

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DESSULFURANTES DE UM COMBUSTÍVEL FORMULADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSA E REJEITOS DE CARVÃO MINERAL COM ADIÇÃO DE AGENTE NEUTRALIZANTE

Luiz Henrique Zim ALEXANDRE¹; Camila Gaspodini TACHINSKI²; Luiz Antônio Zim ALEXANDRE³; Nadja Zim ALEXANDRE⁴; Sílvia CANEVER⁵; Letícia de Matos da SILVEIRA⁶; Eduardo Bilésimo SERAFIM⁷; Luiz Rodeval ALEXANDRE⁸

¹C2C Biocombustível de Carbono Reciclado (C2C), lhaz@c2cbiocarbono.com.br; ²UNESC, ctk@eposs.com.br; ³Carbonífera Metropolitana, luiz@carboniferametropolitana.com.br; ⁴UNESC, nza@unesc.net; ⁵UNESC, silviacanever@hotmail.com; ⁶UNESC, leti_matos@hotmail.com; ⁷C2C, ebs@c2cbiocarbono.com.br; ⁸EPOSS Tecnologias e Inovações (EPOSS), lra@eposs.com.br,

RESUMO

Estudo da elaboração de um combustível ecológico que utiliza como matérias primas resíduos de biomassa e rejeitos do beneficiamento do carvão mineral com introdução de um agente de captura de SO₂ na formulação ajustada para um poder calorífico próximo ao carvão mineral CE4500. A biomassa utilizada foi a serragem (pó de serra) e os rejeitos foram obtidos do tratamento de efluentes da Carbonífera Metropolitana (torta do filtro prensa e flotado). Caracterizou-se as matérias primas para formulação, onde a quantidade de biomassa e rejeitos de carvão permaneceram fixas em todas as formulações, variando apenas a quantidade de calcário utilizada. A obtenção do combustível ecológico se deu através da operação unitária de granulação, resultando em grãos com PCS (kcal/kg) de 5022; 4979; 4813 e 4708 para as formulações branco, 1M, 2M e 3M respectivamente, assemelhando-se ao carvão de referência, que apresentou PCS de 4636. Notou-se influência do calcário no poder calorífico das formulações, evidenciada pela endotermia de calcinação. A técnica de TGA/FTIR foi utilizada para análise da perda de massa do combustível submetido ao aumento de temperatura e análise qualitativa das emissões de compostos durante o processo. A análise TGA demonstrou maior perda nos grãos de combustível ecológico, evidenciada principalmente pelo teor de matérias voláteis presentes no mesmo, a maior perda de massa por desvolatilização foi de 35,8% na formulação 1M. Os espectros de infravermelho indicaram, na faixa da banda de SO₂ reduções significativas para as formulações que incluem agente dessulfurante em todas as faixas de temperatura quando comparadas ao carvão mineral de referência e formulação branco.

Palavras-chave: Valoração de resíduos. Dessulfuração. TGA/FTIR.

ABSTRACT

Elaboration study of an ecologic fuel that uses biomass residues and mineral coal wastes coming from the benefit process with addition of an SO₂ neutralizant component in his formulation adjusting the calorific value to approach the usual mineral coal "CE4500" performance. The used biomass was sawdust and the coal wastes were obtained from Carbonífera Metropolitana's effluent treatment. For the formulation, an analyze of the constituents was made and the biomass residues and mineral coal wastes mass percentage remained constant, where the only parameter that varied was the limestone percentage used. It resulted in a grain with calorific value (kcal/kg) of 5022; 4979; 4813 and 4708 for the standart formulation, 1M, 2M and 3M respectively, approaching the usual mineral coal that presented 4636. The influence of limestone in the calorific value of the formulations was noted, evidenced by the calcination endotherm. The TGA/FTIR method was used to analyze the mass loss of the fuel as the temperature increases and for the qualitative analysis of the compound emissions during the process. The TGA analysis showed that the greater loss of mass derived from the devolatilization was 35,8% for the 1M formulation. The infrared analysis indicated, in the SO₂ absorption band, significant reductions for the formulations that includes the dessulfurant agent in every temperature range when compared to the usual mineral coal and the standart formulation.

