diluições dos gases de combustão, diminuindo assim as concentrações de CO. Esse comportamento foi o contrário para a mistura CR70R30 com adição de calcário (CR70R30 Ca/S:4,) que apresentou excesso de ar de 62,9%, o qual ocasionou aumento na concentração de CO. Uma provável explicação para o fenômeno pode ser a menor mistura/turbulência entre o combustível e comburente ocasionando combustão incompleta, aumentando as emissões de CO.

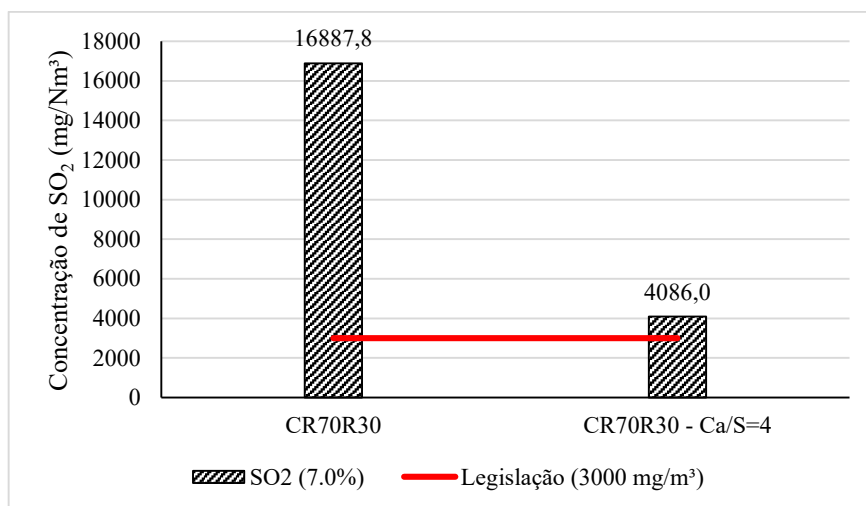
Os compostos de enxofre foram avaliados com a variação do percentual de biomassa na mistura. A partir da avaliação dos dados de concentração, foi possível verificar que houve uma correlação direta entre as concentrações de SO_2 e a proporção de biomassa empregada na combustão. Como pode ser visto, é evidente que à medida em que se aumentou o percentual de biomassa na mistura, ocorreu diminuição da concentração de SO_2 nos gases de combustão. Apesar da redução significativa, ainda assim, apresentaram concentrações de SO_2 acima do limite legal de emissão da Resolução CONSEMA (3000 mg/Nm^3), com base na potência térmica da planta em estudo.

Para o parâmetro óxidos de nitrogênio, verificou-se para os oito testes valores entre 766 mg/Nm^3 e 1366 mg/Nm^3 , corrigido para 7% de oxigênio, sendo os limites exigidos pela CONSEMA 190/2022 de 1600 mg/Nm^3 para potências menores que 10 MW e 500 mg/Nm^3 potências maiores que 10 MW e menores que 50 MW. A tecnologia de leito fluidizado tem como característica a baixa emissão de NO_x e deve ter alguns parâmetros avaliados para seu melhor controle, tais como a temperatura de leito e o excesso de ar. Deste modo, os testes realizados apontaram a necessidade da utilização de sistemas de controle de emissões de NO_x , podendo ser utilizados os sistemas de redução catalítica seletiva ou sistemas de redução catalítica não seletiva, por exemplo.

O teste relativo à mistura CR70R30 com razão molar Ca/S igual a 4 apresentou uma concentração média de SO_2 de 4086 mg/Nm^3 , corrigido para 7% de O_2 . Nota-se uma redução significativa nas concentrações de SO_2 nos gases de combustão em comparação com o teste CR70R30 sem adição de calcário (16887,8 mg/Nm^3), conforme apresentado na Figura 22. O

limite de emissão exigido pela Resolução CONSEMA 190/2022 é de 3000 mg/Nm³ para potências menores que 10 MW.

