



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO



ESCOLA DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Vanessa Pimentel Lages

**Avaliação da Eficiência de Captura de SO_2 de
Gases de Combustão de Carvão usando
Calcário Comercial**

Rio de Janeiro

Setembro, 2017

Vanessa Pimentel Lages

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CAPTURA DE SO₂ DE GASES DE
COMBUSTÃO DE CARVÃO USANDO CALCÁRIO COMERCIAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Prof. Dr. Jo Dweck, D.Eng.

Prof. Dr. Armando Cunha, D.Sc.

Rio de Janeiro

2017

L174a Lages, Vanessa Pimentel
Avaliação da Eficiência de Captura de SO₂ de Gases de
Combustão de Carvão usando Calcário Comercial /
Vanessa Pimentel Lages. -- Rio de Janeiro, 2017.
133 f.

Orientador: Jo Dweck.

Coorientador: Armando Lucas Cherem da Cunha.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2017.

1. calcário. 2. carvão. 3. enxofre. 4. combustão. 5.
análise térmica. I. Dweck, Jo, orient. II. Cunha,
Armando Lucas Cherem da, coorient. III. Título.

Vanessa Pimentel Lages

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CAPTURA DE SO₂ DE GASES DE
COMBUSTÃO DE CARVÃO USANDO CALCÁRIO COMERCIAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Engenharia Química).

Aprovada por:

Prof^a. Lídia Yokoyama, D.Sc.

Prof. Marcelo Mendes Viana, D.Sc.

Prof^a. Maria Luisa Aleixo Gonçalves, D.Sc.

Orientada por:

Prof. Jo Dweck, D.Eng.

Prof. Armando Cunha, D.Sc.

Só há duas maneiras de viver a vida:
A primeira é vivê-la como se os milagres não existissem.
A segunda é vivê-la como se tudo fosse um milagre.

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

Agradeço de coração aos meus pais, Alberto e Rosângela, por estarem ao meu lado em todos os momentos, pela criação e por todo investimento em minha educação, sem o qual não teria chegado até aqui. Obrigado por nunca terem medido esforços para me darem sempre o melhor e por sempre acreditarem em mim.

Agradeço à minha irmã, Larissa, pela amizade e por estar sempre presente em minha vida.

Agradeço ao meu namorado, Virgílio, por fazer parte da minha vida, me apoiando ao longo de toda graduação e mestrado. Você, sem dúvidas, é responsável pelo meu crescimento profissional e uma das razões da minha felicidade constante.

Agradeço ao meu incrível orientador, Professor Jo Dweck, pelo tempo investido em transmitir seus conhecimentos a mim, pela dedicação à minha pesquisa e por todo entusiasmo com que trabalha.

Agradeço também ao meu orientador, Professor Armando Cunha, pelo conhecimento transmitido e pela sua praticidade e objetividade, sem as quais esse trabalho não teria sido concluído.

Agradeço ao Dr. Roberto Bentes, pesquisador e Pós-Doutorando no laboratório de Análises Térmicas, pelas colaborações dadas em discussões técnicas de minhas atividades experimentais, pela ajuda na reconstrução do forno utilizado e pela revisão do texto desta Dissertação.

Agradeço à toda minha família por estar sempre presente nos momentos mais importante da minha vida.

Agradeço à técnica de laboratório, Maria Teresa Scalzer, pois, sem sua ajuda esta dissertação não poderia ter ficado pronta a tempo, principalmente devido ao seu auxílio em realizar as análises laboratoriais.

Agradeço ao apoio financeiro da CAPES.

E por fim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma fizeram parte desse trabalho, muito obrigada!

RESUMO

LAGES, Vanessa Pimentel. **Avaliação da Eficiência de Captura de SO₂ de Gases de Combustão de Carvão usando Calcário Comercial**. Orientadores: Jo Dweck e Armando Lucas Cherem da Cunha. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

A emissão de enxofre pela queima do carvão mineral tem sido motivo de preocupação desde a década de 70. Devido a demanda crescente de energia elétrica mundial, e com isso, aumento do uso de carvão em usinas termelétricas, diversos estudos têm sido feitos para desenvolver tecnologias capazes de mitigar os danos causados pela queima do carvão. Esse trabalho teve como principal objetivo estudar a combustão do carvão e a captura de SO₂ de gases de combustão, através de sua absorção em suspensão aquosa de calcário comercial.

Para estudo da combustão do carvão foi feita a deconvolução das curvas de análise térmica para identificação de picos ocultos. Três etapas de combustão foram identificadas: combustão de orgânicos leves, queima da pirita e combustão de orgânicos pesados. O método cinético de Kissinger e três métodos isoconversionais foram aplicados para determinação da energia de ativação das etapas de combustão. Obteve-se uma energia de ativação média de 138,18 kJ/mol para combustão do carvão utilizado.

Para estudo da captura de SO₂ foi desenvolvido um protótipo, em escala de bancada, para queima e absorção do SO₂ em uma coluna contendo calcário comercial em suspensão aquosa. Avaliou-se a influência da vazão de ar e da temperatura máxima de queima do carvão. Para estimativa da eficiência de absorção de SO₂ desenvolveram-se novos métodos de cálculo do teor de SO₂ absorvido utilizando curvas de análise térmica até 1000°C, antes da decomposição do produto formado (CaSO₄). Os resultados foram analisados estatisticamente utilizando planejamento fatorial com pontos centrais. Rendimento de 99% foi obtido utilizando 4,5 L/min de vazão de ar e 600°C de temperatura máxima de queima, indicando que deve haver um ponto ótimo próximo a essa vazão e temperatura, na qual a absorção do SO₂ dos gases de combustão é máxima.

Palavras-chave: Calcário. Carvão. Enxofre. Combustão. Análise térmica.

ABSTRACT

LAGES, Vanessa Pimentel. **Avaliação da Eficiência de Captura de SO₂ de Gases de Combustão de Carvão usando Calcário Comercial**. Orientadores: Jo Dweck e Armando Lucas Cherem da Cunha. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The sulfur emission from coal burning has been a cause of concern since the 1970s. Due to the increasing demand for global electricity, and increased use of coal in thermoelectric plants, several studies have been done to develop technologies able to mitigate the damage caused by coal burning. The main objective of this work was to study the combustion of coal and the capture of SO₂ from flue gases by the absorption in aqueous solution of commercial limestone.

Coal combustion study was made by deconvolution of the curves of thermal analysis to identify hidden peaks. Three combustion steps were identified: light organic combustion, pyrite burning and heavy organic combustion. The Kissinger kinetic method and three isoconversion free-kinetics methods were applied to determine the activation energy of the combustion steps. An average activation energy of 138.18 kJ/mol was obtained for combustion of the coal used.

To study SO₂ capture, a bench scale prototype was developed to burn and to absorb SO₂ in a column containing commercial limestone. The influence of the air flow and the maximum burning temperature of the coal was evaluated. In order to estimate SO₂ absorption efficiency new methods of calculating the absorbed SO₂ content were developed using thermal analysis curves up to 1000°C prior to the decomposition of the main product (CaSO₄). The results were statistically analyzed using factorial planning with central points. A yield of 99% was obtained using 4.5 L/min of air flow and 600°C of maximum firing temperature, indicating that there should be an optimum point near this flow and temperature, in which the SO₂ absorption of the combustion is maximal.

Keywords: Limestone. Coal. Sulfur. Combustion. Thermal Analysis.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	19
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Motivação	19
1.2 Contexto	20
1.3 Objetivos	21
1.4 Estrutura do Texto	22
CAPÍTULO 2	23
2 CARVÃO MINERAL E DIÓXIDO DE ENXOFRE	23
2.1 Carvão Mineral	23
2.1.1 Definição e Classificação	23
2.1.2 Combustão do Carvão.....	25
2.1.3 Reservas, Produção e Consumo no Brasil	30
2.1.4 Geração de Energia Elétrica a partir do Carvão no Brasil.....	31
2.2 Dióxido de Enxofre	33
2.2.1 Definição.....	33
2.2.2 Emissões de SO ₂ do Processo de Combustão.....	33
2.2.3 Padrão de Qualidade do Ar e Controle das Emissões.....	34
2.2.4 Impactos Ambientais Relevantes.....	35
CAPÍTULO 3	37
3 CAPTURA DE SO₂ DE GASES DE COMBUSTÃO DE CARVÃO	37
3.1 Descrição do Processo	39
3.2 Mecanismo de Absorção do SO₂	40
3.3 Principais Variáveis de Processo	42

3.4	Trabalhos Prévios	45
3.5	Métodos Usados no Estudo da Dessulfurização	49
3.5.1	Análises Térmicas.....	50
3.5.2	Análise Elementar CHNS por Método Pregl-Dumas	52
3.5.3	Fluorescência de Raios-X.....	52
CAPÍTULO 4.....		54
4	MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1	Materiais Utilizados.....	54
4.1.1	Calcário Comercial	54
4.1.2	Carvão Mineral	55
4.2	Métodos para Determinação das Energias de Ativação.....	57
4.2.1	Método de Kissinger.....	57
4.2.2	Métodos Isoconversionais	58
4.2.3	Método da Segunda Derivada para Encontrar Picos Ocultos	60
4.3	Metodologia Experimental dos Ensaios de Captura	62
4.4	Planejamento Experimental dos Ensaios de Captura	64
4.5	Estimativa da Eficiência da Absorção de SO₂.....	66
4.5.1	Método 1: Método de cálculo do % de SO ₂ absorvido a partir do % H ₂ O liberado na decomposição do sulfato de cálcio di-hidratado na curva TG.....	69
4.5.2	Método 2: Método de cálculo do % de SO ₂ absorvido a partir do % SO ₃ liberado na decomposição do sulfato de cálcio anidro na curva TG	70
4.5.3	Método 3: Método de cálculo do % de SO ₂ absorvido a partir do % CO ₂ liberado na decomposição do carbonato de cálcio residual na curva TG.....	70
4.5.4	Método 4: Método de cálculo do % de SO ₂ absorvido a partir da estimativa do %SO ₃ via dados da curva TG	70
4.5.5	Cálculo do Rendimento da Absorção	72
CAPÍTULO 5.....		74
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74

5.1	Caracterização do Calcário	74
5.1.1	Análise Térmica.....	74
5.1.2	Fluorescência de Raios-X.....	75
5.2	Caracterização do Carvão	75
5.2.1	Distribuição Granulométrica	75
5.2.2	Análise Térmica.....	77
5.2.3	Análise CHNS	83
5.2.4	Fluorescência de Raios-X.....	83
5.3	Estudo Cinético da Queima do Carvão de Candiota.....	84
5.3.1	Método Kissinger.....	84
5.3.2	Métodos Isoconversionais	88
5.4	Avaliação dos Ensaios de Captura	93
5.4.1	Comparação entre os Métodos de Estimativa de Eficiência de Absorção de SO ₂	93
5.4.2	Estimativa da Eficiência da Absorção de SO ₂	98
5.4.3	Análise Estatística dos Resultados através do Planejamento Fatorial com Pontos Centrais.....	104
	CAPÍTULO 6.....	110
6	CONCLUSÕES.....	110
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
	APÊNDICE A	118
	APÊNDICE B.....	120
	APÊNDICE C	121
	APÊNDICE D	125
	ANEXO A.....	132
	ANEXO B.....	134

Este trabalho faz parte do projeto: desenvolvimento de processos de tratamento de gases de combustão e avaliação de materiais capazes de absorver CO₂ e SO₂, Chamada N° 51/2013 MCTI/CNPq/CT - Mineral - Apoio ao Desenvolvimento Científico, Tecnológico e de Inovação no Setor Mineral.

As publicações de partes deste trabalho de dissertação em congresso científico e em periódico especializado, são apresentadas a seguir:

➤ **Trabalho apresentado em congresso científico** (ANEXO A)

Novo método de cálculo do teor de SO₂ absorvido em calcário por termogravimetria – trabalho apresentado em poster no VIII Simpósio de Análises Térmicas, realizado em Ponta Grossa/PR, entre 13 e 15 de agosto de 2017.

➤ **Artigo submetido em periódicos científicos especializados** (ANEXO B)

Evaluation of Brazilian Candiota Coal Combustion Steps: Thermal Analysis Deconvolution and Kinetics – Artigo submetido à *Brazilian Journal of Chemical Engineering* em 10 de julho de 2017.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Tipos de carvão, reservas e usos (adaptado de WCI, 2006).	25
Figura 2.2: Etapas da combustão do carvão.	27
Figura 2.3: Principais reações de oxidação da pirita (FeS_2) (adaptado de Földvári, 2011).....	28
Figura 2.4: Evolução da Energia Elétrica Gerada entre 2014 e 2016 na Eletrobrás CGTEE ..	32
Figura 3.1: Classificação das principais tecnologias FGD.	38
Figura 3.2: Esquema típico de um sistema de remoção de SO_2 de gases de combustão usando lavador com calcário (adaptado de Santos, 2007).	40
Figura 3.3: Influência da granulometria do calcário na eficiência de remoção do SO_2 (adaptado de Ma et al, 2000).	42
Figura 3.4: Influência do excesso de ar sobre a emissão de SO_x - NO_x -CO (adaptado de Valk, 1955).....	44
Figura 4.1: Esquema de funcionamento do equipamento “PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Analyzer”	57
Figura 4.2: Exemplo de um pico DSC exotérmico e suas respectivas curvas de primeira e segunda derivadas.....	61
Figura 4.3: Protótipo utilizado para os ensaios de captura de SO_2	62
Figura 5.1: Comparação das curvas TG e DTG dos calcários C-50F e AL-300.....	74
Figura 5.2: Processo de beneficiamento do carvão para sua utilização nos ensaios.	76
Figura 5.3: Distribuição granulométrica do carvão após moído com moinho de discos.....	76
Figura 5.4: Distribuição granulométrica do carvão após moído com moinho de discos e de bolas.....	77
Figura 5.5: Curvas TG e DTG (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min.	78
Figura 5.6: Curva DTG (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).....	79
Figura 5.7: Segunda derivada da curva DTG (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).....	79

Figura 5.8: Curva DTA (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).....	80
Figura 5.9: Segunda derivada da curva DTA (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).....	80
Figura 5.10: Curva DSC (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).....	81
Figura 5.11: Segunda derivada da curva DSC (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).....	81
Figura 5.12: Curvas da Equação de Kissinger aplicada a etapa de volatilização de água livre	85
Figura 5.13: Curvas da Equação de Kissinger aplicada a etapa de combustão de orgânicos leves.....	85
Figura 5.14: Curvas da Equação de Kissinger aplicada a etapa de queima da pirita	86
Figura 5.15: Curvas da Equação de Kissinger aplicada a etapa de combustão de orgânicos pesados	86
Figura 5.16: Curvas TG (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C.min ⁻¹	88
Figura 5.17: Correlações do método OFW obtidas para o carvão na faixa de 5 a 90% de conversão.....	89
Figura 5.18: Correlações do método KAS obtidas para o carvão na faixa de 5 a 90 % de conversão.....	90
Figura 5.19: Correlações do método BLZ obtidas para o carvão na faixa de 5 a 90 % de conversão.....	90
Figura 5.20: Comparativo dos valores de Energia de Ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90 %.....	92
Figura 5.21: Curva TG do produto da absorção - ensaio E1 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	94
Figura 5.22: Curva TG do produto da absorção - ensaio E2 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 7°C/min).....	94
Figura 5.23: Curva TG do produto da absorção - ensaio E3 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 10°C/min).....	95
Figura 5.24: Curva TG do produto da absorção - ensaio E4 (vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	95
Figura 5.25: Curva TG do produto da absorção - ensaio E5 (vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 500°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	96