Key-Words: Waste valuation. Dessulfurization. TGA/FTIR.

1 INTRODUÇÃO

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

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

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

Conforme Amaral Filho (2014) cerca de 60 a 70% do carvão bruto, também chamado de “run-of-mine” (ROM) em Santa Catarina, é disposto em depósitos como rejeito. Estima-se que existam mais de 300 milhões de toneladas de rejeitos de carvão na região sul do país.

Estes rejeitos carbonosos grosseiros, quando dispostos sem os devidos controles, tendem a entrar em combustão espontânea, emitindo gases e particulados, comprometendo as condições de saúde e ambiental do entorno. Tais materiais podem igualmente originar águas ácidas provenientes da oxidação da pirita contida nos resíduos, demandando tratamento preventivo para evitar contaminação do lençol freático e águas superficiais. A queima de combustíveis fósseis apresenta como problema comum a emissão de óxidos de enxofre e nitrogênio, comprometendo a qualidade do ar. Estes compostos são os principais responsáveis pelos indícios de chuva ácida no ambiente.

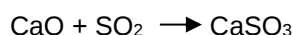
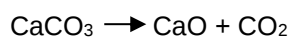
Isnobe (et al., 2005 apud Teixeira e Santana, 2008) afirmam que muitos estudos confirmam que a

quantidade de enxofre liberado pelas emissões do processo de combustão de carvão é maior do que a de outros combustíveis fósseis.

Uma das formas de enquadrar as emissões de SO₂ nas legislações ambientais pertinentes é através da dessulfuração *in situ* com calcário também conhecida como à seco. No processo de injeção direta na câmara de combustão da caldeira, o calcário é injetado na condição de pulverizado na região superior da fornalha. Fatores como temperatura, tempo de residência, condições de disposição do agente dessulfurante além da granulometria e área específica do absorvente são fatores determinantes para o rendimento da dessulfuração. O estudo realizado em Candiotta, afirma que a eficiência não supera 50% quando se emprega a razão molar Ca/S da ordem de 2 (CHAZAN, CASTELLAN e AVILLA, 2003).

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

O calcário tem função de absorver a emissão sulfurosa quando produzida formando o sulfato de cálcio (gesso). Para isso, necessita de temperatura suficiente para calcinação, seguindo as reações fundamentais deste processo:



No entanto, conforme Samaniego (2011) a reação de calcinação do CaCO₃ para formação de CaO é endotérmica, absorvendo -183 kJ/gmol de calor do leito. Desta forma, com objetivo de abater as emissões de dióxido de enxofre no leito, a utilização do agente neutralizante de cálcio proporciona também uma absorção de calor do leito. A fim de evitar perdas significativas, deve-se efetuar um estudo das relações ótimas de Ca/S para cada caso.

Uma forma alternativa de minimizar as emissões gasosas é realizar a queima conjunta do carvão mineral com biomassa, que contém baixos teores de enxofre, técnica conhecida como coqueima.

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

Devido à diferença da composição química entre os combustíveis da coqueima, necessita-se um desenvolvimento de estudo e projeto de um sistema específico para viabilizá-la em uma usina projetada originalmente para queima exclusiva de carvão mineral (BAZZO et.al, 2008).

O combustível ecológico ameniza a incompatibilidade desta composição química da coqueima unindo os resíduos de biomassa e carvão mineral, juntamente com um agente neutralizador de emissões sulfurosas, em um único combustível com propriedades termofísicas constantes. O objetivo do trabalho é analisar as propriedades de redução de SO₂ do combustível ecológico e comparando com o carvão mineral CE4500.