Figura 22 – Composição do gás de combustão em termos de SO₂ a 7% de O₂ (mg/Nm³) para razão molar Ca/S:4



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Nota-se na Figura 22 que a concentração de SO₂ reduziu para 4086 mg/Nm³ quando calcário foi adicionado na combustão, apresentando remoção de SO₂ de 75,8%. Os resultados apresentados mostram que as concentrações obtidas para o SO₂ estão acima dos padrões de emissões para combustão de carvão em equipamento de leito fluidizado borbulhante considerando-se a legislação vigente no Estado. Sendo assim, alguma metodologia de abatimento auxiliar de SO₂, ou mesmo o uso do gás para produção de outros produtos, deve ser considerada. Uma outra alternativa é a utilização de calcário com granulometria menor para viabilizar melhor mistura gás-sólido nas reações de dessulfurização.

Segundo Bragança e Castellan (2009), em tecnologia de leito fluidizado borbulhante, o tamanho das partículas de calcário é considerado um fator chave para o processo de dessulfurização. Partículas mais finas atingem maiores níveis de retenção de enxofre desde que seu tamanho tenha sido mantido dentro da faixa de condições ideais de fluidização. O tempo de residência das partículas deve ser suficientemente longo para que a reação de sulfatação ocorra, sem um nível significativo de elutriação das partículas de calcário (o que pode ocorrer quando a velocidade terminal da partícula é maior que a velocidade do ar de fluidização).

4.8.3 Eficiência de combustão

As perdas e eficiências de combustão calculadas foram mostradas na Tabela 16. Conforme já comentado, essas perdas se originam principalmente pela formação de CO e carbono não queimado nas cinzas leves e pesadas.

Tabela 16 – Perdas e eficiência de combustão

Combustível	L _{CO} (%)	L _{cinza pesada} (%)	L _{cinza leve} (%)	η (%)
CE4500	0,02	0,94	7,29	91,75
CR100R0	0,02	0,63	5,15	94,20
CR70R30	0,01	0,83	5,39	93,77
CR50R50	0,04	0,75	4,37	94,84
M90B10	-	-	-	-
M80B20	-	-	-	-
M70B30	0,03	0,34	3,07	96,56
CR70R30 Ca/S = 4	0,05	0,65	4,35	94,95

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Como visto na Tabela 16, as eficiências de combustão para os testes variaram entre 91,8% e 96,6%. Neste estudo, a perda de combustão resultante das cinzas leves apresentaram a maior parcela na perda de total de combustão, em conformidade com (BASU, 2006), onde as cinzas pesadas podem conter até 3% de carbono não queimado, enquanto as cinzas leves, até 10% em tecnologia de leito fluidizado borbulhante.

O teste relativo à mistura M70B30 apresentou a melhor conversão térmica apresentando incombusto de 3,07% cinza leve e 0,34% na cinza pesada, ou seja, a maior eficiência de combustão. Esse aumento da eficiência de combustão resultou do alto teor de matéria volátil da biomassa, que é mais reativa, acelerando a combustão do carvão. O aumento da eficiência de combustão com adição de biomassa está de acordo com o estudo feito por Armesto (2003), que avaliou a eficiência de combustão de misturas de carvão antracito e linhito com biomassa.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que testes de combustão e co-combustão na planta de leito fluidizado borbulhante foram realizadas com sucesso, onde foram testadas diferentes frações de alimentação entre rejeito e carvão *ROM* além de biomassa nas misturas.

Com relação aos resultados obtidos da caracterização da biomassa de *pellets* de pinus, o teor de carbono elementar desse resíduo foi de 49,14% e de material volátil foi superior a 80% (em massa, base seca), indicando que esse tipo de biomassa pode ser utilizado para a geração de energia térmica. A biomassa também apresentou teor de enxofre de 0,04% em massa, bem abaixo dos 2,16%, 1,98, 4,07 apresentados pelo CE-4500, carvão *ROM* e rejeito, respectivamente. A partir da análise termogravimétrica das biomassas verificou-se que a combustão de *pellets* de pinus é mais rápida que a do carvão utilizado, com rápida liberação da matéria volátil.