Figura 5.26: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio A1 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	99
Figura 5.27: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio A2 (vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	100
Figura 5.29: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio A3 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 500°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	100
Figura 5.28: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio A4 (vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 500°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	101
Figura 5.30: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio PC1 (vazão de ar= 4,5 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	101
Figura 5.31: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio PC2 (vazão de ar= 4,5 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	102
Figura 5.32: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio PC3 (vazão de ar= 4,5 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).....	102
Figura 5.33: Diagrama de Pareto para a variável de resposta rendimento.	106
Figura 5.34: Superfície de resposta para a variável rendimento.....	108
Figura 5.35: Curvas de nível para a variável rendimento.....	108
Figura 5.36: Gráfico valores previstos x valores observados para a variável de resposta rendimento.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação Norte-Americana do Carvão Fóssil (ASTM, 1996).....	24
Tabela 2.2: Características Principais da UTE Candiota III (Fase C) (CGTEE, 2016).	32
Tabela 2.3: Influência do teor de enxofre do carvão na emissão de SO ₂ (Ribeiro, 2002).....	34
Tabela 2.4: Padrões nacionais de qualidade do ar –Resolução CONAMA nº 3/1990 (CONAMA, 1990).....	35
Tabela 3.1: Resumo dos trabalhos estudados da literatura sobre as técnicas de dessulfurização de gases de combustão.....	49
Tabela 4.1: Ficha técnica do Calcário AL-300 (Carbomil, 2017).....	55
Tabela 4.2: Ficha técnica do Calcário C-50F (Carbomil, 2017).	55
Tabela 4.3: Condições dos ensaios preliminares com o calcário C-50F.	64
Tabela 4.4: Valores das variáveis para os limites do planejamento experimental.	65
Tabela 4.5: Condições dos ensaios de absorção com o calcário AL-300.....	66
Tabela 5.1: Resultado da análise de fluorescência de raios-X dos calcários C-50F e AL-300.....	75
Tabela 5.2: Resumo das transformações observadas para o carvão por análise térmica em ar.....	82
Tabela 5.3: Resultados obtidos para o carvão por análise térmica em ar em diferentes razões de aquecimento	82
Tabela 5.4: Composição química do carvão mineral utilizado medido pela técnica CNHS.	83
Tabela 5.5: Resultado da análise de fluorescência de raios-X do carvão mineral.....	83
Tabela 5.6: Energias de Ativação obtidas a partir do método de Kissinger.....	87
Tabela 5.7: Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as.....	89
Tabela 5.8: Equações e coeficientes de correlação correspondentes a cada grau de conversão obtidos pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.....	91
Tabela 5.9: Valores de Energias de ativação (em kJ/mol) obtidas para o carvão pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.	91
Tabela 5.10: Comparação entre as energias de ativação obtidas pelo método Kissinger e pelos métodos Isoconversionais.....	93
Tabela 5.11: Resultados da análise térmica do resíduo de absorção em base à sua massa inicial (MB,i).	96

Tabela 5.12: Percentuais em massa dos óxidos residuais nas análises de resíduos e fatores de conversão a 1350 e 1000°C	97
Tabela 5.13: Comparação entre os métodos de cálculo do %SO ₂ captado pelo calcário	97
Tabela 5.14: Erro relativo entre valores de %SO ₂ capturado por massa de calcário original obtidos em cada método e a média dos 4 métodos.....	98
Tabela 5.15: Dados dos ensaios de absorção necessários para o cálculo da eficiência através do método 4.....	99
Tabela 5.16: Percentuais em massa de H ₂ O, CO ₂ e SO ₃ do resíduo da absorção após ensaio em base à massa inicial do calcário original.	103
Tabela 5.17: Percentual de SO ₂ no resíduo de absorção e rendimento calculado pelos métodos 4.1 e 4.2.	104
Tabela 5.18: Dados inseridos no Statistica para matriz de planejamento.	105
Tabela 5.19: Tabela ANOVA para a variável resposta “rendimento”.	105
Tabela 5.20: Estimativa dos Efeitos para a variável de resposta rendimento.	106
Tabela 5.21: Coeficientes de regressão para a variável de resposta rendimento.....	107

LISTA DE SIGLAS

ABCM – Associação Brasileira do Carvão Mineral

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

ASTM. – *American Society for Testing and Materials*

BLZ – Método Blazejowsky

CGTEE – Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CRM – Companhia Riograndense de Mineração

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DTA – análise térmica diferencial

DTG – análise termogravimétrica diferencial

FGD – *Flue Gas Desulphurization*

FRX – fluorescência de raios-X

IEA – *International Energy Agency*

KAS – Método Kissinger-Akahira-Sunose

OFW – Método Osawa Flynn-Wall

ROM – *run-of-mine*

SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente

TG – análise termogravimétrica

UTPM – Usina Termelétrica Presidente Médici

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O uso do carvão como fonte de energia permanece crucial para países desenvolvidos e em desenvolvimento. Com a industrialização e o desenvolvimento urbano, existe uma maior necessidade de energia e o carvão vem confirmando a sua posição como fonte segura e duradoura. As reservas mundiais de carvão, considerando apenas o carvão betuminoso, são suficientes para abastecer o mercado por mais de cem anos, mantendo-se os níveis atuais de consumo do mesmo.

De acordo com dados da *International Energy Agency* (IEA), o carvão é a fonte mais utilizada para geração de energia elétrica no mundo, respondendo por 41% da produção total (ANEEL, 2008). No Brasil, a aplicação de carvão para geração de energia é restrita devido a grande disponibilidade de fontes hídricas e baixa qualidade do carvão nacional, além de restrições de natureza geopolítica e entraves tecnológicos e econômicos. No entanto, devido à crise hídrica recente, houve a reativação de diversas usinas termelétricas para suprir a demanda de energia do país.

Nesse contexto, torna-se necessário ampliar o conhecimento das propriedades térmicas do carvão e das etapas de reação que ocorrem durante seu processo de combustão, o que pode ser melhor e mais detalhadamente estudado por técnicas de análise térmica.

O maior problema da geração de energia elétrica através da queima de combustíveis fósseis, como o carvão, é a produção e emissão de efluentes gasosos ricos em poluentes atmosféricos.

O dióxido de enxofre (SO_2) é um dos contaminantes presentes nos gases de combustão mais nocivos ao meio ambiente. Quando liberado para atmosfera, dá origem ao ácido sulfúrico, responsável pela formação da chuva ácida que provoca a desmineralização dos solos, acidificação das águas subterrâneas, corrosão de materiais, entre outros malefícios.

Dessa forma, muitos países tem regulamentado a emissão atmosférica de SO_2 . Devido as restrições ambientais, que tem ficado cada vez mais rigorosas, é de extrema importância o

desenvolvimento de técnicas de dessulfurização de gases de combustão, capazes de remover o enxofre com elevado rendimento e evitar, assim, impactos ambientais.

Entre as diversas técnicas de dessulfurização de gases de combustão, a absorção por calcário em suspensão aquosa é uma das mais utilizadas, principalmente devido ao baixo custo da matéria-prima e geração de um produto com valor agregado (gesso), mas, sobretudo pela eficiência da remoção de enxofre.

Nesse sentido, a principal motivação deste trabalho é reduzir os impactos ambientais causados pela queima de carvão em termelétricas de geração de energia, através do desenvolvimento de técnica para captura do dióxido de enxofre presente nos gases de combustão através de absorção por calcário em suspensão aquosa.

1.2 Contexto

O Laboratório de Análises Térmicas (LABAT) da EQ/UFRJ realiza pesquisas para o desenvolvimento de processos de tratamento de gases de combustão e avaliação de materiais capazes de absorver CO_2 e SO_2 . Estudos experimentais são realizados e técnicas de análise térmica são aplicadas para avaliação dos resultados. As pesquisas experimentais visam fornecer um quadro amplo e fundamentado para melhoria do processo de combustão do carvão e tratamento dos gases de combustão. Apresenta-se a seguir um resumo dos trabalhos já realizados no LABAT/UFRJ, dentro dessa linha de pesquisa.

Vale (2016) estudou o potencial energético de misturas de carvão brasileiro e cascas de arroz residuárias de uma indústria de beneficiamento de arroz e concluiu que a adição de cascas de arroz ao carvão contribui positivamente para o potencial energético da mistura, devido a diminuição significativa da temperatura inicial de combustão. Sendo assim, o uso de misturas de cascas de arroz e carvão promove não apenas o aumento da eficiência de combustão, como também a mitigação dos danos ambientais.

Pacheco (2016) realizou um estudo sobre a capacidade de absorção do CO_2 por materiais cimentícios. Ele avaliou a influência do tamanho de partícula das amostras de cimento utilizado na captação, influência do tempo de contato do gás a ser capturado com o cimento, além da concentração de CO_2 presente na corrente gasosa e concluiu que nos ensaios sem diluição com ar, menores tamanhos de partículas de cimento hidratado (0,125 a 0,149 mm) e maior tempo de contato promovem a captura de 81% do CO_2 presente na corrente de gás. Já para os ensaios com diluição, a presença de ar diminui a solubilização de CO_2 , reduzindo a captação deste por massa de cimento hidratado.

Barboza (2016) desenvolveu um protótipo para avaliação do processo de captura de gases de combustão de carvão por calcário marinho em escala laboratorial. Avaliou a influência do tamanho de partícula e do tempo de contato dos gases com o calcário em uma suspensão aquosa deste e concluiu que o tamanho de partícula afeta de forma direta o processo de captura, enquanto o tempo de contato do gás com o meio líquido não aumenta o rendimento, nas condições operacionais utilizadas.

Em continuação ao seu trabalho, Barboza (2017) estudou as influências da concentração de carbonato de cálcio em suspensão e da altura da coluna d'água utilizada para modificação de condições solubilização de SO_2 durante os experimentos de absorção. Concluiu que a maior coluna d'água nos ensaios permite um maior tempo de contato dos gases de combustão com o carbonato de cálcio, o que aumenta o rendimento de absorção.

1.3 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é contribuir para um maior conhecimento das etapas de transformação de combustão do carvão de Candiota aplicando as técnicas de análise térmica, melhorando as condições de operação da combustão, e avaliar a captura de SO_2 proveniente dos gases de combustão com calcário comercial em suspensão aquosa, desenvolvendo assim uma tecnologia inovadora capaz de diminuir os impactos ambientais causados pela queima de carvão.

Os objetivos específicos compreendem:

- Investigar a cinética da combustão do carvão através de técnicas de termo-análise;
- Desenvolver um protótipo para avaliar a captura de SO_2 em escala laboratorial;
- Mostrar e aplicar diferentes métodos desenvolvidos nesse trabalho e pelo grupo de pesquisa para o cálculo do teor de SO_2 absorvido pelo calcário em suspensão aquosa, a partir de dados de análise térmica após uso;
- Avaliar a influência da vazão de ar e da temperatura utilizada para queima do carvão na capacidade de absorção do SO_2 pelo calcário;
- Realizar a análise estatística dos resultados para determinar qual das variáveis estudadas exerce maior influência no desempenho do processo e gerar um modelo capaz de descrever o fenômeno da absorção de SO_2 pelo calcário, utilizando o mínimo possível de experimentos.

1.4 Estrutura do Texto

No **Capítulo 1**, é realizada uma introdução ao tema, com a exposição das principais questões envolvidas e os objetivos deste trabalho.

O **Capítulo 2** aborda uma visão geral do carvão mineral e do dióxido de enxofre. Os seguintes aspectos são analisados: combustão do carvão e sua cinética; reservas, produção e consumo no Brasil; geração de energia elétrica a partir de carvão; emissões de SO₂ do processo de combustão; padrão de qualidade do ar e impactos ambientais relevantes.

O **Capítulo 3** apresenta uma breve revisão bibliográfica das principais tecnologias existentes envolvendo a dessulfurização dos gases de combustão, com foco maior na técnica de lavagem úmida com calcário, apresentando a descrição deste processo, os mecanismos de absorção do SO₂ e as principais variáveis que influenciam no processo, assim como os trabalhos prévios desenvolvidos abordando diferentes técnicas de remoção de SO₂.

O **Capítulo 4** tem como objetivo apresentar os materiais utilizados neste trabalho, explicar a metodologia experimental utilizada na execução dos experimentos e os métodos analíticos utilizados para avaliação da cinética da combustão do carvão e para estimativa da eficiência de absorção do SO₂.

No **Capítulo 5** são apresentados os resultados da caracterização da matéria-prima, o estudo cinético da queima do carvão e a avaliação dos ensaios de absorção, sendo feita uma discussão dos principais pontos.

O **Capítulo 6** diz respeito às conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2 CARVÃO MINERAL E DIÓXIDO DE ENXOFRE

2.1 Carvão Mineral

2.1.1 Definição e Classificação

O carvão mineral é um combustível fóssil natural extraído da terra através do processo de mineração. É encontrado em grandes profundidades ou perto da superfície e possui aparência preta ou marrom, lisa, macia e quebradiça. 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) (ABCM, 2016).

O carvão é composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outras substâncias rochosas (como arenito, siltito, folhelhos e diamictitos) e minerais, como a pirita (ANEEL, 2008). Por não apresentar uma composição uniforme o carvão não pode ser representado por uma fórmula química (XAVIER, 2004).

Tanto o carvão vegetal quanto o mineral podem ser usados na indústria (principalmente siderúrgica) e na produção de energia elétrica. No entanto, enquanto o primeiro é pouco utilizado – exceto no Brasil, maior produtor mundial – o consumo do segundo está bastante aquecido. Este movimento tem a ver não só com a disponibilidade de reservas, mas com a qualidade do carvão, medida pela capacidade de produção de calor em sua queima – ou poder calorífico, expresso em kcal/kg (quilocalorias geradas por quilo de combustível queimado). Este poder calorífico, por sua vez, é favorecido pela incidência de carbono e prejudicado pela quantidade de impurezas argilominerais (elementos rochosos e minerais) (ANEEL, 2008).

A Tabela 2.1 exhibe a classificação do carvão segundo a *American Society for Testing and Materials* – ASTM. A ASTM classifica os carvões pelo *Rank*, onde são avaliadas algumas propriedades como o poder calorífico, material volátil e carbono fixo. A partir desta

classificação o carvão é dividido em quatro classes: linhito e sub-betuminoso (baixa qualidade) e betuminoso e antracito (alta qualidade). Estas classes ainda são divididas em alguns grupos, de acordo com propriedades do carvão.

Tabela 2.1: Classificação Norte-Americana do Carvão Fóssil (ASTM, 1996).

Classe	Grupo	Carbono Fixo (%)		Matéria Volátil (%)		Poder Calorífico (Btu/lb)	
		≥	<	>	≤	≥	<
I - Antracito	Meta antracito	98	-	-	2	-	-
	Antracito	92	98	2	8	-	-
	Semi-Antracito	86	92	8	14	-	-
II - Betuminoso	Carvão Betuminoso Baixo Volátil	78	86	14	22	-	-
	Carvão Betuminoso Médio Volátil	69	78	22	31	-	-
	Carvão Betuminoso Alto Volátil A	-	69	31	-	14.000	-
	Carvão Betuminoso Alto Volátil B	-	-	-	-	13.000	14.000
	Carvão Betuminoso Alto Volátil C	-	-	-	-	11.500	13.000
III - Sub-Betuminoso	Carvão Sub-Betuminoso A	-	-	-	-	10.500	11.500
	Carvão Sub-Betuminoso B	-	-	-	-	9.500	10.000
	Carvão Sub-Betuminoso C	-	-	-	-	8.300	9.500
IV - Linhito	Linhito A	-	-	-	-	6.300	8.300
	Linhito B	-	-	-	-	-	6.300

A eficiência de combustão depende do tipo e do estágio dos compostos orgânicos presentes no minério. Podem ser observados quatro estágios, nos quais o teor de carbono varia em função do tempo dedicado ao processo de fossilização. O primeiro estágio corresponde à turfa, que ocorre devido à decomposição e putrefação de vegetais em ambientes de várzeas ou pântanos (conteúdo carbonáceo na ordem de 45%). O segundo estágio corresponde ao linhito e contém de 60 a 75% de orgânicos. Os tipos sub-betuminoso e betuminoso (ou hulha) referem-se ao terceiro estágio e se diferenciam pelo teor de oxigênio: 12 a 21% (sub-

betuminoso) e 5 a 20% (betuminoso), e apresentam alto teor de carbono (75 a 85%). O último estágio corresponde ao antracito, que contém mais de 90% de orgânicos.

Como mostra a Figura 2.1 a seguir, 53% das reservas mundiais de carvão mineral são compostas por carvão com alto teor de carbono (hulha) e 47% com baixo teor de carbono. A produção e o consumo mundial concentram-se nas categorias intermediárias: os 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).