2 METODOLOGIA

A fim de obter uma redução significativa nas emissões de SO₂ provenientes da queima do biocombustível, foi feita a introdução de um agente neutralizante à base de cálcio. Para estimativa da quantidade a ser introduzida na formulação, levou-se em conta a reação de absorção do CaO proveniente da calcinação do CaCO₃ conforme descrito na seção anterior. A mistura dos componentes teve como formulação: biomassa (48,5%), torta rejeito (15,3%) e torta flotado (36,2%)

Os cálculos estequiométricos foram realizados com objetivo de se obter diferentes relações de Ca/S para fins de análise das emissões sulfurosas. A Tabela 1 relaciona as identificações das formulações com relação ao Ca/S. Além de comparadas com o carvão mineral, as formulações do combustível proposto também foram comparadas com uma formulação branco, onde os constituintes rejeitos de carbonosos permaneceram constantes, porém, sem adição do agente neutralizante, ou seja, relação Ca/S = 0.

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

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

Fonte: ALEXANDRE (2016)

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

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

O equipamento utilizado para as análises foi um modelo Bruder disponível nos laboratórios da UNESC. Foi realizada por transmitância com uma velocidade de 0,2cm/s e uma resolução de 4cm⁻¹ com um intervalo de 400 a 4000cm⁻¹.

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

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

variação de massa em função de parâmetros como tempo e/ou temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

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

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

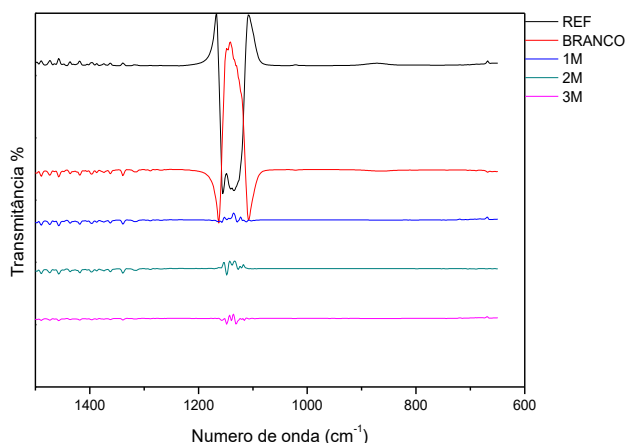
A avaliação da dessulfuração foi realizada de forma qualitativa, levando em consideração a análise das estruturas específicas nas moléculas de gás emitidas na queima consequente do método termogravimétrico com FTIR acoplado ao TGA.

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

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

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

Figura 1 - Análise das bandas de SO_2 para faixa de temperatura de 100 - 200°C .



Fonte: ALEXANDRE (2016)

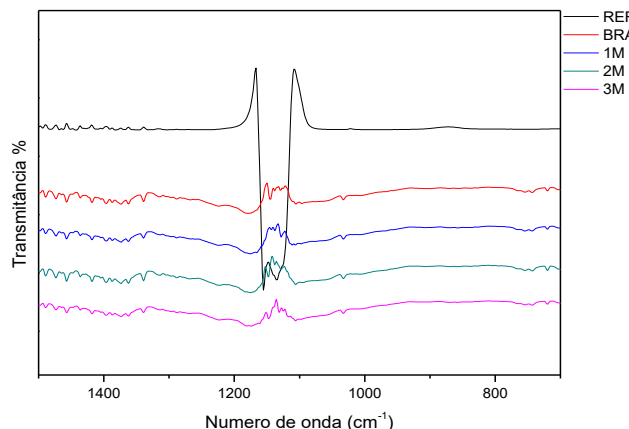
Os ensaios termogravimétricos foram realizados em um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter, com possibilidade de variação da amostra e acompanhamento das reações do combustível.