Quanto ao poder calorífico, os valores do PCS determinado experimentalmente para as amostras de CE-4500, carvão *ROM* e rejeito foram de 18.828 kJ/kg, 8.711 kJ/kg, e 3.795 kJ/kg, respectivamente. O valor de PCS determinado para a biomassa de pinus foi de 20.369 kJ/kg.

A caracterização da biomassa possibilitou constatar que o material possui bom potencial energético, apresentando poder calorífico maior que os carvões utilizados. A mistura de biomassa com CR70R30 resultou em um combustível com maior poder calorífico quando comparado a mistura CR70R30 puro, indicando boa oportunidade para recuperação energética desse resíduo.

Observou-se ainda boas operacionalidade e estabilidade de combustão com todas as misturas no combustor de leito fluidizado borbulhante em escala piloto. Verificou-se percentuais de material incombusto de acordo com a literatura especializada, indicando boa eficiência de queima dos combustíveis avaliados na tecnologia disponível. Ainda, o teste com elevado percentual de biomassa necessitou quantidades menores de excesso de ar quando comparado com os outros combustíveis. Também se verificou que a co-combustão da biomassa com a mistura CR70R30 reduziu consideravelmente as concentrações do composto SO₂ nos gases gerados no processo de combustão para reduzir a concentração de SO₂ nos gases.

Para todos os testes, a concentração de SO₂ nos gases de combustão foi significativa, mesmo com a dessulfurização *in situ* proposta na relação Ca/S igual a 4, apresentando remoção de SO₂ de 75,8%. Sendo assim, alguma metodologia de abatimento auxiliar ou mesmo o uso

do gás para produção de outros produtos químicos à base de enxofre (ácido sulfúrico, bissulfito e metabissulfito de sódio, etc.) deve ser considerada.

A queima combinada de carvão de baixa qualidade com biomassa em forma de *pellets* de pinus se apresenta como potencial solução para a minimização dos gases de efeito estufa com boa operacionalidade e controle para concentrações de até 30% de biomassa na mistura, necessitando apenas de dispositivos de controle de NO_x e SO₂ para o cumprimento da legislação.

Quanto às emissões atmosféricas de CO, foi possível constatar tendência de aumento na concentração de CO nas emissões atmosféricas à medida que se aumentou a concentração de biomassa na mistura. A razão para este comportamento não conversão completa dos voláteis liberados pela biomassa devido à característica do combustor (com *freeboard* relativamente baixo para queima de biomassa). As eficiências de combustão encontradas variaram entre 91,8% e 96,6%. A eficiência de combustão da mistura M70B30 foi a mais alta (96,6%) devido aos baixos percentuais de incombusto presente nas cinzas. A co-combustão de resíduos de carvão e biomassa pode ser benéfica em termos de redução da emissão de carbono para o meio ambiente.

Os produtos em termos de cinzas leves provenientes das misturas queimadas apresentam propriedades pozolânicas a partir das composições químicas obtidas. Portanto, o destino deste resíduo para a indústria de cimento é uma alternativa para aplicação industrial. Considerando suas características físicas e químicas, uma outra possível aplicação é na fabricação de zeólitas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados, conclusões e observações deste trabalho, apresenta-se as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

1. Aprofundar o estudo da co-combustão utilizando misturas de carvões de baixa qualidade com diferentes biomassas para comparação com os dados obtidos no presente estudo.
2. Realizar ensaios de combustão combinada de rejeito de beneficiamento de carvão com biomassa em sistema utilizando a tecnologia de leito fluidizado borbulhante.
3. De forma a obter níveis de dessulfurização mais elevados, fica a sugestão de utilizar nos testes calcário com menor granulometria, por ser mais reativo, para abatimento de SO₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CARVÃO MINERAL (ABCM). **Sobre o Carvão**. Disponível em: <<https://abcm.satc.edu.br/index.php/sobreocarvão/>>. Acesso em: 22 ago. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

AKPULAT, O.; VAROL, M.; ATIMTAY, A. T. Effect of freeboard extension on co-combustion of coal and olive cake in a fluidized bed combustor. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 6177–6184, 2010.