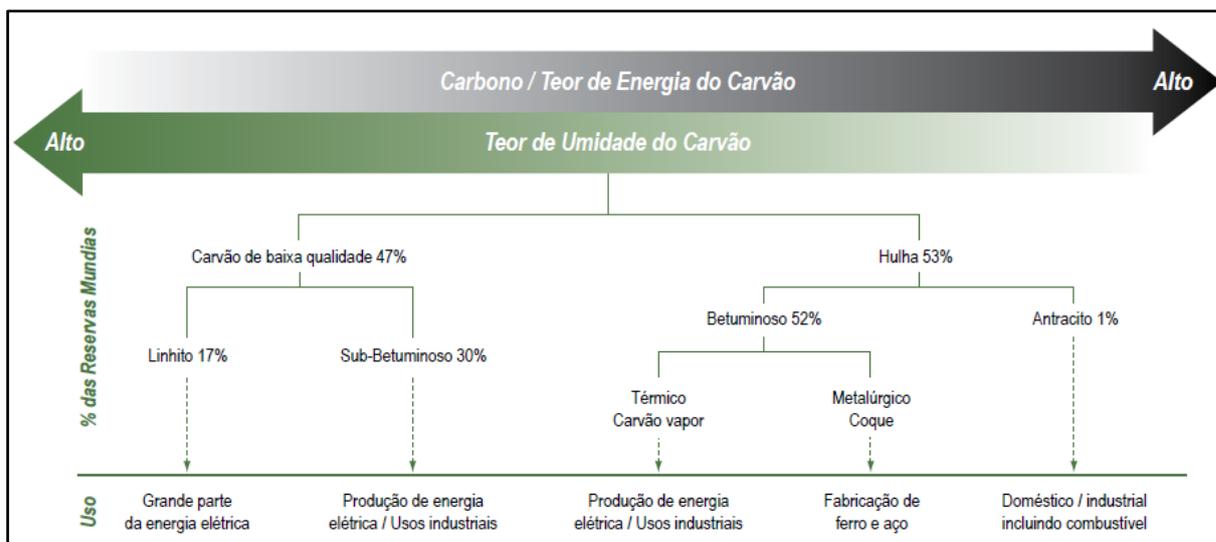


Figura 2.1: Tipos de carvão, reservas e usos (adaptado de WCI, 2006).

2.1.2 Combustão do Carvão

No Brasil, a maioria das termelétricas a carvão utiliza o sistema de combustão pulverizada (*Pulverized Coal* - PC) para a geração de energia. Neste sistema o carvão é moído na forma de um pó (diâmetro da partícula $< 7 \mu\text{m}$) e juntamente com um fluxo de ar é queimado para fazer o aquecimento de uma caldeira que produzirá vapor em alta pressão (LICKS, 2008).

Este vapor acionará uma turbina que está acoplada a um gerador que transformará a energia mecânica em energia elétrica. O vapor de pressão baixa que sai da turbina de vapor é condensado e bombeado novamente à caldeira. O funcionamento do ciclo de energia do fluido (vapor) para a conversão da energia térmica do combustível à energia elétrica útil segue o chamado ciclo de Rankine (XAVIER, 2004).

Segundo Bews et al. (2001), a combustão do carvão depende de vários parâmetros, como: temperatura dos gases e vapores reagentes, umidade, teor de voláteis, geometria da

câmara de combustão, estrutura heterogênea do carvão, tamanho e porosidade da partícula e a velocidade relativa gás-sólido.

Todos os combustíveis sólidos, em geral, ao entrarem em um região de combustão, passam pelas etapas de aquecimento, secagem, pirólise e combustão, sendo que a relevância de cada uma delas varia de acordo com o combustível sólido considerado.

Uma partícula ao ser colocada em uma região de combustão inicialmente troca calor por convecção e radiação com os gases quentes e sofre aquecimento. Se esta partícula estiver dentro de uma câmara de combustão ela também troca calor por radiação com as paredes desta câmara. Quando a temperatura do sólido aumenta, a pressão de vapor da água livre no mesmo aumenta e, enquanto essa pressão for maior que pressão parcial de vapor d'água de saturação no ambiente gasoso externo, ocorrerá a secagem do sólido.

Um sólido orgânico seco, ao sofrer aquecimento contínuo, começa a sofrer liberação de seus compostos voláteis e com maiores temperaturas; seus componentes mais fixos podem sofrer decomposição térmica, conhecida como pirólise, em que se formam compostos gasosos de baixa massa molar com formação de produtos sólidos residuais carbonosos de maior massa molar. Os produtos liberados durante a pirólise normalmente dificultam a entrada de gases comburentes como o oxigênio, no interior da partícula. Desta forma, a combustão do resíduo carbonoso, resultante da pirólise da partícula, em geral somente tem início após completada a etapa de pirólise. Os produtos carbonosos residuais de pirólise, por conterem produtos combustíveis, queimam mais facilmente do lado externo da partícula, auxiliando no seu aquecimento.

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 para o interior dos resíduos sólidos. 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.

No modelo de núcleo exposto quase não se observa a formação de uma camada de cinza significativa sobre a partícula, como no caso de carvões onde o teor de cinzas é muito baixo.

A reação do carbono com oxigênio, em condições normalmente encontradas em queimadores de sólidos, é muito rápida, ocorrendo praticamente na superfície da partícula de carvão. O oxigênio praticamente não penetra no interior da partícula, sendo totalmente consumido na superfície e levando a uma diminuição da espessura da camada de carvão ao longo da combustão. No caso do modelo de núcleo não reagido a combustão do material carbonoso da partícula é acompanhada por um aumento de espessura da camada de cinza. (RIBEIRO, 2002)

A Figura 2.2 apresenta as principais etapas que ocorrem durante a queima do carvão ao longo do tempo.

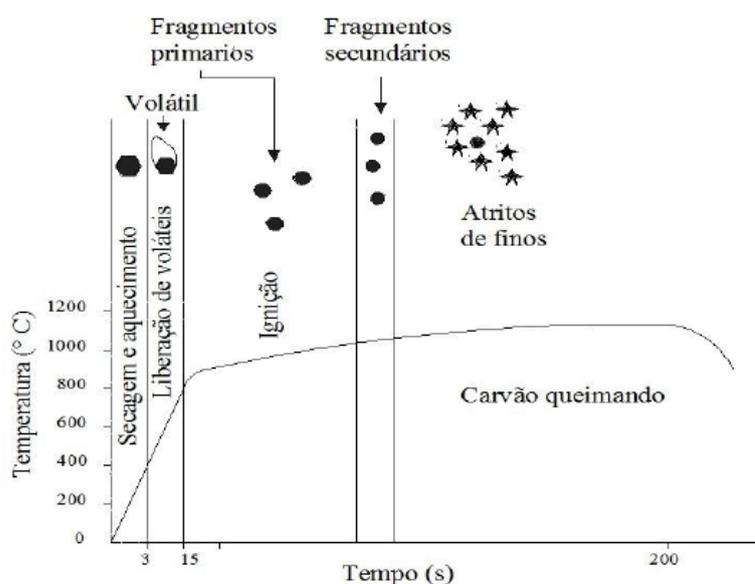


Figura 2.2: Etapas da combustão do carvão.

O mecanismo de queima do carvão, assim como os produtos gerados, é tema de pesquisa de grande relevância. Sabe-se que o mineral que contém enxofre em maior quantidade no carvão é a pirita (FeS_2). De acordo com Nascimento et al. (2002), no Brasil, a pirita está presente em quase 60% dos resíduos sólidos obtidos em cada tonelada de carvão removida. Sendo assim, torna-se importante o conhecimento das reações químicas que ocorrem durante a queima da pirita.

Dados na literatura relacionados as faixas de temperatura de oxidação de sulfetos em ar são largamente inconsistentes. Isso ocorre pois dependendo do processo de oxidação (quantidade de enxofre, concentração de oxigênio, tamanho de partículas, taxa de

aquecimento, etc), a reação pode ser diferente e muito complexa (FÖLDVÁRI, 2011). A Figura 2.3 apresenta os principais modos de oxidação da pirita.

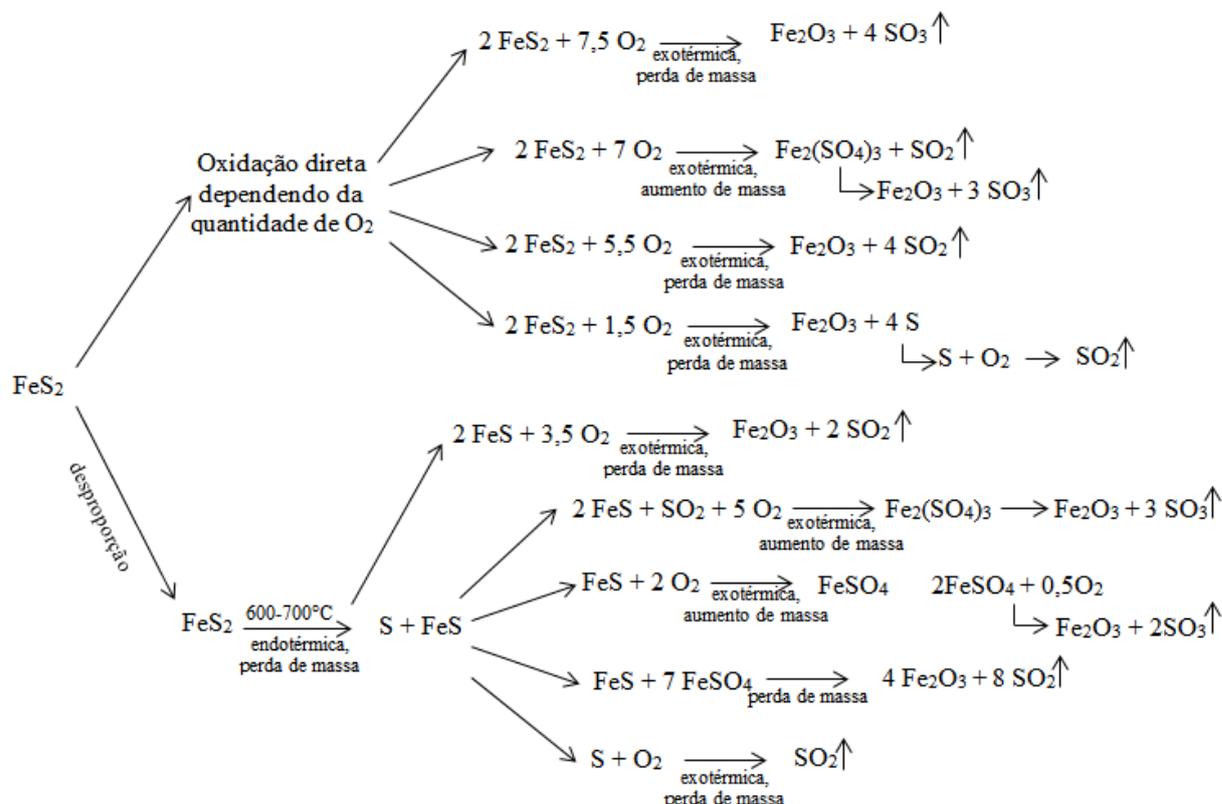
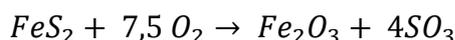


Figura 2.3: Principais reações de oxidação da pirita (FeS_2) (adaptado de Földvári, 2011).

Segundo Földvári (2011), quando a reação é executada em oxigênio ou a amostra tem apenas um baixo conteúdo de pirita, a reação de oxidação é simples e completa, conforme apresentada abaixo:



Na análise da decomposição térmica de uma amostra de carvão da Hungria contendo pirita, a reação ocorreu entre 400 e 500°C, havendo uma perda de massa de 1,4%, correspondente a liberação do SO_3 . O conteúdo de pirita da amostra baseado na perda de massa foi calculado em 4%.

➤ Cinética da Combustão do carvão

O conhecimento da temperatura de ignição bem como da cinética química nos processos de combustão são características importantes em diferentes situações práticas relacionadas ao uso tecnológico de combustíveis.

Existem vários métodos para calcular os parâmetros cinéticos de um processo, considerando modelos cinéticos não isotérmicos, como os de Kissinger-Akahira-Sunose

(AKAHIRA e SUNOSE, 1971), Blazejowsky (BLAZEJOWSKY, 1981), Osawa Flynn-Wall (KOGA, 2013) e outros. Esses métodos são baseados na correlação dos dados de análise térmica obtidos em diferentes taxas de aquecimento constante, permitindo a determinação dos parâmetros cinéticos independentemente dos mecanismos de reação.

Existem vários estudos na literatura que se concentram na determinação dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação e o fator exponencial das reações de combustão de combustíveis fósseis (MORTARI et al., 2010).

O método Kissinger foi um dos primeiros métodos de análise cinética. Inicialmente, foi aplicado a reações de decomposição inorgânica e é válido para qualquer ordem de reação. Os métodos isoconversionais utilizam dados obtidos por análises termogravimétricas realizadas de forma não isotérmica e com proporções de aquecimento constantes, para avaliar, a partir das respectivas energias de ativação estimadas em diferentes graus de conversão, se o mecanismo de transformação está mudando ao longo da reação.

Kok (2012) investigou as características de combustão de duas diferentes amostras de carvão usando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria e termogravimetria derivada (TG-DTG) a diferentes taxas de aquecimento. As curvas DSC e TG-DTG revelaram duas regiões de reação principais a cada taxa de aquecimento estudada. Foram determinadas regiões de reação, temperaturas de pico e queima, perda de peso e calor de reações das amostras. Os parâmetros cinéticos das amostras de carvão também foram determinados por diferentes métodos e observou-se que os valores de energia de ativação das amostras de carvão estavam na faixa de 27-76 kJ/mol para diferentes regiões de reação estudadas.

Deng et al. (2014) determinaram através de método isoconversional que a energia de ativação do carvão Jurássico do norte da China varia na faixa de 80-105 kJ/mol, abaixo das amostras de carvão permo-carbonífero, mostrando que a energia de ignição para combustão espontânea foi menor. Wang et al. (2014) estudaram o comportamento cinético de diferentes amostras de carvão e encontraram energias de ativação na faixa de 93-119 kJ/mol, onde o carvão betuminoso apresentou menor energia de ativação comparado com o carvão antracito. Mortari et al. (2010) estudaram a temperatura de ignição e a cinética de carvão betuminoso de Santa Catarina-BR. Eles encontraram energias de ativação de 183 kJ/mol para o primeiro estágio de combustão e 101 kJ/mol para o segundo estágio.

Ruback et al. (1984) apresentaram um método para avaliar os parâmetros cinéticos intrínsecos da combustão do carvão. O método baseia-se na teoria da difusão e nas reações

químicas em partículas porosas. A ativação intrínseca e as energias avaliadas para carvão betuminoso e carvão encontrados estavam na faixa de 137-204 kJ/mol.

Liu et al. (2015) avaliaram a cinética de co-combustão de duas espécies de biomassa herbácea com carvão betuminoso utilizando um método termogravimétrico não isotérmico. Os parâmetros cinéticos e os mecanismos de reação de combustão foram testados pela combinação do método isoconversional Ozawa-Flynn-Wall e do método Coats-Redfern, para conhecer as características cinéticas responsáveis pela combustão das amostras. Houve uma diferença significativa entre a cinética da combustão do carvão betuminoso e da biomassa. Eles encontraram energias de ativação na faixa de 44-127 kJ/mol para o carvão betuminoso.

2.1.3 Reservas, Produção e Consumo no Brasil

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) as reservas brasileiras de carvão mineral são compostas pelo carvão dos tipos linhito e sub-betuminoso. As maiores jazidas situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, enquanto as menores ficam no Paraná e São Paulo. As reservas brasileiras ocupam o 10º lugar no *ranking* mundial, mas totalizam 7 bilhões de toneladas, correspondendo a menos de 1,0% das reservas totais (ANEEL, 2008). A Associação Brasileira do Carvão Mineral (ABCM) calcula que as reservas conhecidas poderiam gerar hoje 17 mil megawatts.

Do volume de reservas, o Rio Grande do Sul responde por 89,25%; Santa Catarina, 10,41%; Paraná, 0,32% e São Paulo, 0,02%. Somente a Jazida de Candiota (RS) possui 38,0% de todo o carvão nacional (ANEEL, 2008).

A jazida de Candiota, localizada na região da Campanha, é a maior do país, com cerca de 38,0% dos recursos totais conhecidos. A área corresponde a cerca de 2 mil quilômetros quadrados e possui 23 camadas. A camada mais importante corresponde a de Candiota que é bipartida em dois bancos, Candiota Banco Superior – CBS e Candiota Banco Inferior – CBI (SÜFFERT, 1997); possui 4,5m e atualmente é a única camada em lavra. No entanto, o carvão da jazida de Candiota apresenta altos teores de cinzas (cerca de 50,0%) e a matéria orgânica está misturada com o material mineral presente no carvão (SILVA e KALKREUTH, 2005), o que aumenta a emissão de poluentes, tanto na extração, quanto na queima. A Companhia Riograndense de Mineração (CRM) vem trabalhando nessa região, objetivando em especial a produção de carvão termelétrico.