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

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

O carvão de referência e a formulação branco, que possuem teor de enxofre semelhantes, apresentam também, bandas de intensidade idênticas referentes ao SO_2 , indicando que estão emitindo o gás sulfuroso em mesma proporção. Para as demais fórmulas, nota-se a diminuição da intensidade da banda, comprovando a eficiência da inserção do agente dessulfurante na formulação, que, apesar de possuir teores de enxofre semelhantes ao branco e ao carvão, emitem quantidades significativamente reduzidas em relação a estes, devido à absorção do SO_2 promovida pelo calcário. Nota-se um melhor resultado para a formulação 3M, porém, não é possível afirmar com total certeza, uma vez que a medida é qualitativa. As emissões referentes à faixa de 300 - 400°C estão dispostas na Figura 2.

Figura 2 - Análise das bandas de SO₂ para faixa de temperatura de 300-400°C.



Fonte: ALEXANDRE (2016)

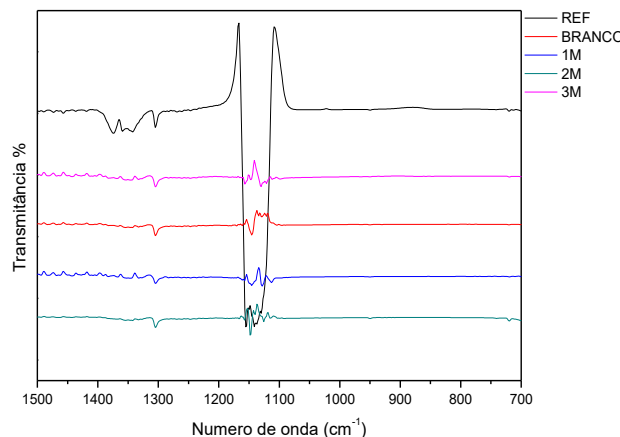
Para esta faixa de temperatura, o carvão de referência emite menos SO₂ quando comparado à faixa anterior, porém ainda, de forma intensa. A principal mudança de comportamento foi constatada pela análise do branco, sem introdução de Ca, que reduziu de forma expressiva as emissões de enxofre, devido a composição de 48,5% de biomassa. Uma das hipóteses para justificar esta redução, é de que, enquanto o carvão possui cerca de 1,60% de teor de enxofre em toda extensão da massa carbonosa e emite compostos sulfurados ao decorrer do aumento de temperatura, o branco, tem enxofre proveniente da parcela de rejeitos de carvão incorporados na massa (cerca de 51,5%), já que a biomassa contribui de forma insignificante para este teor. Assim, a parcela de massa que emite gases sulfurados na formulação branco é expressivamente menor e ocorre nas primeiras rampas térmicas do TGA e resultam das respectivas perdas de massa parciais do processo de devolatilização. Desta forma, para esta faixa de temperatura, as emissões sulfuradas das formulações tiveram intensidades semelhantes e inferiores à do carvão mineral. Comportamentos semelhantes foram identificados também para as faixas de 500-600°C demonstrados na Figura 3.

Observa-se que, em relação à Figura 3, os padrões de emissão são idênticos para esta faixa de temperatura. As emissões registradas nas temperaturas mais altas do TGA estão dispostas na Figura 4.

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

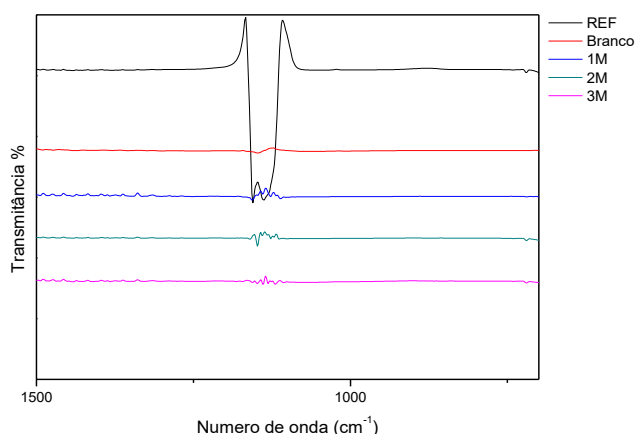
bandas de emissão para as formulações identificados pelo TGA/FTIR

Figura 3 - Análise das bandas de SO₂ para faixa de temperatura de 500-600°C.