AL-SHEMMERI, T. T.; YEDLA, R.; WARDLE, D. Thermal characteristics of various biomass fuels in a small-scale biomass combustor. **Applied Thermal Engineering**, v. 85, p. 243–251, 2015.

ANEEL, AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRIC - **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília, 2008.

ANTHONY, E. J.; GRANATSTEIN, D. L. Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 27, n. 2, p. 215–236, 2001.

AQUINO, T. F. DE. **Síntese de Zeólitas do Tipo X a partir de Cinzas Volantes e de Fundo de Carvão Mineral para a Captura e CO₂**. Florianópolis, SC: Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

ARAÚJO, D. DE S. S. **Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas Emissões Atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado**. Lisboa: Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2008.

ARMESTO, L. et al. Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed. **Fuel**, v. 82, n. 8, p. 993–1000, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D6347-10**: Standard Test Method for Determination of Bulk Density of Coal Using Nuclear Backscatter Depth Density Methods. West Conshohocken, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3173-11**: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. West Conshohocken, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3174-12**: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. West Conshohocken, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D7348-13**: Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues. West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D5373-16**: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. West Conshohocken, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D4239-18**: Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High - Temperature Tube Furnace Combustion Methods. West Conshohocken, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D5865-19**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. West Conshohocken, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3175-20**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. West Conshohocken, 2020.

ÁVILA, I. **Estudo Termogravimétrico da Absorção de Dióxido de Enxofre por Calcário**. São Carlos: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

BASU, P. **Combustion and Gasification in Fluidized Beds**. 1^a Ed. ed. Boca Raton: CRC Press: CRC Press, 2006.

BAZZO, E. **Geração de Vapor**. 2^a ed. Florianópolis, SC: Editora da UFSC, 1995.

BEWS, I. M. et al. The order, arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon. **Combustion and Flame**, v. 124, n. 1–2, p. 231–245, 2001.

BIANCHI, F. M. **Estudo da Coqueima de Carvão Mineral Brasileiro e Biomassa Utilizando Leito Fluidizado Borbulhante em Escala de Bancada**. São Leopoldo: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2018.

BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. **Fuel**, v. 97, p. 1–23, 2012.

BRAGANÇA, S. R. **Dessulfuração do Gás de Combustão do Carvão Candiota em Leito Fluidizado: Influência da Razão Molar Ca/S, Granulometria e Composição Química do Sorbente**. Porto Alegre: Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.

BRAGANÇA, S. R.; CASTELLAN, J. L. FBC desulfurization process using coal with low sulfur content, high oxidizing conditions and metamorphic limestones. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 375–383, 2009.

CAMARGO, F. D. E. L. **Qualificação de Calcários Brasileiros Quanto à Absorção de SO₂ em Leito Fluidizado para Condições Típicas de Combustão de Carvão**. São Carlos: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.

CARDOSO, A. M. et al. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. **Fuel**, v. 139, p. 59–67, 2015.

CARVALHO, W. S. et al. Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, n. C, p. 337–345, 2015.

CONSEMA. Resolução CONSEMA N° 190 de 1° de Abril de 2022 - Estabelece as diretrizes para os limites máximos de emissões de poluentes atmosféricos de fontes fixas e critérios para o controle da Qualidade do Ar nas áreas de influência direta da atividade. 2022, p. 65.

CRELLING, J. C. et al. Combustion characteristics of selected whole coals and macerals. **Fuel**, v. 71, n. 2, p. 151–158, 1992.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2011.

CUTRUNEO, C. M. N. L. et al. A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 130, p. 33–52, 2014.

DUMORTIER, J. Co-firing in coal power plants and its impact on biomass feedstock availability. **Energy Policy**, v. 60, p. 396–405, 2013.

DURÃO, D. F. G. et al. Combustion kinetics of high-ash coals in fluidized beds. **Combustion and Flame**, v. 79, n. 2, p. 162–174, 1990.

EPE, E. DE P. E.-. **Balanco Energético Nacional** Empresa de Pesquisa Energética Brasília, 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>>.