O carvão bruto, obtido diretamente de uma mina, é denominado de minério *run-of-mine* (ROM). O beneficiamento do carvão refere-se ao tratamento dado ao carvão ROM, logo

após sua extração, com objetivo de assegurar a qualidade do mesmo e aumentar sua potencialidade para uso. O tratamento depende das propriedades do carvão e de seu uso pretendido, podendo exigir uma simples lavagem/moagem ou necessitar de processos mais complexos de tratamento.

Segundo a ABCM, a produção de carvão ROM em 2015 foi de 13,1 milhões de toneladas, sendo 6,2 milhões de produção vendável. Desse total, 3,5 milhões de toneladas, ou seja, aproximadamente 45,0% foram da CRM. Em relação as vendas de carvão mineral, pode-se destacar que se manteve relativamente estável entre 2010 e 2015, sendo 82,7% da venda destinada ao setor elétrico no ano de 2015, enquanto o restante foi utilizado em outros setores, como petroquímico, papel e celulose, alimentos e indústria (ABCM, 2016).

2.1.4 Geração de Energia Elétrica a partir do Carvão no Brasil

O carvão responde pela maior parte da produção da eletricidade em vários países. No Brasil, o minério representa, no entanto, pouco mais de 1,5% da matriz da energia elétrica. Em 2007, ano em que 435,68 TWh foram produzidos no país, o carvão foi responsável pela geração de 7,9 TWh, a partir da operação de usinas termelétricas que estão localizadas na região Sul, nas proximidades das áreas de mineração (ANEEL, 2008).

Essa aplicação restrita é resultante de fatores como a vocação brasileira para utilização de fontes hídricas na produção de energia elétrica e a baixa qualidade da maior parte do carvão nacional, o que impede o seu transporte por grandes distâncias e afeta o grau de rendimento da usina termelétrica – uma vez que a quantidade de energia produzida é inferior àquela obtida com carvões de alto poder calorífico. Além disso, também há restrições de natureza geopolítica (dependência de importações, por exemplo) e entraves tecnológicos e econômicos que refletem no custo da geração da eletricidade (ANEEL, 2008).

A Usina Termelétrica Presidente Médici - UTPM - Candiota II, do tipo térmica a vapor, está localizada no município de Candiota/RS, distante 400 km de Porto Alegre e apresenta maior produção de energia elétrica a partir do carvão mineral no Brasil. Sua construção aconteceu em duas etapas. A Fase A da Usina, com duas unidades de 63 MW cada, foi inaugurada em 1974, quando foi integrada no Sistema Interligado Brasileiro. Seu combustível primário é o carvão mineral. No final de 1986 entrou em operação a Fase B, com duas unidades de 160 MW cada, totalizando 446 MW instalados (CGTEE, 2016).

Em janeiro de 2011 entrou em operação comercial a Usina de Candiota III (Fase C). Com 350 MW instalados, tornou a capacidade do Complexo Termelétrico de Candiota para

796 MW instalados (CGTEE, 2016). Todo o carvão utilizado na UTPM – Candiota II vem da Jazida de Candiota, uma mina pertencente à CRM. A Tabela 2.2 apresenta as principais características da UTE Candiota III.

Tabela 2.2: Características Principais da UTE Candiota III (Fase C) (CGTEE, 2016).

Característica	Dado
Potência Instalada	350 MW
Localização	Candiota/RS
Valor do Investimento	R\$ 1,5 bilhão
Energia Comercializada	292 MW (em média)
Combustível Principal	Carvão mineral da jazida Candiota
Conexão ao Sistema Transmissão	Subestação Presidente Médici (CEEE), em 230 kV

A Figura 2.4 mostra a evolução da energia elétrica gerada pelo sistema energético da Eletrobras CGTEE, entre os anos de 2014 e 2016. O sistema energético da Eletrobrás tem como seu principal parque gerador o Complexo Termelétrico de Candiota, composto pela UTE Presidente Médici (Fases A e B) e UTE Candiota III, conectado ao Sistema Interligado Nacional (CGTEE, 2016).

A geração total de energia elétrica na Eletrobras CGTEE no ano de 2016 foi de 2.280 GWh. Este número representa um aumento de 3,11% na produção total, comparando-se com o ano de 2015. A geração no ano da UTE Presidente Médici foi de 808 GWh (19,88% a mais do que a produção em 2015); e a Fase C, que totalizou 1.472 GWh (-4,25% em relação ao ano anterior) (CGTEE, 2016).

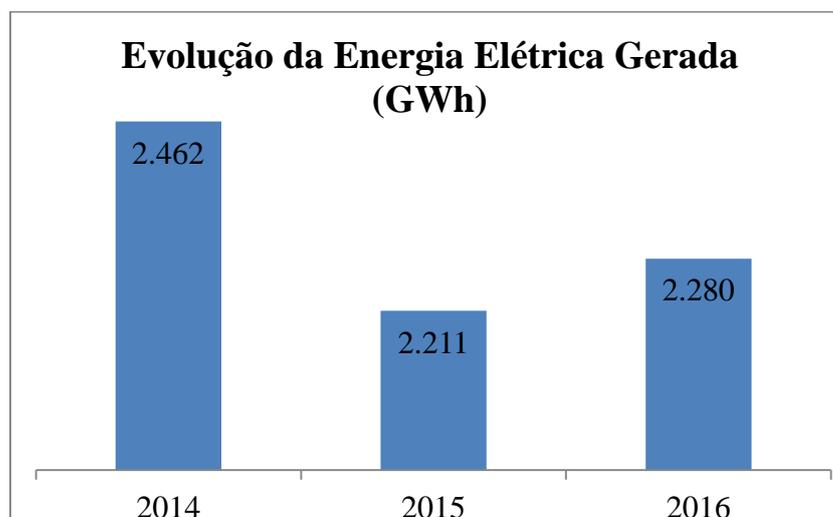


Figura 2.4: Evolução da Energia Elétrica Gerada entre 2014 e 2016 na Eletrobrás CGTEE (CGTEE, 2016).

2.2 Dióxido de Enxofre

2.2.1 Definição

Dióxido de Enxofre (SO_2) é um gás tóxico e incolor, pode ser emitido por fontes naturais ou por fontes antropogênicas e pode reagir com outros compostos na atmosfera, formando material particulado de diâmetro reduzido (MMA, 2017).

As fontes naturais, como vulcões, contribuem para o aumento das concentrações de SO_2 no ambiente, porém na maior parte das áreas urbanas as atividades humanas são as principais fontes emissoras. A emissão antropogênica é causada pela queima de combustíveis fósseis que contenham enxofre em sua composição. As atividades de geração de energia, uso veicular e aquecimento doméstico são as que apresentam emissões mais significativas.

2.2.2 Emissões de SO_2 do Processo de Combustão

A maior fonte não-natural de dióxido de enxofre é a queima de combustíveis fósseis em processos industriais. Durante a combustão, praticamente todo o enxofre contido no combustível se oxida para SO_2 . A concentração resultante do gás nos produtos de combustão é uma função da porcentagem de enxofre contida no combustível e da razão ar/combustível. As quantidades de enxofre contidas nos combustíveis fósseis mais comuns são: carvão 0,1% a 6,0%, óleo residual 0,75% a 3,0%, gasolina cerca de 0,04% e diesel cerca de 0,22% (KOHL e NIELSEN, 1997).

Basicamente, 61,0% do SO_2 lançado para a atmosfera por fontes não-naturais são provenientes da queima de carvão, 25,0% da queima de óleo, 10,0% da fusão de minério de sulfeto de cobre e 1,5% da fusão de sulfeto zinco e chumbo (KOHL e NIELSEN, 1997).

É possível estimar a concentração de SO_2 no gás de combustão, sabendo a composição do carvão e a proporção entre ar e carvão utilizada. Em seu trabalho sobre a dessulfurização do gás de combustão do carvão de Candiota em leito fluidizado, Bragança (1996) desenvolveu planilhas utilizando a ferramenta Microsoft Excel 5.0 com o objetivo de calcular as variáveis utilizadas nos procedimentos práticos – ar teórico necessário à combustão, excesso de ar, velocidade superficial do ar – e prever a composição do gás de combustão liberado a atmosfera. Para o carvão utilizado, que tinha 1,05% de enxofre (base seca), ele calculou uma concentração teórica de 0,0441% de SO_2 no gás de combustão (base seca).

Segundo Castellán et al. (2003), para um teor de enxofre de 1,6% em base seca no carvão utilizado na UTPM, proveniente da jazida de Candiota, ocorre uma emissão base de 7.000 mg SO₂/Nm³ no gás de combustão, referido a 6% de oxigênio.

Ribeiro (2002) avaliou a influência do teor de enxofre dos carvões na emissão de dióxido de enxofre (SO₂), realizando testes experimentais. Seus resultados encontram-se na Tabela 2.3. Pode-se observar que a emissão de dióxido de enxofre aumenta com o aumento do teor de enxofre presente no carvão, conforme esperado. Logo, a emissão desse poluente pode ser reduzida somente pelo controle do tipo de carvão. Isso demonstra a importância do combustível utilizado nos problemas ambientais provenientes da combustão, os quais podem ser minimizados pela utilização, por exemplo, de carvões de melhor qualidade.

Tabela 2.3: Influência do teor de enxofre do carvão na emissão de SO₂ (Ribeiro, 2002).

S_{Carvão} (%)	SO₂ (mg/L)
1,368	1713
1,398	1732
1,408	1757
1,44	1774
1,669	1951
1,836	2301
1,996	2316
2,113	2372
2,211	2472

Existem diferentes tecnologias para limitar as emissões de SO₂, como o emprego de combustíveis com baixo conteúdo em enxofre, a dessulfurização do combustível e a dessulfurização dos gases de combustão, *FGD (Flue Gas Desulphurization)* (SANTOS, 2007).

2.2.3 Padrão de Qualidade do Ar e Controle das Emissões

Os padrões de qualidade do ar determinam os níveis legais de concentração máximas permitidas de emissões de poluentes aéreos. Estes limites foram estabelecidos com o objetivo de proteger a população e criar metas para nortear os planos regionais de controle da poluição do ar.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. É responsabilidade do CONAMA estabelecer normas e critérios para o licenciamento de atividades efetiva ou potencialmente poluidoras.

Em 1989, o CONAMA desenvolveu a Resolução nº5/1989, que dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar (PRONAR). A Resolução nº 05 (15/06/89) foi substituída em 1990 por uma nova resolução (003/1990), atualmente em vigor, que estabelece padrões primários e secundários de qualidade do ar (SANTOS, 2007). Os padrões primários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, enquanto os padrões secundários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. A Tabela 2.4 apresenta os padrões primários e secundários de qualidade do ar segundo a resolução nº 3/1990 do CONAMA.

Tabela 2.4: Padrões nacionais de qualidade do ar –Resolução CONAMA nº 3/1990 (CONAMA, 1990)

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Método de Medição
Partículas totais em suspensão	24 horas* MGA	240	150	Amostrador de grandes volumes
		80	60	
Fumaça	24 horas* MAA	150	100	Refletância
		60	40	
Partículas Inaláveis	24 horas* MAA	150	150	Separação inercial/ filtração
		50	50	
Dióxido de enxofre	24 horas* MAA	365	100	Pararosanilina
		80	40	
Monóxido de carbono	1 hora*	40.000	40.000	Infravermelho não dispersivo
	8 horas*	10.000	10.000	
Ozônio	1 hora*	160	160	Quimiluminescência
Dióxido de nitrogênio	1 hora MAA	320	190	Quimiluminescência
		100	100	

*Não deve ser excedido mais de uma vez ao ano.

MGA – média geométrica anual

MAA – média aritmética anual

2.2.4 Impactos Ambientais Relevantes

Quando o carvão é queimado, o enxofre forma uma série de óxidos (SO , SO_2 , S_2O_3 , SO_3 , S_2O_7 , SO_4), mas apenas o dióxido (SO_2), o trióxido de enxofre (SO_3) e o íon sulfato têm importância como poluentes. Estudos realizados em termoelétrica a carvão mostram que de 92,0 a 94,0% do enxofre emitido pela chaminé aparece na forma de SO_2 , menos do que 1,0% na forma de SO_3 e até 3,0% na forma de SO_4 (sulfatos) (EPSTEIN, 1990).

O dióxido de enxofre é um gás incolor que, em contato com a água forma o ácido sulfuroso (H_2SO_3). No ar limpo, o SO_2 se oxida lentamente para SO_3 . Esta oxidação é mais

rápida na presença de aerossóis aquosos na atmosfera. Íons de metais pesados em solução catalisam a reação, que cessa quando o aerossol torna-se ácido. A amônia presente na atmosfera neutraliza o ácido, formando bissulfito que rapidamente se oxida para sulfato. Se a quantidade de amônia na atmosfera for suficiente, teremos a total neutralização do ácido, caso contrário haverá um resíduo ácido que aparecerá na próxima chuva (EPSTEIN, 1990).

As chuvas ácidas afetam a visibilidade e a saúde humana, podendo provocar danos sérios aos pulmões, câncer ou até mesmo morte prematura. No meio ambiente provoca alteração do pH da água de lagos, rios e solos afetando a biota, além de acelerar o efeito corrosivo de prédios, esculturas, ou até mesmo pontes e viadutos (EPA, 2016).

Os principais geradores de emissões de SO_2 são as termelétricas. Estima-se que nos Estados Unidos 70,0% da emissão anual de SO_2 são originadas da queima de combustíveis fósseis, com o foco na produção de energia elétrica. No Brasil, devido as recentes crises do setor de geração de energia, muitas termelétricas a carvão foram religadas, sendo que muitas ainda atuam sem um tratamento específico dos gases de exaustão antes de serem liberados para a atmosfera (EPA, 2016).

CAPÍTULO 3

3 CAPTURA DE SO₂ DE GASES DE COMBUSTÃO DE CARVÃO

Entre as diversas medidas existentes para limitar as emissões de SO₂, a dessulfurização dos gases de combustão, em inglês “*Flue Gas Desulphurization*”, é uma das mais utilizadas.

O termo “*Flue Gas Desulphurisation*” (FGD) tem tradicionalmente se referido a lavadores que removem as emissões de SO₂ de grandes caldeiras de energia elétrica. Os sistemas FGD surgiram no campo industrial das usinas movidas a carvão e em processos industriais no início de 1970 nos Estados Unidos e no Japão, e expandiram-se rapidamente na década de 1980 na Europa (CÓRDOBA, 2015).

Este capítulo tem o objetivo de apresentar as principais tecnologias utilizadas para remoção de enxofre dos gases de combustão e fazer uma breve revisão dos trabalhos existentes na literatura que abordam captura de SO₂ usando calcário.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 2000) as tecnologias FGD comercialmente disponíveis podem ser classificadas como sistemas não-regeneráveis ou sistemas regeneráveis, dependendo de como o sorvente é tratado depois de ter absorvido o SO₂. Nas tecnologias não-regeneráveis, o SO₂ é permanentemente “confinado” pelo sorvente, formando um subproduto que pode ser descartado ou utilizado industrialmente (como gesso, por exemplo). Nas tecnologias regeneráveis o SO₂ é liberado do absorvente durante a etapa de regeneração e pode ser ainda processado para produzir ácido sulfúrico, enxofre elementar, ou dióxido de enxofre líquido.

Ambos processos (regeneráveis ou não-regeneráveis) podem ainda ser classificados como molhados ou à seco, dependendo se o gás de combustão que deixa o absorvedor está saturado com umidade ou não.

Alguns autores classificam os processos FGD em quatro principais categorias: lavadores, purificadores a seco, injeção de sorvente e processos regeneráveis e cada categoria é dividida em outras subcategorias dependendo das reações químicas específicas e das condições do processo.

A Figura 3.1 mostra as principais tecnologias de dessulfurização de gases de combustão existentes, com base na classificação na Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.



Figura 3.1: Classificação das principais tecnologias FGD.