Fonte: ALEXANDRE (2016)

Figura 4 - Análise das bandas de SO₂ para faixa de temperatura de 750-850°C



Fonte: ALEXANDRE (2016)

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

intensidade está relacionada em fatores quadráticos com a amplitude de onda.

Para a mesma faixa de comprimento de onda do carvão, as formulações apresentam bandas semelhantes, porém, comparativamente de baixíssima intensidade. As emissões para as faixas de temperatura estabelecidas mostram um padrão de decréscimo conforme aumenta-se a relação Ca/S dos combustíveis, ou seja, pela análise qualitativa, as emissões de SO₂ dos combustíveis formulados são maiores na formulação 1M e menores na 3M qualitativamente.

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

A neutralização de compostos sulfurosos utilizando-se óxidos de cálcio é bem difundida e bastante usual nos leitos de queima industriais, porém, a estocagem do agente neutralizante, bem como a sua alimentação é realizada de forma separada da alimentação do combustível. Esta prática é conhecida como neutralização *in situ*. A proposta da inclusão do agente dessulfurante no grânulo tem como principal objetivo, além da redução de emissões, uma facilitação tanto nas questões de logística, quanto nas questões de aplicação do agente. O grânulo pode ser queimado diretamente, evitando etapas adicionais no processo, como a dessulfuração *in situ*, uma vez que o próprio combustível possui o agente dessulfurante na sua constituição.

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

que podem atacar quimicamente os equipamentos industriais.

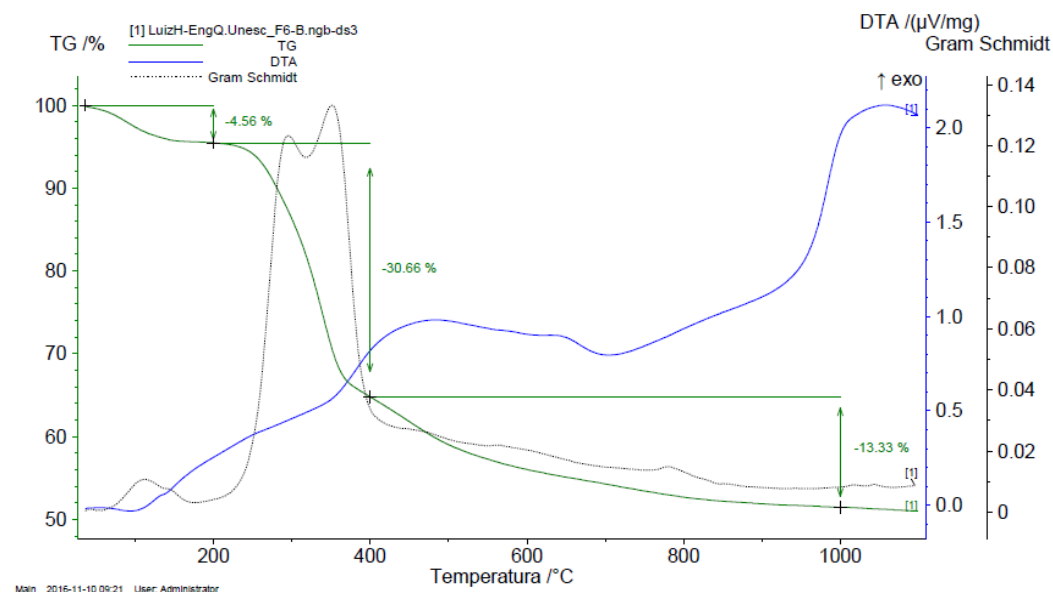
Todavia, a endotermia de calcinação, conforme discutida por Samaniego (2011), reduz o PCS do combustível. Desta forma, a formulação 3M emite menor quantidade de SO₂ para atmosfera e ao mesmo tempo apresenta menor poder calorífico entre os combustíveis ecológicos propostos.