FAÉ GOMES, G. M. et al. Aspects for a cleaner production approach for coal and biomass use as a decentralized energy source in southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 47, p. 85–95, maio 2013.

FAÉ GOMES, G. M. et al. Retrofit of a bubbling fluidized bed pilot plant from air combustion to oxyfuel combustion. **Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME**, v. 137, n. 3, p. 1–7, 2015.

FARROW, T. S.; SUN, C.; SNAPE, C. E. Impact of CO₂ on biomass pyrolysis, nitrogen partitioning, and char combustion in a drop tube furnace. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 323–331, 1 maio 2015.

FILHO, J. R. DO A. **Aproveitamento de Rejeitos de Carvão em Santa Catarina, Brasil**. Porto Alegre: Tese (Doutor em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

GIL, A. C. **Métodos e Técnicas de Pesquisa Social**. 6. ed. São Paulo: Atlas S.A., 2008.

GOLDFARB, J. L.; CEYLAN, S. Second-generation sustainability: Application of the distributed activation energy model to the pyrolysis of locally sourced biomass-coal blends for

use in co-firing scenarios. **Fuel**, v. 160, p. 297–308, 2015.

HAYASHI, A. M. **Estudo do Efeito dos Parâmetros Físicos e Químicos de Adsorvente Sólido no Processo de Adsorção de SO₂ em Calcário**. Campinas: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996.

HILLIG, D. M. et al. Evaluation of the structural changes of a char produced by slow pyrolysis of biomass and of a high-ash coal during its combustion and their role in the reactivity and flue gas emissions. **Energy**, v. 202, 2020.

HORY, R. I. **Avaliação das Emissões de SO₂ em Leito Fluidizado Circulante na Combustão de Carvão Mineral Brasileiro e Dolomita**. Campinas: Tese (Doutor em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

JR, J. A. DE C.; LACAVAL, P. T. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo: Editora UNESP, 2003.

KHAN, A. A. et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21–50, 2009.

KIM, H. K.; LEE, H. K. Coal bottom ash in field of civil engineering: A review of advanced applications and environmental considerations. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 19, n. 6, p. 1802–1818, 2015.

LACAVAL, P. T. **Investigação Experimental Do Enriquecimento do Ar na Incineração de Resíduos Aquosos**. São José dos Campos: Tese (Doutor em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica na Área de Aerodinâmica, Propulsão e Energia, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2000.

LI, Q. et al. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, p. 521–528, 2009.

LI, X. G. et al. Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9783–9787, 2011.

LINHARES, F. DE A. DE. **Avaliação Fluidodinâmica e Processo de Co-combustão de Resíduo de Casca de Acácia Negra com Carvão Mineral em Planta Piloto de Leito Fluidizado Borbulhante**. Porto Alegre/RS: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

LIU, Z. et al. Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 646–652, 2012.

LU, J. J.; CHEN, W. H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, v. 160, n. 2015, p. 49–57,

2015.

MAGDZIARZ, A.; WILK, M. Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. **Energy Conversion and Management**, v. 75, n. 2013, p. 425–430, 2013.

MARCELINO, M. M. **Biomassa Residual do Coco para Obtenção de Energia e Intermediários Químicos Via Gaseificação: Caracterização, Modelagem e Simulação**. Salvador: Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, 2017.

MARCELLO, R. R. et al. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1280–1284, 2008.

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

MENG, F. et al. Pyrolysis and combustion behavior of coal gangue in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures using thermogravimetric analysis and a drop tube furnace. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 6, p. 2923–2932, 2013.

MORTARI, D. A. et al. Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse, Coal and Their Blends. **Revista de Engenharia Térmica**, v. 9, n. 1–2, p. 81, 2010.

MOURA, P. R. S.; DALPONT, G.; BIANCHI, F. M. **Identificação e Quantificação do Potencial Energético dos Resíduos Agrícolas Disponíveis na Região Sul do Brasil**. V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. **Anais**. Criciúma, 2017. Disponível em: <<https://ssl4799.websiteseuro.com/swge5/PROCEEDINGS/PDF/CBCM2017-0018.pdf>>. Acesso em: 9 ago. 2019.