Os lavadores úmidos com calcário/cal são os mais utilizados, principalmente devido ao baixo custo (calcário), geração de um produto com valor agregado (gesso), mas, sobretudo pela eficiência da remoção de enxofre, em torno de 99%. Possui custos de investimento mais altos, comparados com os outros sistemas. Em um lavador úmido, o gás de combustão isento de partículas (cinzas) entra em contato com a solução aquosa contendo o absorvente. O mecanismo é uma reação ácido-base que na prática industrial está seguida por uma oxidação natural ou forçada do enxofre, de S⁴⁺ a S⁶⁺ (SANTOS, 2007).

Castellán et al. (2003) fizeram uma avaliação técnica e econômica das tecnologias de dessulfurização de maior potencial de aplicação na Usina de Candiota II (RS), com o propósito de avaliar o impacto da dessulfurização nos custos de geração de energia elétrica na termoeletricidade movida a carvão. Concluíram que a utilização da tecnologia de lavadores do gás com calcário é a opção mais atrativa. Segundo os autores, esta alternativa apresentou um custo de abatimento de 278,00 US\$/t de SO₂ removido (equivalendo a 8,00 US\$/MWh) para

uma capacidade instalada de 400 MW e a usina trabalhando com um fator de capacidade de 50%. Estes custos baixaram para 175,00 US\$/t de SO₂ removido (equivalendo a 4,50 US\$/MWh) quando reduziu-se para 200 MW a capacidade da planta de dessulfurização.

3.1 Descrição do Processo

A Figura 3.2 apresenta um esquema típico de um processo de dessulfurização de gases de combustão, utilizando lavador com calcário.

Inicialmente, o gás de combustão que sai da caldeira passa por um sistema de controle de partículas, que pode ser um precipitador eletrostático ou um filtro comercial. Esse sistema funciona como um pré-tratamento dos gases, cujo objetivo é a remoção dos particulados (cinzas). A seguir, os gases pré-tratados passam por um trocador de calor e entram no absorvedor.

As partículas de calcário são introduzidas em um tanque de mistura, junto com a quantidade de água necessária. A solução é então alimentada no tanque de reação ou oxidação, quando o processo utiliza oxidação forçada. Neste caso, ar é borbulhado na solução, promovendo o contato entre a fase líquida e a fase gasosa e favorecendo as reações de oxidação. A solução é enviada para o absorvedor, onde o SO₂ da corrente gasosa é absorvido na solução aquosa, reagindo quimicamente com o calcário dissolvido.

Do tanque de oxidação se extrai uma corrente de recirculação ao tanque de mistura e uma corrente de purga, para controle dos sólidos. A corrente de purga passa por um sistema primário de desaguamento (hidrociclones ou um espessador), a fim de realizar uma separação inicial sólido/líquido. Em um sistema secundário, com filtro a vácuo, realiza-se a remoção de água final do subproduto sólido. A água proveniente dos tratamentos primário e secundário é tratada e recuperada para reutilização na planta.

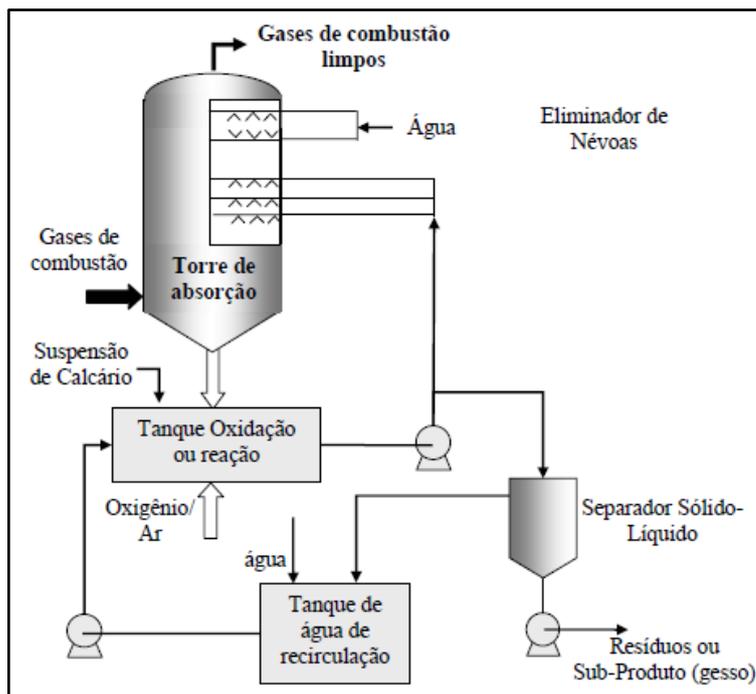


Figura 3.2: Esquema típico de um sistema de remoção de SO₂ de gases de combustão usando lavador com calcário (adaptado de Santos, 2007).

3.2 Mecanismo de Absorção do SO₂

Segundo Kohl e Nielsen (1996), as etapas individuais da remoção de SO₂ do gás de combustão pelo processo com cal/calcário podem ser resumidas em:

- a) Transferência de SO₂ da fase gás para a interface gás/líquido;
- b) Dissolução de SO₂ na água da interface;
- c) Ionização do SO₂ dissolvido;
- d) Transferência dos íons H⁺, HSO₃⁻ e SO₃²⁻ da interface para o interior do líquido;
- e) Dissolução e ionização de Ca(OH)₂ ou CaCO₃ para a forma Ca²⁺;
- f) Reação de Ca²⁺ com SO₃²⁻ e HSO₃⁻ para a forma CaSO₃ em solução;
- g) Precipitação de CaSO₃.1/2H₂O;
- h) Dissolução de O₂ na água da interface;
- i) Transferência do O₂ dissolvido da interface para o interior do líquido;
- j) Oxidação de íons sulfito para íons sulfato;
- k) Reação de Ca²⁺ com SO₄²⁻ para a forma CaSO₄ em solução;
- l) Precipitação de CaSO₄.1/2H₂O;

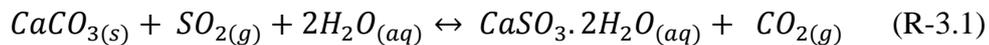
Estudos indicam que normalmente o mecanismo para absorção de SO₂ é controlado pelas etapas (a), transferência de massa de SO₂ na fase gás; (d), transferência de massa na fase líquida e (e), dissolução de CaCO₃. No caso ideal, os passos (d) e (e) são suficientemente

rápidos e a etapa controladora é a transferência de massa na fase gás. Há evidências de que este caso é atingido quando a concentração nos gases de combustão é baixa e o pH da solução é relativamente alto. Altas eficiências de remoção de SO₂ são alcançadas sob essas condições (KOHL E NIELSEN, 1996).

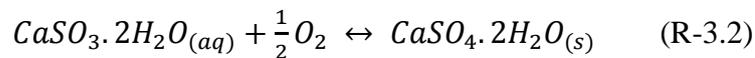
O processo de dessulfurização via úmida com calcário é baseado em reações ácido-base complexas, que ocorrem sob condições de oxidação forçada ou natural. De acordo com as reações do processo de dessulfurização, duas regiões podem ser diferenciadas na maioria dos lavadores: zona de contato gás-líquido e o tanque de reação. Na oxidação forçada, as seguintes reações ocorrem na zona de contato gás-líquido, em uma faixa de pH de 5 a 6 (COMISSÃO EUROPÉIA, 2006):

- dissolução do gás SO₂: $SO_{2(g)} \leftrightarrow SO_{2(aq)}$
- hidrólise do SO₂: $SO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2SO_{3(aq)}$
- dissolução do ácido sulfuroso: $H_2SO_{3(aq)} \leftrightarrow H_{(aq)}^+ + HSO_3^- \leftrightarrow H_{(aq)}^+ + SO_3^{2-}$
- dissolução do calcário: $CaCO_{3(s)} + H_{(aq)}^+ \leftrightarrow Ca_{(aq)}^{+2} + HCO_3^-$
- neutralização ácido-base: $HCO_3^- + H_{(aq)}^+ \leftrightarrow CO_{2(aq)} + H_2O_{(aq)}$
- equilíbrio (dessorção): $CO_{2(aq)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$

Combinando as reações acima, temos a seguinte reação geral, que ocorre na zona de contato gás-líquido:



As reações iniciadas na zona de contato gás-líquido são completadas no tanque de reação. O tanque de reação provê o tempo de residência adequado para oxidação completa do SO₃⁻² a SO₄⁻², de acordo com a reação abaixo:



Dependendo da concentração de SO₂ e do excesso de ar no gás de combustão, assim como do pH da solução de calcário, alguns sistemas podem ser operados em modo de oxidação natural. No entanto, para a maioria das aplicações, é vantajoso o controle da oxidação. No modo de oxidação natural o principal produto é uma mistura de 50-60% de CaSO₃·1/2H₂O e CaSO₄·2H₂O, que é difícil de desidratar, enquanto no modo de oxidação forçada o produto final possui cerca de 90% de CaSO₄·2H₂O (COMISSÃO EUROPÉIA, 2006).

3.3 Principais Variáveis de Processo

➤ *Granulometria do calcário*

Diversos autores já estudaram a influência do tamanho de partículas do sorbente na remoção de gases de combustão, como o SO₂. Segundo Ma et al. (2000), a eficiência da remoção de SO₂ aumenta com a diminuição do tamanho de partículas. Quanto mais fino o sorbente é, maior será sua área superficial específica, o que aumenta a eficiência de contato e a velocidade de reação entre o calcário e o dióxido de enxofre.

Considera-se que a reação entre o gás SO₂ e o calcário ocorre principalmente na superfície externa do calcário não reagido. Dessa forma, a medida que a reação prossegue, a superfície ou zona de reação se move lentamente em direção ao centro da partícula, deixando uma camada de produtos da reação. Para um calcário com partículas mais finas, a seção não reagida do calcário é menor, como resultado, tanto a alta eficiência de remoção de SO₂ como a utilização eficiente do sorvente podem ser esperadas.

A Figura 3.3 apresenta os resultados experimentais para diferentes razões molares Ca/S e dois tamanhos de partículas do sorbente: 5,4 e 8,9 μm (MA et al., 2000). A granulometria mais fina apresentou uma retenção cerca de 10% maior que a granulometria mais grossa, para a mesma razão molar Ca/S.

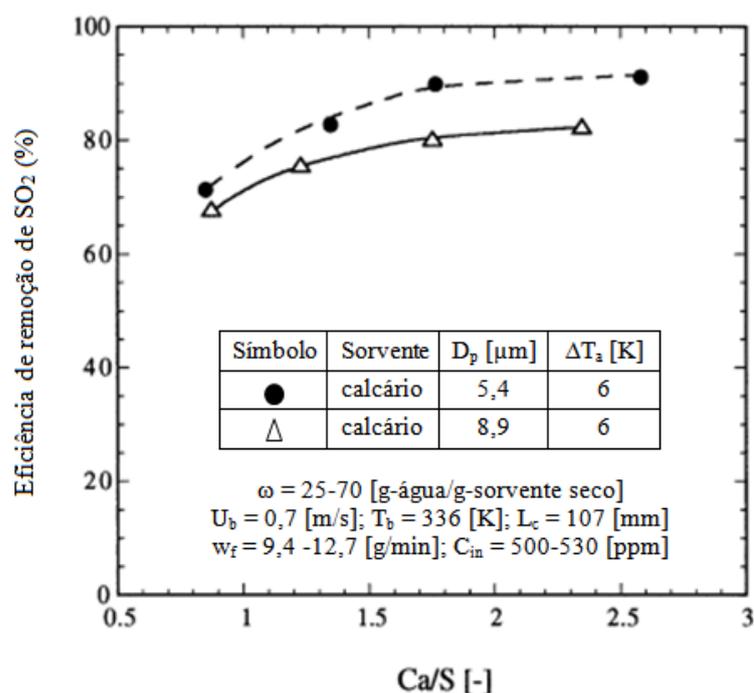


Figura 3.3: Influência da granulometria do calcário na eficiência de remoção do SO₂ (adaptado de Ma et al, 2000).

➤ **Vazão de ar**

A vazão de ar utilizada para queima do carvão influencia diretamente na captura de SO₂ pelo calcário. Isso ocorre porque dependendo da quantidade de oxigênio disponível para queima, os mineirais presentes no carvão podem sofrer oxidação de forma diferente. É o que acontece com a pirita (FeS₂), principal responsável pelo teor de enxofre do carvão.

Segundo Martin (1981) o aumento do excesso de ar, aumenta levemente a captura de SO₂. O excesso de ar é estabelecido em função do balanço de energia do combustor e é um parâmetro relevante para a combustão.

Para Pinheiro e Valle (1995), o excesso de ar é fator determinante na eficiência da combustão, pois controla o volume, temperatura e entalpia dos produtos da combustão. Um grande excesso de ar é indesejável, porque diminui a temperatura da chama retardando a reação de combustão, aumenta as perdas de calor devido à entalpia dos gases efluentes, reduzindo a eficiência global do sistema de combustão, além de diminuir o comprimento da chama. Por outro lado, ar em quantidade inferior ao ar teórico necessário deve ser evitado, pois propiciam a combustão incompleta - uma parte do carbono se une ao oxigênio para formar o monóxido de carbono (CO) e não o dióxido de carbono (CO₂), e o aparecimento de fuligem nos gases de combustão.

O valor ótimo do excesso de ar é aquele onde estas duas influências estão em equilíbrio, suficientemente baixo para minimizar a perda de calor pelos gases efluentes, sem produzir combustão incompleta. Assim, o valor ótimo depende da eficiência de combustão aceitável e dos limites de poluição impostos para SO_x e CO, e é obtido experimentalmente pela análise dos produtos da combustão durante o ajuste do equipamento de combustão (PINHEIRO e VALLE, 1995).

A Figura 3.4 mostra a relação entre a vazão de ar utilizada e a emissão de SO₂ pelo carvão.

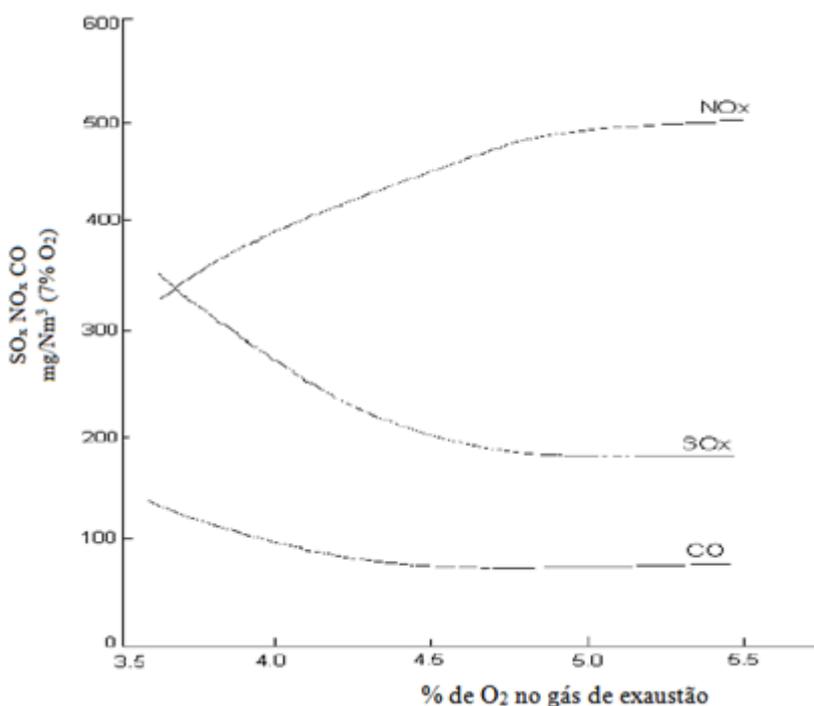


Figura 3.4: Influência do excesso de ar sobre a emissão de SO_x-NO_x-CO (adaptado de Valk, 1955).

➤ **Temperatura de queima**

A temperatura de queima do carvão pode influenciar de diferentes formas a taxa de absorção de SO₂ pelo calcário.

Quando o processo de combustão do carvão e absorção do SO₂ ocorrem simultaneamente em leito fluidizado, a temperatura exerce influência direta na absorção e é um fator determinante. Segundo Costa (2000), em temperaturas mais baixas, as reações químicas são extremamente lentas, e o fator cinético-químico limita a absorção. Em temperaturas superiores as reações tornam-se mais rápidas, e o transporte de massa na emulsão torna-se o fator limitante. Temperaturas ainda mais elevadas causam a dissociação do sulfato de cálcio, e há re-emissão de SO₂. Esses efeitos opostos fazem com que a temperatura ótima para absorção de SO₂ em leitos fluidizados situe-se na faixa entre 800 e 850°C. Na literatura é referido frequentemente que, nos sistemas de leito fluidizado, ocorre um pico máximo na eficiência de captura do SO₂ pelo calcário a uma temperatura de cerca de 850°C (LECKNER e ÅMAND, 1987; HANSEN et al., 1993; ANTHONY e GRANATSTEIN, 2001).