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

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

Em conjunto à análise de espectroscopia do infravermelho por FTIR realizou-se as análises termogravimétricas para as formulações branco, 1M, 2M e 3M, bem como para o carvão de referência. O resultado da análise termogravimétrica para a formulação branco se encontra na Figura 5.

Figura 5 - Análise termogravimétrica para formulação branco



Fonte: ALEXANDRE(2016)

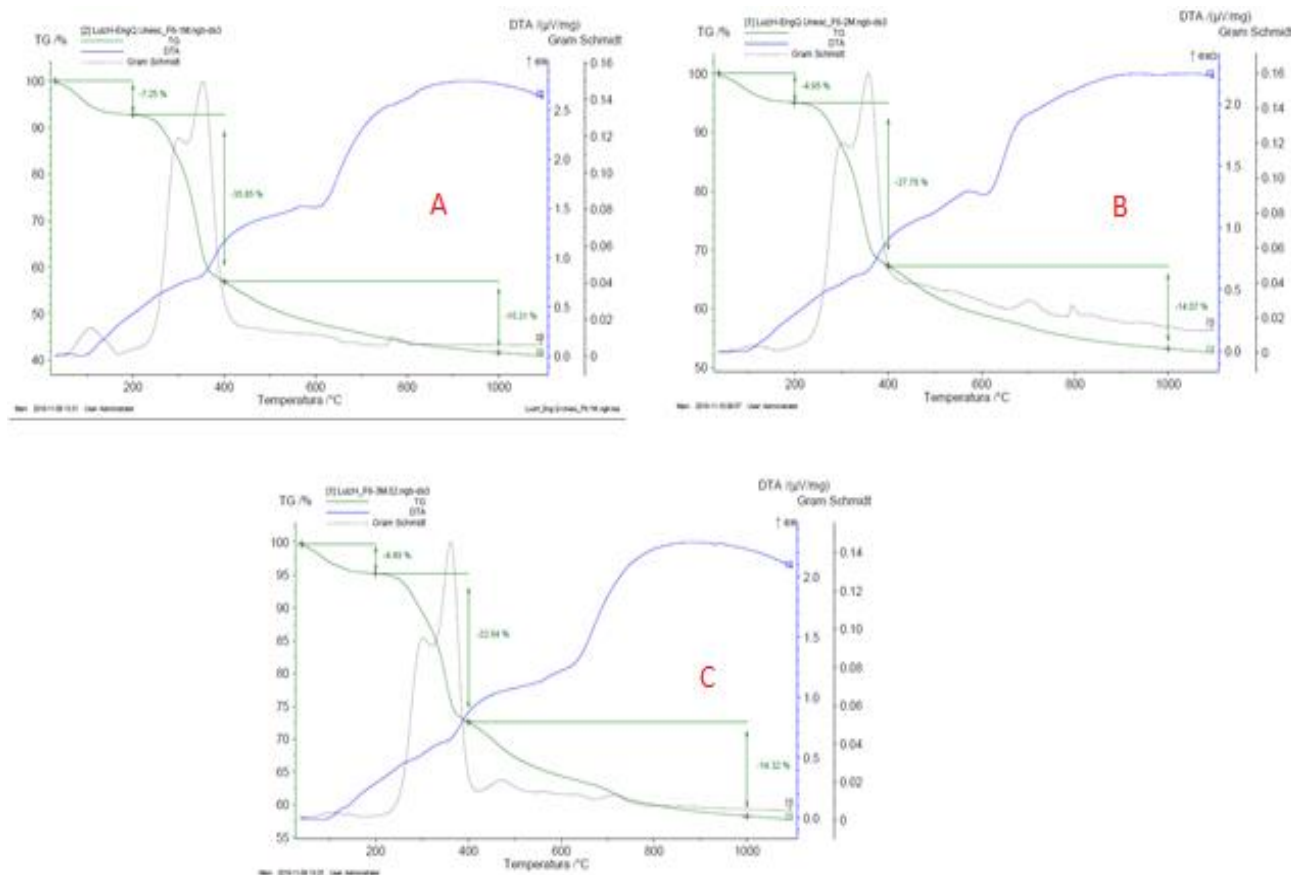
Nota-se uma perda de massa acentuada ao atingir 100°C de aquecimento referente à etapa de secagem da biomassa com características endotérmicas. Até atingir 200°C houve uma perda de 4,58% total da massa referente principalmente à secagem do material. No intervalo de 200 à 500°C ocorre a queima dos voláteis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