NONHEBEL, S. Energy from agricultural residues and consequences for land requirements for food production. **Agricultural Systems**, v. 94, n. 2, p. 586–592, 2007.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass waste co-firing with coal applied to the Sines Thermal Power Plant in Portugal. **Fuel**, v. 132, p. 153–157, 2014.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 973–982, 2006.

REN, J. et al. Combustion Characteristics of Coal Gangue under an Atmosphere of Coal Mine Methane. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 6, p. 3688–3695, 19 jun. 2014.

RIBEIRO, A. P. R. A. **Influência da qualidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termelétrica**. Florianópolis: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

RONCONI, J. V. V. **Estudo da Calcinação de Rejeito de Mineração de Carvão para Aplicação como Pozolana**. Florianópolis: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

SAHU, S. G.; CHAKRABORTY, N.; SARKAR, P. Coal-biomass co-combustion: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 575–586, 2014.

SAMANIEGO, J. E. L. **Um estudo da combustão de carvão mineral CE4500 em reator de leito fluidizado borbulhante**. São Carlos: Tese (Doutor em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

SCHÜTTE, K. et al. Spatial distributions of O₂, CO₂ and SO₂ in a pilot-scale fluidized bed combustor operated with different coals. **Fuel**, v. 68, n. 12, p. 1499–1502, 1989.

SIECESC, Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. **Anuário do Carvão Mineral**. Criciúma, 2022.

SILVA, S. C. DA. **Co-combustão de lodo de esgoto sanitário e carvão mineral: Avaliação da influência do percentual de mistura**. Araranguá: Dissertação (Mestrado Em Energia e Sustentabilidade) - Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Universidade Federal de Santa Catarina, 2021.

SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C. DOS; POSSA, M. V. **Carvão Brasileiro: Tecnologia e meio ambiente**. CETEM/MCT ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

SOUZA, F. DE; BRAGANÇA, S. R. Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante. **Cerâmica**, v. 59, p. 331–337, 2013.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Coal Analysis**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

TEIXEIRA, F. N.; LORA, E. S. Experimental and analytical evaluation of NO_x emissions in bagasse boilers. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 6, p. 571–577, 2004.

TILLMAN, D. A.; MILLER, B. G. **Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems**. Burlington, MA: Academic Press: Elsevier: Academic Press, 2008.

TIWARI, M. et al. Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 90, p. 53–57, 2014.

TURESO, J. P. **Estudo de uma Planta Piloto para a Combustão em Leito Fluidizado Borbulhante de Carvões Minerai s Brasileiros com Altos Teores de Cinzas e Enxofre**. São Carlos: Tese (Doutor em Engenharia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2004.

URNS, S. R. **Introdução à Combustão: Conceitos e Aplicações**. 3. ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 2013.

VIRMOND, E. et al. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: A review, citing brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 2, p. 197–229, 2013.

VIRMOND, E. et al. Gaseous emissions from co-combustion of biosolids from the meat processing industry with wood. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 40, n. 5, p. 1–14, 2021.

WANDER, P. R. et al. Cofiring low-rank coal and biomass in a bubbling fluidized bed with varying excess air ratio and fluidization velocity. **Energy**, v. 203, 2020.

WANG, H.; YOU, C. Experimental investigation into the spontaneous ignition behavior of upgraded coal products. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 3, p. 2267–2271, 2014.

WARNATZ, J.; DIBBLE, R. W.; MAAS, U. **Combustion**. 4th. ed. Berlin: Springer, 1999.

YU, J. et al. Power generation from coal gangue in China: Current status and development. **Advanced Materials Research**, v. 550–553, n. May, p. 443–446, 2012.

ZHANG, Y. et al. Investigation of combustion characteristics and kinetics of coal gangue with different feedstock properties by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 614, p. 137–148, 2015.

ZHOU, C. et al. Combustion characteristics and arsenic retention during co-combustion of agricultural biomass and bituminous coal. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 218–224, 2016.