No entanto, quando o processo de combustão do carvão e absorção do SO₂ ocorrem separadamente, a temperatura influencia apenas nas reações de oxidação, exercendo uma influência indireta na absorção do SO₂, proveniente dos gases de combustão.

Dependendo da temperatura, diferentes reações de oxidação podem ou não ocorrer, resultando na decomposição de diferentes minerais que contém enxofre e estão presentes no carvão.

3.4 Trabalhos Prévios

Dam-Johansen e Ostergaard (1991) estudaram vinte e três diferentes tipos de calcário com relação a sua capacidade de reação com dióxido de enxofre. Os experimentos foram realizados em três sistemas diferentes: um reator de laboratório de reciclagem, um reator de laboratório de leito fluidizado, e uma planta piloto a carvão de leito fluidizado. Os graus de sulfatação do calcário em função do tempo para os três sistemas reacionais foram apresentados, mostrando que existe uma relação direta entre a idade geológica do calcário e o tempo de calcinação necessário. Eles concluíram que os calcários que são geologicamente antigos possuem uma estrutura porosa, ou seja, pouco compacta, o que os torna mais reativos, facilitando o processo de calcinação. Esses calcários necessitam de um tempo de calcinação menor em relação aos calcários mais recentes.

Bragança (1996) realizou testes em reator de leito fluidizado em escala piloto e estudou o comportamento da dessulfurização dos gases de combustão, por meio da adição de calcário no leito. Ele analisou as influências da razão molar Ca/S, da composição química e da granulometria dos calcários e observou uma redução máxima de 71,51% nas emissões de SO₂ para o calcário magnesiano com razão molar Ca/S de 3,93; de 66,88% para o calcário dolomítico com razão de 2,57. Na análise granulométrica, para o mesmo calcário, obteve 60% de redução nas emissões de SO₂ utilizando granulometria mais fina e 30% utilizando granulometria mais grossa. Na composição química, para a mesma faixa granulométrica, obteve maior redução nas emissões de SO₂ para o calcário magnesiano (70%) em relação ao calcário dolomítico (50%).

Ma et al. (2000) realizaram experimentos em um sistema de dessulfurização de gás de combustão do tipo semi-seco (*semidry*). O objetivo do estudo foi avaliar o efeito de parâmetros operacionais na eficiência de remoção do SO₂, como a razão molar Ca/S, o tamanho das partículas de absorvente, o tempo de residência do gás no leito e o grau de umidade. Também foi feita uma comparação entre o calcário e a cal hidratada na reatividade com SO₂. Os resultados mostraram que para obter uma maior eficiência de remoção de SO₂ deve-se utilizar uma razão molar Ca/S de 1,75, com tamanho de partículas de 3,5 micrometros e a diferença de temperatura de saturação de 6K. Além disso, os autores concluíram que é

mais vantajoso utilizar o calcário, pois apesar da remoção ser menor do que utilizando cal hidratada, os custos operacionais são menores, o que justifica o processo.

Zheng et al. (2003) fizeram um estudo em um reator de jato borbulhante em escala piloto para avaliar a dessulfurização úmida do gás de combustão. Eles variaram os seguintes parâmetros: concentração de entrada do gás SO₂, pH da lama, temperatura do reator e concentração de Cl⁻ e concluíram que todos esses parâmetros afetam a eficiência de remoção do SO₂, a utilização do calcário e a qualidade da gipsita formada.

A eficiência de remoção de SO₂ aumentou quase linearmente (66,1% para 71,5%) quando o pH do reator aumentou da faixa de 3,5 para 5,5 e o aumento da concentração de entrada de SO₂ promoveu uma diminuição na eficiência de remoção de SO₂ para o conjunto de condições operacionais utilizadas no purificador. Em relação a temperatura, a eficiência de remoção do SO₂ diminuiu de 69,4% para 68,1% quando a temperatura do reator aumentou de 296 para 323 K. Apesar da diferença ter sido baixa, não podendo assim excluir possíveis erros experimentais, o resultado está de acordo com a literatura. Segundo Kiil et al. (1998) uma redução da dessulfurização com o aumento da temperatura é esperado devido a redução da solubilidade do SO₂ em água em maiores temperaturas. Por fim, ao avaliar a influência da concentração de Cl⁻, eles observaram que o aumento desta aumenta a eficiência de remoção de SO₂, apresentando um máximo (99,0%) quando uma faixa de 10-30 gCl⁻/L é adicionada na forma de CaCl₂.

Nygaard et al. (2004) mediram a concentração de SO₂ da fase gás de uma planta de dessulfurização de gás de combustão, na Dinamarca, dentro de um spray absorvedor, variando diversos parâmetros, como o carvão usado, a posição axial, a distância da parede da coluna, a razão líquido/gás e o nível de spray em uso. As medidas em diferentes cargas grosseiras mostraram que a concentração de fase gasosa de SO₂ em uma determinada posição dentro do absorvedor variou de forma linear em relação à razão L/G no intervalo de medição. Desligar um dos níveis de pulverização mais baixos, enquanto queimava carvão com baixo teor de S não diminuiu a eficiência global de remoção do absorvedor, no entanto, a concentração de fase gasosa de SO₂ dentro da parte inferior do absorvedor foi aumentada em um fator de 2-3. As medições do pH da pasta em diferentes posições mostraram uma diminuição de pH de aproximadamente 0,5 da parte superior para a parte inferior do absorvedor.

Ávila (2005) estudou o efeito da temperatura e atmosfera sobre a conversão, a cinética e a efetividade da absorção de SO₂ por calcário em leito fluidizado. Ela realizou ensaios isotérmicos em diferentes temperaturas (entre 650 e 950°C), na pressão atmosférica local (697 mmHg), em atmosferas dinâmicas de ar e de nitrogênio. A cinética de sulfatação foi avaliada

empregando-se a lei de Arrhenius. A ordem de grandeza dos valores de energia de ativação obtidos (4,446 kJ/mol em ar e 3,748 kJ/mol em nitrogênio) sugeriu que o processo reativo é controlado por difusão de Knudsen. A temperatura ótima de conversão obtida foi entre 800 e 850°C em ar, e muito próxima de 900°C em nitrogênio. Os maiores valores de efetividade média foram a 800°C em atmosfera de ar (0,2854) e a 900°C em atmosfera de nitrogênio (0,3142).

Santos (2007) estudou a reatividade do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão, realizando uma abordagem experimental e numérica, através de experimentos em um reator de batelada agitado, com controle de pH e temperatura e com borbulhamento de CO₂ e elaboração de um modelo para simular a dissolução das partículas de calcário. O modelo proposto levou em consideração a distribuição granulométrica das partículas, sua composição e o pH da matriz líquida onde se realizou a dissolução. Este modelo foi validado utilizando os resultados obtidos experimentalmente, permitindo prever a cinética de dissolução do calcário em pH ácido, sendo o erro máximo obtido entre os resultados experimentais e os numéricos de 18%.

Dou et al. (2009) avaliaram os efeitos de diferentes parâmetros operacionais na eficiência de remoção de SO₂ como o valor do pH da fase líquida, a concentração do calcário, o tamanho das partículas e a vazão de líquido e de gás. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção de SO₂ aumentou com o aumento da concentração de calcário, indicando que uma concentração de calcário superior a 15% atinge uma eficiência de remoção de SO₂ superior a 90%. A avaliação do pH mostrou que a eficiência de remoção de SO₂ também aumenta com o aumento do valor de pH, porém as concentrações de SO₃⁻² e de CO₃⁻² também aumentam de modo que o carbonato de cálcio e o sulfito de cálcio são cristalizados na superfície do absorvente, impedindo a reação. Dessa forma, eles concluíram que para melhores resultados de absorção o pH da solução deve ser de 5,5. Para investigar o tamanho das partículas e a vazão das fases líquida e gás o processo de remoção foi analisado utilizando a teoria do duplo filme de transferência de massa. Um modelo de transferência de massa externa foi desenvolvido para prever a eficiência de remoção. Com esse modelo eles mostraram que a eficiência de remoção aumenta com a diminuição das partículas, com a redução da vazão de gás e com o aumento da vazão de líquido, que está de acordo com os dados experimentais.

Xiang et al. (2009) estudaram o efeito da microestrutura do calcário, pH, velocidade de agitação, temperatura da reação e pressão parcial de CO₂ sobre a taxa de dissolução do calcário, na presença e ausência de sulfito. O estudo mostrou que todas as variáveis

influenciam na dissolução do calcário, sendo, portanto, parâmetros muito importantes na otimização do projeto e operação de utilidades do processo de dessulfurização de gás de combustão.

Ogenga et al. (2010) investigaram os efeitos da composição química e das propriedades estruturais de absorventes em relação a remoção de SO₂ em um processo de dessulfurização de gás de combustão tipo seco. Eles prepararam e caracterizaram misturas de óxido de cálcio/cinzas variando a temperatura e o tempo de hidratação, além da razão molar. Os resultados mostraram que as três variáveis influenciam tanto individualmente quanto simultaneamente a qualidade da absorção. A maior remoção ocorreu utilizando 65,0°C durante 10h no processo de hidratação do absorvente, com uma razão molar CaO/cinzas de 1,2. Nessas condições, a remoção de SO₂ atingiu 100,0% após 46 min de dessulfurização.

Hansen et al. (2011) examinaram e compararam a qualidade da gipsita (CaSO₄.2H₂O) formada no processo de dessulfurização de gás de combustão em meio aquoso de três plantas industriais e uma planta piloto. A qualidade da gipsita foi avaliada em termos do tamanho de partículas, morfologia, pureza, umidade e conteúdo de calcário residual. Todas as plantas industriais estudadas produziram gipsita de alta qualidade, podendo ser usada comercialmente, diminuindo assim os custos do processo.

Hlincik e Buryan (2013) testaram a reatividade de dois tipos de calcário em uma caldeira/forno de leito fluidizado. Os resultados mostraram que o calcário com menor conteúdo de CaO obteve uma maior dessulfurização em relação ao calcário com maior quantidade de óxido de cálcio. Segundo os autores, isso pode ser explicado pelo fato de que as reações de dessulfurização dos gases de combustão são afetadas negativamente pela reação do CaO com as cinzas.

Silva et al. (2007) estudaram a eficiência dos processos de combustão de carvão e de dessulfurização por calcário em reator de leito fluidizado de bancada, avaliando-se o efeito da temperatura. Observou-se que o processo de combustão do carvão não foi significativamente afetado pela temperatura, na faixa estudada (859 e 799°C). Entretanto, a temperatura afetou significativamente o processo de dessulfurização por calcário. O rendimento do processo foi de 72,3% para 833°C e de 52,8% para 800°C. Segundo os autores, isto sugere que a combustão seja controlada por transporte de massa, e que a dessulfurização seja ao menos parcialmente controlada por cinética química.

A Tabela 3.1 resume os trabalhos abordados neste item sobre as técnicas de dessulfurização de gases de combustão, apresentando qual tipo de técnica FGD utilizada e quais parâmetros avaliados.

Tabela 3.1: Resumo dos trabalhos estudados da literatura sobre as técnicas de dessulfurização de gases de combustão

Autor	Tipo de Técnica FGD Utilizada	Parâmetros Avaliados
Dam-Johansen e Ostergaard (1991)	Reator de leito fluidizado	Tempo de calcinação
Bragança (1996)	Reator de leito fluidizado	Razão molar Ca/S, composição química e granulometria dos calcários
Ma et al (2000)	Semi-Seco	Unidade do absorvente, razão molar Ca/S, tamanho das partículas e tempo de residencia
Zheng et. al (2003)	Úmido	pH, concentração do SO ₂ , temperatura, concentração de Cl ⁻
Nygaard et. al (2004)	Úmido	(Planta real) Carvão usado na planta, posição axial, distância da parede da coluna, razão líquido/gás e composição da lama.
Ávila (2005)	Reator de leito fluidizado	Temperatura e atmosfera (ar e nitrogênio)
Santos (2007)	Úmido	Distribuição granulométrica e composição do calcário, pH da matriz líquida
Dou et al. (2009)	Úmido	pH, concentração de calcário, tamanho das partículas, vazão faz fases líquido e gás.
Xiang et. al (2009)	Úmido	Taxa de dissolução do calcário (microestrutura do calcário, pH, velocidade de agitação, temperatura da reação e pressão parcial de CO ₂)
Ogenga et. Al (2010)	Seco	Temperatura de hidratação, tempo de hidratação, razão molar CaO/cinzas
Hansen et al. (2011)	Úmido	Qualidade da gipsita (tamanho de partículas, morfologia, pureza, umidade e conteúdo de calcário residual)
Hlincik e Buryan (2013)	Seco	Conteúdo de CaO do calcário e tamanho das partículas
Silva et al. (2007)	Reator de leito fluidizado	Temperatura do forno

3.5 Métodos Usados no Estudo da Dessulfurização

Técnicas de análise térmica são amplamente utilizadas em estudos de processos reativos heterogêneos de materiais complexos tais como absorção gás-sólido. As técnicas de análise térmica mais empregadas têm sido a termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Outras técnicas utilizadas neste trabalho foram: método CHNS, para quantificação dos elementos presentes nos gases de combustão do carvão; e fluorescência de raios-X (FRX) para determinação e quantificação dos principais elementos presentes no produto da absorção.

A seguir, é feito um resumo dos princípios e fundamentos dessas técnicas.

3.5.1 Análises Térmicas

Uma boa compreensão acerca do comportamento térmico de qualquer material a medida que se desenvolvem as reações de combustão pode ser essencial para o projeto de novas instalações e, inclusive, melhoria de processos já empregados industrialmente. Estimar a energia total disponível para a geração de calor e discriminar os estágios das perdas envolvidas, assim como as faixas de temperatura nas quais ocorrem são, desta forma, relevantes. Ao longo do aquecimento controlado nos equipamentos de análise térmica, os compostos orgânicos são submetidos a diversas mudanças químicas e físicas em sua estrutura de acordo com a energia disponível (VALE, 2016).

Análise térmica pode ser definida como grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e/ou seus produtos de reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura. A estimativa de parâmetros termodinâmicos e cinéticos, verificação dos eventos de mudanças de fase e estruturais, avaliação da estabilidade térmica do material e da sua reatividade química, análises quantitativas e qualitativas de misturas, controle de qualidade (determinação do grau de pureza), entre outros são exemplos de sua aplicação (DWECK, 2016).

A configuração do equipamento de análise termogravimétrica consiste em balança com suporte de amostra no interior de um forno (termobalança), suportes para amostra e referência (quando o equipamento também fizer simultaneamente análises por DTA ou DSC), sensores de temperatura (termopares), programador de temperatura, sistema de aquisição e registro de dados e controle da atmosfera do forno. Este instrumento permite a pesagem contínua de uma amostra à medida que ela é aquecida. Em geral, a razão de aquecimento compreende faixa de valores de até $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, variando de acordo com o fabricante e com as necessidades de análise.

A análise termogravimétrica (TG) baseia-se no registro da perda ou ganho de massa de uma amostra em função da temperatura a que está submetida, em um processo térmico, ou em função do tempo de análise (DWECK, 2016). É utilizada para saber quando um composto perde sua estabilidade e começa a se volatilizar ou decompor.

A análise termogravimétrica derivada (DTG) representa a derivada de variação da massa em relação ao tempo ($dm.dt^{-1}$), calculada para cada ponto da curva TG. Desse modo, a taxa de variação da massa assume valor máximo na velocidade máxima de reação do evento com variação de massa, voltando a zero após a transformação (pico na curva DTG) (DWECK, 2016). Pode ser expressa graficamente em função do tempo ou da temperatura.

A vantagem do uso da DTG é a indicação das etapas de perda de massa de forma mais precisa devido, principalmente, ao método diferencial no qual esta técnica é baseada. É possível verificar não somente as temperaturas iniciais e finais dos eventos, como também o instante no qual a velocidade da perda de massa é máxima. Quando a curva termogravimétrica (curva TG), de forma isolada, não for suficiente para interpretar as etapas envolvidas, a curva termogravimétrica derivada (curva DTG) torna-se necessária em adição à curva TG, pois indica, pelo número de picos DTG, a quantidade de etapas que estão ocorrendo. Geralmente, os estudos em análise térmica baseiam-se nas técnicas TG e DTG simultâneas a fim de determinar, com maior exatidão, os estágios referentes às transformações com variação de massa das amostras (DWECK, 2016).