A perda de massa foi evidenciada de forma mais acentuada até atingir 400°C, perdendo um equivalente de 30,66% de massa. Nota-se uma rampa exotérmica durante este intervalo de temperatura, justificado pela energia liberada na queima da matéria volátil no combustível. Logo após a liberação destas matérias voláteis, o que resta é a

massa carbonizada formada majoritariamente por carbono e cinzas.

Nas temperaturas seguintes ao intervalo de liberação dos voláteis a perda de massa é menos intensa, representando 13,3% no intervalo de 400° a 1000°C com pico exotérmico ao aproximar-se da temperatura final. Segundo Linhares et al. (2016) à partir dos 450°C a biomassa tem perdas de massa referentes a degradação da lignina presente na mesma. As análises termogravimétricas para as formulações 1M, 2M e 3M encontram-se na Figura 6.

Figura 6 - Análise termogravimétrica para formulações 1M, 2M e 3M



Fonte: ALEXANDRE (2016)

Para as formulações com calcário incorporado, as rampas de perda de massa e endo/exotermia são semelhantes ao branco, porém, após a liberação dos voláteis, ao aproximar-se da faixa de 800°C a exotermia tende a cessar por instantes e a parábola formada tende à uma orientação para baixo, indicando endotermia,

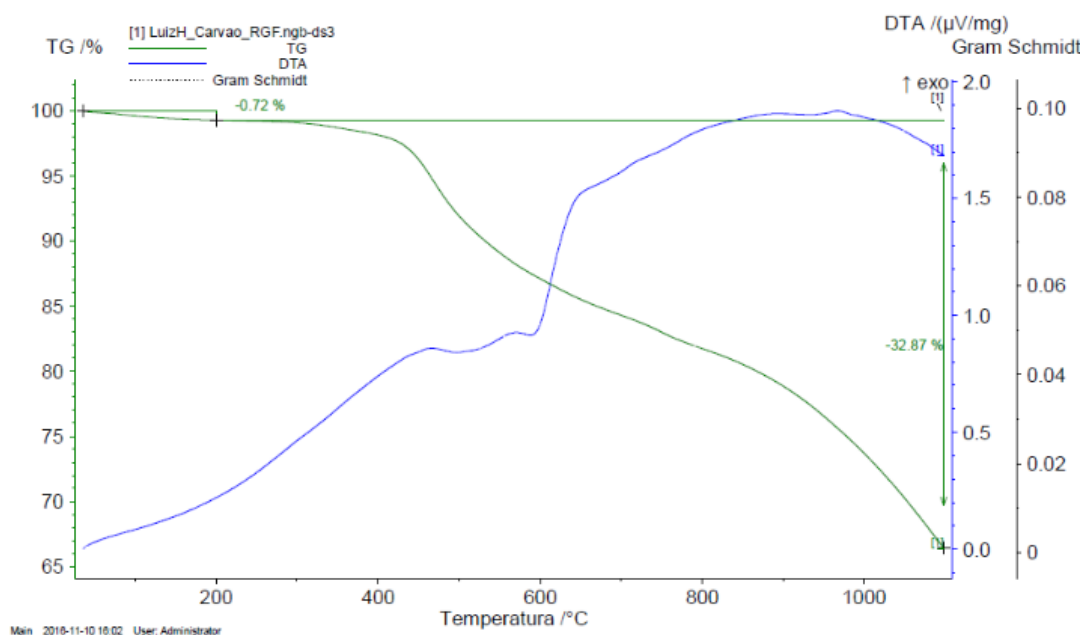
evidenciada talvez pela calcinação do CaCO_3 presente, reação de característica endotérmica. Os comportamentos estão demonstrados na Tabela 2. O resultado da análise termogravimétrica para a formulação branco se encontra na Figura 7.