A análise térmica diferencial (DTA) registra e mede efeitos térmicos das transformações que ocorrem com a amostra durante o processo térmico, pela medida da diferença de temperatura da amostra e a de uma amostra de referência inerte, que se encontra na mesma câmara de aquecimento. A diferença de temperatura medida é proporcional à energia que é liberada ou consumida por unidade de tempo (DWECK, 2016). Quando ocorre uma transformação exotérmica (ou seja, a amostra está liberando energia), aparece um pico para cima, indicando que a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é positiva. No caso contrário, ou seja, em uma transformação endotérmica (quando a amostra está absorvendo energia), aparece um pico para baixo, indicando que a diferença de temperatura entre amostra e referência é negativa.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), por sua vez, pode ser definida por monitorar as variações de entalpia da amostra (fluxo de calor) em relação à referência inerte enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. Ou seja, a amostra e a referência são submetidas às mesmas condições ao decorrer da análise (atmosfera, razão de aquecimento, etc.). Assim como na DTA, os picos surgem quando há transformações exotérmicas ou endotérmicas e, neste caso, as áreas dos picos representam a energia liberada ou absorvida em cada transformação (DWECK, 2016).

3.5.2 Análise Elementar CHNS por Método Pregl-Dumas

A composição química elementar é um índice de qualidade importante na avaliação do carvão destinado à geração de energia. Nela determina-se o teor percentual, em massa, dos principais elementos químicos constituintes do material analisado, como carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O). Os métodos para determinação desses elementos são muito variados, entretanto, a introdução de analisadores elementares automáticos trouxe avanços consideráveis, permitindo análises mais rápidas e confiáveis (JIMENEZ e LADHA, 1993).

O processo de obtenção dos resultados por analisadores automáticos é baseado no método clássico de Pregl-Dumas e se dá por meio da pirólise da amostra e posterior análise dos gases resultantes de sua decomposição (N_xO_x, SO₂, CO₂ e H₂O). Para isso se faz necessário um ambiente de temperatura elevada (> 900°C) e rico em oxigênio de alta pureza (99,9995%). Os equipamentos atuais funcionam em dois módulos distintos: (1) estático, onde um fluxo de oxigênio é adicionado à câmara de combustão e (2) dinâmico, baseado na inserção de um fluxo de oxigênio por um tempo pré-determinado (SKOOG et al., 2005).

Depois de queimada, o gás gerado é carregado, com auxílio do gás de arraste (hélio) para uma câmara contendo cobre aquecido de altíssima pureza, visando remover qualquer traço de oxigênio não consumido e converter os óxidos de nitrogênio em gás nitrogênio. Os gases são carregados até uma coluna cromatográfica, onde são separados de acordo com sua interação entre a fase móvel e estacionária. Após a separação, a quantificação dos gases é realizada por detector de condutividade térmica (THOMPSON, 2008).

3.5.3 Fluorescência de Raios-X

A FRX pode ser classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios-X (tubo de raios-X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas para camadas mais externas (efeito fotoelétrico). Para estabilização desta forma excitada, elétrons de camadas eletrônicas mais externas caem rapidamente para as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia envolvidos. Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada tipo de elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. Por

outro lado, como a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos (JENKINS e DE VRIES, 1970).

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

4.1.1 Calcário Comercial

Os calcários utilizados neste trabalho são provenientes da empresa Carbomil S.A. Mineração e Indústria, localizada em Fortaleza, município do Ceará, que é uma das empresas pioneiras na produção de carbonatos de cálcio do Brasil.

Os carbonatos utilizados são de origem cretácea com elevada pureza, obtidos a partir de matéria prima selecionada e um rigoroso controle de processo e de qualidade. O produto foi obtido através de tecnologia especialmente desenvolvida para garantir uma distribuição homogênea e micronizada (CARBOMIL, 2017).

A escolha dos calcários foi feita com base na pureza, granulometria e custo. Dessa forma, foram selecionados dois tipos de calcários de alta pureza e quimicamente reativos, com granulometrias diferentes e de baixo custo, uma vez que o objetivo era viabilizar sua aplicação industrial.

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as fichas técnicas disponibilizadas pelo fabricante dos calcários com informações acerca da composição química e características dos produtos.

Os calcários estudados, denominados AL-300 e C-50F, foram quarteados quatro vezes e, em seguida, caracterizados por análise térmica e fluorescência de raios-X (FRX).

A caracterização dos materiais foi feita por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando equipamento da *TA Instruments* modelo *Q600*, com cadinho de alumina, razão de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 1000°C, e N₂ como gás de arraste. Aproximadamente 5 mg de cada tipo de calcário foram utilizadas como amostra para análise.

Também foi feita a corrida em branco, consistindo de uma análise, utilizando as mesmas condições operacionais aplicadas às amostras, com cadinhos amostra e referência de mesmo tipo, porém vazios. Com os resultados da corrida em branco, as curvas obtidas foram

subtraídas das respectivas curvas das amostras para eliminar possíveis erros inerentes ao equipamento, garantindo assim maior confiabilidade nos resultados.

Analisaram-se também os elementos presentes por fluorescência de raios-X em equipamento da Rigaku, modelo Miniflex II. A amostra foi preparada diluindo 3g de calcário em 6g de ácido bórico PA (relação calcário/H₃BO₃ = 2:1). Após a diluição, a amostra foi macerada para reduzir a granulometria e garantir a homogeneidade da mesma, inserida em uma plaquinha e prensada para obtenção da pastilha que é utilizada no equipamento de FRX.

Tabela 4.1: Ficha técnica do Calcário AL-300 (Carbomil, 2017).

<u>Características da Matéria Prima</u>	<u>Composição Química</u>				
Estrutura: Microcristalina Romboédrica Origem: sedimentar marinha Densidade de 2,7g/cm ³ Dureza Mohr de 3,0	CaCO ₃ 94,5 % min. MgCO ₃ 2,0 % máx. RI (Insolúvel em HCl) 2,0 % máx				
<u>Características Físicas</u>	<u>Caracterização Granulométrica do Produto</u>				
Umidade 5,0% máx Densidade Aparente 1,15 – 1,25 g/cm ³ pH 9,0 – 10,0	<table border="1"> <tr> <td>18 mesh (1,0 mm)</td> <td>7%</td> </tr> <tr> <td>150 mesh (0,1 mm)</td> <td>80%</td> </tr> </table>	18 mesh (1,0 mm)	7%	150 mesh (0,1 mm)	80%
18 mesh (1,0 mm)	7%				
150 mesh (0,1 mm)	80%				

Tabela 4.2: Ficha técnica do Calcário C-50F (Carbomil, 2017).

<u>Características da Matéria Prima</u>	<u>Composição Química</u>		
Estrutura: Microcristalina Romboédrica Origem: sedimentar marinha Densidade de 2,7g/cm ³ Dureza Mohr de 3,0	CaCO ₃ 94,0 % min. MgCO ₃ 3,1 % máx. RI (Insolúvel em HCl) 1,5 % máx		
<u>Características Físicas</u>	<u>Caracterização Granulométrica do Produto</u>		
Umidade 0,3% máx pH 9,0 – 10,0	<table border="1"> <tr> <td>325 mesh (0,044 mm)</td> <td>1%</td> </tr> </table>	325 mesh (0,044 mm)	1%
325 mesh (0,044 mm)	1%		

4.1.2 Carvão Mineral

O Carvão mineral utilizado neste trabalho foi retirado diretamente da jazida de Candiota/RS, pertencente à Companhia Riograndense de Mineração (CRM). Como apresenta alto teor de cinzas, o carvão de Candiota/RS é classificado como carvão sub-betuminoso tipo B-A (ASTM, 1996). Isso implica em não admitir beneficiamento nem transporte a longas distâncias em função do elevado teor de impurezas, uma vez que o custo de beneficiamento e

transporte não seria compensado, dada a baixa eficiência energética. O seu uso basicamente é feito com a composição em que é extraído, após britagem e moagem (VALE, 2016).

Como o carvão utilizado é *run of mine* (ROM) (conforme tirado da mina), é suscetível a apresentar freqüentes oscilações nas suas características básicas, pois como se sabe, estas características variam em função da camada de carvão e com a própria frente de mineração.

O carvão britado proveniente de Candiota/RS foi moído, inicialmente, em um moinho de discos. Em seguida, utilizou-se um moínho de bolas de ferro durante 2 horas para aumentar sua área superficial e facilitar a queima. Após moído, todo o carvão foi homogeneizado e quartado, a fim de garantir a representatividade das amostras utilizadas para a análise térmica. A caracterização do carvão foi feita através de análise térmica, fluorescência de raios-X e análise elementar (CHNS).

Os experimentos de análise térmica foram realizados em equipamento da *TA Instruments* modelo *Q600*, com cadinho de alumina, aquecimento de temperatura ambiente até 1000°C, e ar como gás de arraste. Foram utilizadas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min para se obter os dados necessários para o estudo cinético da combustão do carvão.

Analysaram-se também os elementos presentes por fluorescência de raios-X em equipamento da Rigaku, modelo Miniflex II. O procedimento para obtenção das pastilhas foi semelhante ao do calcário, com diluição do carvão com ácido bórico na proporção 1:2, maceração da mistura e prensa da plaquinha.

A análise elementar foi realizada em equipamento PerkinElmer 2400 Series II *CHNS/O Analyzer* (Waltham, MA, USA), operando em configuração CHNS, para determinação da composição química do carvão e do teor de enxofre presente no mesmo.

Vale destacar que o modo de funcionamento do analisador CHNS é baseado no método clássico Pregl-Dumas, onde as amostras são queimadas em um ambiente de oxigênio puro, com os gases de combustão resultantes medidos de forma automatizada (Perkin Elmer, Inc. 2011). O sistema analisador “2400 Series II” é composto por quatro zonas principais: zona de combustão, zona de controle de gás, zona de separação e zona de detecção, conforme apresentado na Figura 4.1. Na zona de combustão, na presença de excesso de oxigênio, as amostras são completamente queimadas e as cinzas, que podem ainda conter produtos sulfatados e/ou nitrogenados, são totalmente decompostas termicamente, liberando os gases CO₂, H₂O, N₂ e SO₂. Sendo assim, os percentuais mássicos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre obtidos pela análise CHNS, estequiometricamente correspondentes aos percentuais dos gases medidos, representam os percentuais totais desses elementos presentes no carvão.

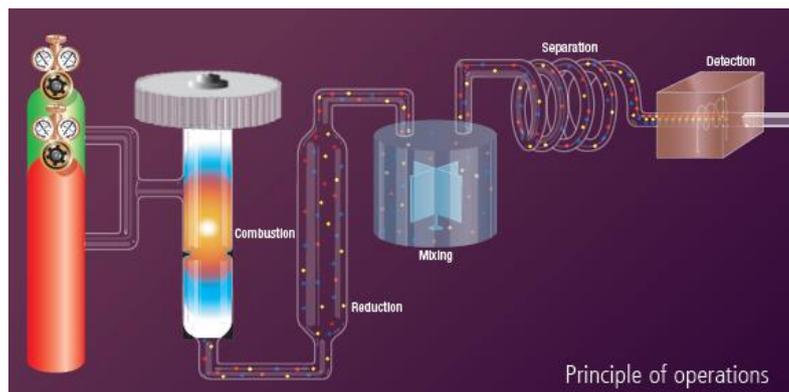


Figura 4.1: Esquema de funcionamento do equipamento “PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Analyzer”

4.2 Métodos para Determinação das Energias de Ativação

4.2.1 Método de Kissinger

O método de Kissinger foi um dos primeiros a ser desenvolvido para cálculo da energia de ativação. Ele permite a obtenção de parâmetros cinéticos de uma reação independente do mecanismo da reação. A partir da expressão desenvolvida por Muray e White (MURAY e WHITE, 1955), Kissinger obteve a Equação 4.1 que relaciona a temperatura de taxa máxima de transformação ou reação (T_m) com a razão de aquecimento β (KISSINGER, 1957):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{R T_m} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right)$$

Equação 4.1

Onde E é a energia de ativação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R é a constante ideal dos gases ($8,3144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

A é o fator pré-exponencial de Arrhenius (min^{-1});

β é a razão de aquecimento ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)

T_m é a temperatura (K) medida diretamente no pico máximo de DTG, DTA ou DSC, e representa, respectivamente, a temperatura na qual a taxa de perda de massa, o efeito térmico ou a energia envolvida é mais alta durante qualquer tipo de reação ou transformação.

Através deste método, pode-se determinar a energia de ativação a partir de curvas DTG, DTA ou DSC, obtidas com o uso de pelo menos três razões de aquecimento (β) diferentes. A partir das respectivas curvas, obtém-se as temperaturas (T_m) relativas aos máximos ou mínimos dos picos DTG, DTA ou DSC, onde a taxa de conversão da etapa

respectiva é máxima. Com os valores de T_m e razões de aquecimento correspondentes, constrói-se, em função da Equação 4.1, um gráfico do tipo $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$. Do coeficiente angular assim obtido ($-E/R$), determina-se a energia de ativação E da transformação.

É importante salientar que o método de Kissinger foi desenvolvido admitindo um mesmo mecanismo durante uma reação. Na prática, quando se tem mais de uma etapa de reação, sua aplicação a cada etapa resulta na determinação de uma energia de ativação média estimada para cada etapa. Sua validade foi confirmada por um estudo de sua aplicação em diversos trabalhos realizados de 1962 a 2012 (CHEN et al., 2012).

4.2.2 Métodos Isoconversionais

De uma forma mais abrangente, a energia de ativação E_a de uma transformação a um dado grau de conversão pode ser determinada por métodos isoconversionais, que utilizam dados obtidos por análises termogravimétricas realizadas de forma dinâmica, com razões de aquecimento constantes (pelo menos três). Os métodos utilizados no presente trabalho foram os desenvolvidos por Osawa Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Blazejowsky (BLZ), que também não dependem do modelo cinético de uma transformação (“*free-kinetics*”) e estão descritos a seguir.

A energia de ativação é a mínima quantidade de energia que se deve fornecer a moléculas de um reagente para que iniciem uma reação ou colisão efetiva. Quanto menor a energia necessária, mais rápida a reação e vice-versa. Segundo Leiva, Crnkovic e Santos, para combustíveis uma menor energia de ativação da combustão implica em ignições mais rápidas, desse modo, a E_a da combustão é então um parâmetro importante para se avaliar a qualidade de um combustível (LEIVA et al, 2006).

Os métodos isoconversionais aplicados permitem determinar a energia de ativação E_a das transformações em função do grau de conversão, e assim investigar se o mecanismo da transformação está mudando com o grau de conversão de cada produto, ao mesmo tempo informando sobre a maior ou menor dificuldade de ocorrência da transformação.

Dessa forma, para verificar se durante o processo de combustão do carvão o mecanismo de transformação era o mesmo, pela análise da energia de ativação E_a em função do grau de conversão α , foram aplicados os métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall com aproximação de Doyle (DOYLE, 1962), de Kissinger-Akahira-Sunose (AKAKIRA e SUNOSE, 1971) e de Blazejowski (BLAZEJOWSKI, 1981), conforme as Equações 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{AE_\alpha}{R_g(\alpha)} \right] - 5,331 - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT}$$

Equação 4.2

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_\alpha g(\alpha)} \right) - \frac{E_\alpha}{RT}$$

Equação 4.3

$$\ln \left(\frac{\beta}{T} \right) = \frac{Z}{g(1-\alpha)} - \frac{E_\alpha}{nRT}$$

Equação 4.4

Onde E_α é a energia de ativação para uma dada conversão α ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R é a constante ideal dos gases ($8,3144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

A é o fator pré-exponencial de Arrhenius (min^{-1});

β é a razão de aquecimento ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$);

T é a temperatura referente ao grau de conversão α (K);

$R_g(\alpha)$ e $g(\alpha)$ representam o modelo cinético;

Z é uma constante;

n é o número de mols das substâncias que são formadas na fase vapor por mol de substância que está sendo vaporizada. Admitiu-se $n=1$, entendendo-se que de cada mol que se volatiliza ou se decompõe apenas um mol de produto vai para a fase gasosa.