Tabela 2 – Perda de massa referentes as etapas de aquecimento

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

Fonte: ALEXANDRE (2016)

Figura 7 – Análise termogravimétrica para o carvão mineral



Fonte: ALEXANDRE (2016)

Comprova-se através da análise termogravimétrica do carvão, que em mesmas faixas de temperatura, a perda do deste é menos acentuada que a da biomassa, devido a diferença do teor de matéria volátil.

Ao comparar o carvão com os grãos formulados, pode-se validar as hipóteses de que, pelo fato de perder mais massa em um menor espaço de tempo, a menor densidade dos formulados pode ser suprida pelo menor tempo de detenção para queima, aproximando sua performance à do carvão mineral. As perdas de massa envolvidas na secagem corresponderam a um máximo de 0,72% e então, a massa decaiu até atingir o fim do experimento representando 32,87% de perda de massa. Segundo Linhares et al. (2016) a partir de 400°C inicia-se a perda de massa referente a degradação dos grupos carboxílicos presentes no carvão que são menos estáveis e degradam-se depois de atingir esta faixa de temperatura.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As bandas de SO₂ no espectro de absorção do infravermelho por FTIR indicam significativa redução nas emissões deste gás sulfuroso para todas as faixas de temperaturas impostas na análise para as formulações com agente neutralizante incorporado

em relação ao carvão de referência, comprovando as características dessulfurantes do grão.

Nas análises de TGA, os combustíveis ecológicos apresentaram maior redução de massa em menor espaço de tempo quando comparado ao carvão, pelo fato do alto teor de matéria volátil na composição proveniente do percentual de biomassa na formulação. Uma maior perda de massa em um menor espaço de tempo indica menor tempo de detenção na câmara de combustão, evidenciando maior reatividade.

Recomenda-se a realização dos estudos quantitativos da retenção de enxofre por calcário nos grãos.

Por apresentar composição semelhante, características fluidodinâmicas e maior reatividade (ALEXANDRE, L. H, 2016), pode-se afirmar que as formulações descritas neste trabalho têm plenas condições de atender equipamentos de processo de queima leito fluidizado para geração de energia térmica.

5 REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, Luiz Henrique Zim. **Combustível Ecológico a partir de resíduos de biomassa e rejeitos de carvão mineral**. Universidade do

Extremo Sul Catarinense – UNESC (Trabalho de Conclusão de Curso). Criciúma, SC. 2016. 90p.

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

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

CASTELLAN, J.I.; CHAZAN, D. T.; D'ÁVILA, M. L.. **Dessulfuração em Termoelétricas a Carvão o caso da Usina de Candiota II**. In: CONGRESSO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA EM ENERGIA ELÉTRICA, 2., 2003, Salvador. Anais do II CITENEL/2003. Salvador: Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), 2003. p. 330 - 338. Disponível em: <<http://www.cgti.org.br/publicacoes/wp-content/uploads/2016/03/Dessulfuracao-em-Termoeltricas-a-Carvao-O-Caso-da-Usina-de-Candiota-II.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2016.

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

LINHARES, Felipe de Aguiar de et al. **Avaliação fluidodinâmica e co-combustão de resíduo de biomassa industrial em planta de bancada e planta piloto de leito fluidizado borbulhante**. In: FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS

SÓLIDOS. 2016, Porto Alegre. Resíduos Sólidos e Mudanças Climáticas. Porto Alegre: Instituto Venturi, 2016. p. 1 - 10. Disponível em: <http://www.firs.institutoventuri.org.br/images/T006_avaliacao_fluidodinamica_e_co-combustao_de_residuo_de_biomassa_industrial_em_planta_de_bancada_e_planta_piloto_de_leito_fluidizado_borbulhante.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2016.

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

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

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

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

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

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