Pelo método de OFW (Equação 4.2), a energia de ativação E_α pode ser estimada pelo gráfico $\ln(\beta)$ versus $1/T$, onde será obtida uma reta cujo coeficiente angular corresponde a $-1,052\cdot E_\alpha/R$ e o coeficiente linear é dado por $\ln[A\cdot E_\alpha/Rg(\alpha)] - 5,331$.

Pelo método de KAS (Equação 4.3), pode-se obter o gráfico de $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$, onde para uma conversão constante é obtido o valor da energia de ativação E_α , através do coeficiente angular da reta, que é dado por $-E_\alpha/R$.

Analogamente, pelo método de Blazejowski (Equação 4.4), as energias de ativação E_α para diferentes graus de conversão podem ser estimadas pelas retas obtidas de $\ln(\beta/T)$ em função de $1/T$, através do coeficiente angular dado por $-E_\alpha/R$.

Os métodos descritos acima foram aplicados para dados de análises termogravimétricas do carvão, obtidos em quatro razões de aquecimento (β) (5, 10, 15 e $20^\circ\text{C}/\text{min}$) e para os mesmos e diferentes valores de α (desde 0,1 a 0,9). Para cada grau de conversão foi feito um gráfico de cada método, obtendo-se as respectivas energias de ativação de cada caso através do coeficiente angular da reta assim obtida.

4.2.3 Método da Segunda Derivada para Encontrar Picos Ocultos

Como será visto, a reação de combustão do carvão ocorre em várias etapas que se superpõem durante sua ocorrência. Em consequência, as curvas DTG, DTA e DSC nem sempre conseguem mostrar explicitamente todas as etapas existentes pelos respectivos picos, que às vezes ficam ocultos. Um pico oculto pode ser definido como aquele que embora não seja visível diretamente é responsável junto com outro(s) pela curva resultante do conjunto de efeitos térmicos (em curvas DTA ou DSC) ou pela taxa de perda de massa (em curvas DTG) resultante de perdas que ocorram de forma superposta. Isso não significa que um pico oculto não possa ser identificado.

Um pico oculto não é facilmente detectado na curva obtida aplicando-se a primeira derivada dos dados de uma curva original. Como pode ser observado na Figura 4.2, que representa um pico DSC original exotérmico, a primeira derivada da curva DSC original (DDSC) resulta em uma função com dois picos com sentidos opostos, tendo, na temperatura do máximo do pico original, valor zero.

Já a segunda derivada do pico DSC (D2DSC) é apenas um outro pico, com sentido inverso ao original, estando no exemplo da Figura 4.2, com seu valor mínimo em mesma temperatura que o máximo do pico original. Desta forma, aplicando a segunda derivada das curvas DTG, DTA e/ou DSC, é possível encontrar os mínimos locais nas posições de pico, para aplicação do Método de Kissinger para essas etapas ocultas, quando necessário. Em muitos casos, os picos escondidos que não evidenciam máximos locais no conjunto de dados original aparecem como mínimos locais em uma segunda derivada suavizada (SPSS Inc., 1997).

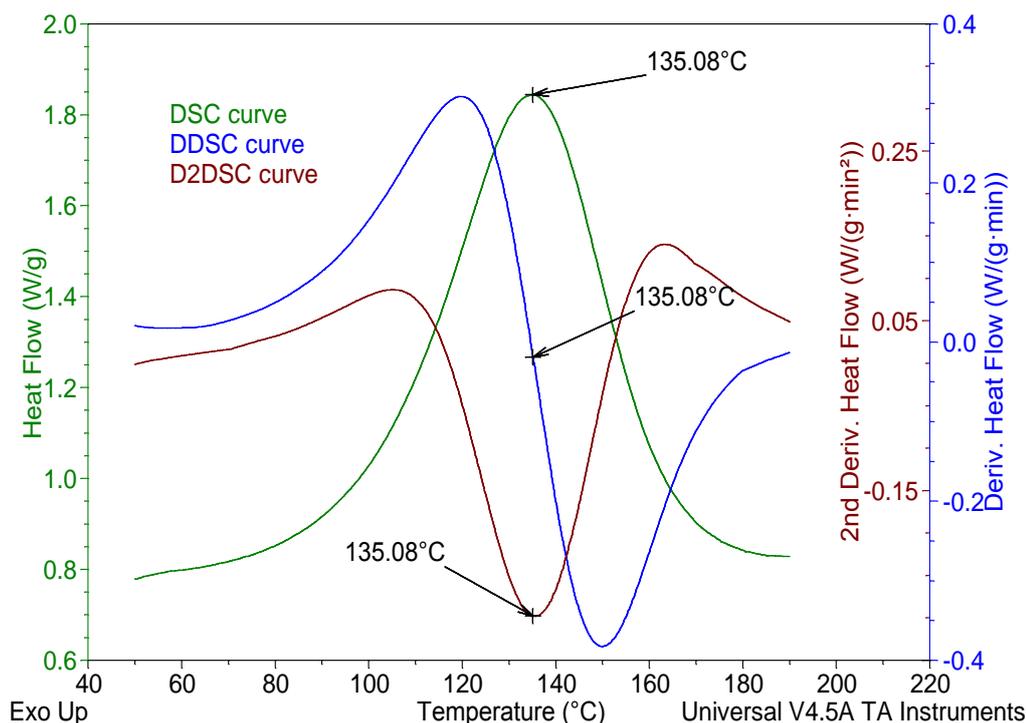


Figura 4.2: Exemplo de um pico DSC exotérmico e suas respectivas curvas de primeira e segunda derivadas.

Para obter a curva da segunda derivada das curvas DTA e DSC da análise térmica do carvão foi utilizado a função “*second derivative*” em função do tempo, do *software Universal Analysis* da *TA Instruments*. Como o software só obtém a derivada segunda da curva TG, a segunda derivada da curva DTG, que na verdade é a terceira derivada da curva TG, foi obtida em planilha de dados, pelo seguinte método numérico:

1 - A curva da primeira derivada da DTG foi obtida aplicando a função “*second derivative*” da curva TG do *software Universal Analysis* da *TA Instruments*.

2 - A inclinação da reta tangente a cada ponto “c” da curva DTG, que representa o valor da segunda derivada da curva DTG nesse ponto, foi obtida pela Equação 4.5:

$$\frac{f(b) - f(a)}{b - a}$$

Equação 4.5

onde, a e b são os tempos de ocorrência de dois pontos equidistantes do ponto da curva de primeira derivada da DTG; f(b) e f(a) são valores da DTG correspondentes aos tempos b e a (DWECK, 2016).

3 - Aplicando o item 2 a pontos equidistantes de diversos pontos da curva da primeira derivada da curva DTG, a segunda derivada da curva DTG pode ser plotada e, conseqüentemente, é obtida a temperatura de pico oculta a partir da mesma.

4.3 Metodologia Experimental dos Ensaio de Captura

Os ensaios de captura de SO_2 foram realizados no protótipo desenvolvido por Barboza (2016) e pelo grupo de pesquisa, que consiste em um forno para queima do carvão, acoplado a um frasco lavador responsável pela absorção do dióxido de enxofre proveniente da combustão. Algumas adaptações foram feitas ao protótipo original para melhorar a queima e a absorção de carvão.

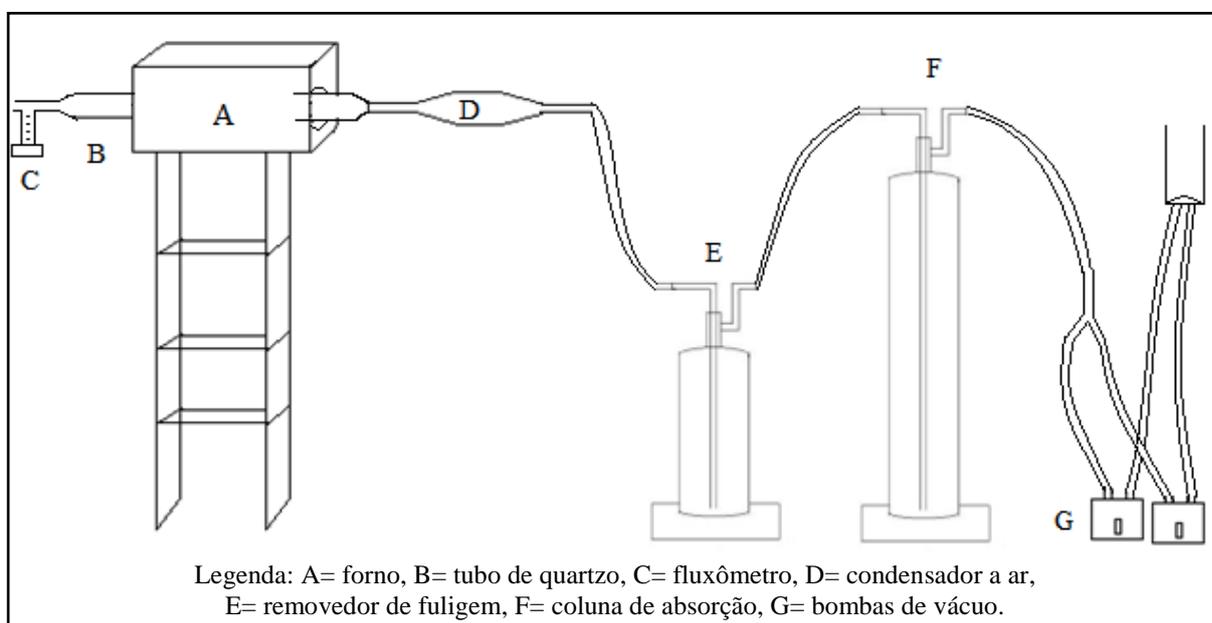


Figura 4.3: Esquema do protótipo utilizado para os ensaios de captura de SO_2 .

O forno contém em seu interior um tubo de quartzo cilíndrico, com abertura dos dois lados, capaz de suportar temperaturas de até 1500°C . Dentro do forno é inserida uma barquinha de cerâmica contendo uma amostra de 50 gramas de carvão, junto com um termopar para controle de temperatura da amostra. A barquinha foi construída artesanalmente no laboratório, a partir de conformação plástica e queima de uma mistura comercial de argilominerais e foi utilizada para garantir uma distribuição uniforme e repetitiva do carvão dentro do forno. O controlador de temperatura do forno foi programado para aquecer a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, até atingir uma determinada temperatura e, em seguida permanecer por um tempo nesta temperatura, depois resfriar. As temperaturas máximas de queima e o tempo foram definidas pelo planejamento experimental e encontram-se no item 4.4 deste trabalho.

A entrada do tubo de quartzo é acoplada a uma junção, que é conectada através de uma mangueira a um fluxômetro, responsável pela medição e controle da vazão de entrada de ar. O fluxômetro possui capacidade máxima para medir 15 L/min de ar.

A saída do tubo de quartzo é acoplada a um pequeno condensador de gases a ar, que por sua vez está ligado a um removedor de fuligem. O condensador e o removedor são responsáveis pela separação de condensáveis e fuligem gerada que poderiam afetar a quantificação do SO₂ capturado. O removedor de fuligem está conectado a coluna de absorção, onde são adicionados cerca de 2,6 gramas de calcário e 50 gramas de água destilada.

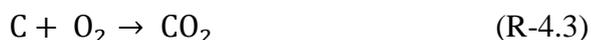
A coluna de absorção consiste em um tubo cilíndrico, com 2,5 cm de diâmetro, duas entradas laterais para os termopares e um tubo menor, com 0,8 cm de diâmetro, por onde o gás de combustão entra. A saída da coluna conecta-se a duas bombas de vácuo, responsáveis por fazerem com que os gases de combustão escoem e entrem em contato com a solução de calcário, provocando o borbulhamento da mesma. Por último, a saída das bombas de vácuo é posicionada para liberar os gases para o sistema de exaustão do laboratório.

Após combustão completa do carvão, o material presente na coluna de absorção foi filtrado a vácuo, mantido no dessecador por 24 horas e armazenado em sacos plásticos lacrados até o processo de avaliação da captura. As cinzas geradas pela queima, que ficaram no forno após a combustão, também foram recolhidas e armazenadas para análises posteriores.

Em todos os ensaios de captura utilizou-se a relação estequiométrica entre o enxofre e o calcário. Foi considerado a análise CHNS do carvão de Candiota/RS para estimar a massa de enxofre presente no carvão e, com isso, calcular a massa de SO₂ que é liberada considerando a queima completa. A massa de calcário necessária para absorver todo o SO₂, conforme as reações R-4.1 e R-4.2, e considerando a pureza do calcário, foi de 2,624g.



Como se tem a análise CHNS do carvão, para estimar estequiometricamente a vazão de ar necessária para queima completa do carvão, foram consideradas as reações de formação dos gases abaixo, a partir de produtos contendo apenas os elementos respectivos:





Dessa forma, a quantidade de oxigênio necessário para levar seus elementos a óxidos foi calculada e o volume de ar foi obtido considerando que a densidade do ar a 25°C e 1atm é de 1,1839 kg/m³. Considerou-se que a combustão do carvão ocorre a partir de 400°C, então, o tempo de queima em um ensaio com taxa de 5°C/min é de 240 minutos e a vazão de ar necessária é de aproximadamente 0,9 L/min. Dessa forma, foram feitos experimentos com vazão de 3,0; 4,5 e 6,0 L/min de ar (237, 405 e 574% de excesso de ar, respectivamente), para avaliar a absorção do SO₂ pela suspensão de calcário.

Detalhes do cálculo da quantidade de matéria-prima e de ar teórico para queima do carvão encontram-se no Apêndice A.

4.4 Planejamento Experimental dos Ensaio de Captura

Inicialmente, foram programados ensaios “testes” para assegurar o pleno domínio do funcionamento e da operação do sistema de captura de SO₂. Esses ensaios preliminares foram feitos com o calcário C-50F e tinham o objetivo de avaliar a captura e comparar os diferentes métodos desenvolvidos para estimativa da eficiência de absorção de SO₂. Para isso, foram realizados cinco ensaios de captura com o calcário C-50F e utilizando 50 gramas de carvão, nas seguintes condições:

Tabela 4.3: Condições dos ensaios preliminares com o calcário C-50F.

Ensaio com o calcário C-50F	E1	E2	E3	E4	E5
Vazão de ar (L/min)	3	3	3	6	6
Razão de aquecimento (°C/min)	5	7	10	5	5
Temperatura de queima (°C)	700	700	700	600	500

Em seguida, foram conduzidos ensaios para determinação da absorção do SO₂. Como durante os ensaios preliminares com o calcário C-50F observou-se que parte do calcário estava aderindo à parede da coluna de absorção, devido ao seu tamanho de partícula, optou-se por realizar os ensaios finais com o calcário AL-300, que tinha uma granulometria maior, o que fazia com que ele não aderisse à parede e não prejudicasse a absorção.

Para avaliação do percentual de SO₂ absorvido pelo calcário e do rendimento, os ensaios de captura foram feitos conforme um planejamento fatorial, cujo objetivo foi avaliar a influência das variáveis mais relevantes e da interação entre essas variáveis. O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais.

O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. Quando os termos de interação entre os fatores são adicionados, o modelo é capaz de representar alguma torção que haja no plano. Dependendo da curvatura desse plano, um modelo quadrático, chamado de “modelo de superfície de resposta de segunda ordem” deve ser proposto, conforme Equação 4.6 (CALADO e MONTGOMERY, 2003):

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon$$

Equação 4.6

De modo a estimar todos os parâmetros desse modelo, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem aos pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usuais dos efeitos.

Dessa forma, foi feito um planejamento fatorial em dois níveis com pontos centrais, pois o objetivo era verificar como os parâmetros influenciavam as variáveis de saída pelos chamados efeitos principais, ou seja, ajustada uma reta onde os coeficientes angulares fornecem a relação entre as variáveis.

Baseado na revisão bibliográfica, os parâmetros considerados representativos para avaliação foram: vazão de ar e temperatura máxima de queima. Os limites do plano fatorial foram baseados na análise prévia da literatura e nas limitações físicas do sistema de captura, formando as condições de análise apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores das variáveis para os limites do planejamento experimental.

Limites do planejamento	Inferior	Médio	Superior
Vazão de ar (L/min)	3	4,5	6
Temperatura de queima (T _{máx}) (°C)	500	600	700

Para manter o mesmo volume total de ar que entra durante os ensaios que possuem a mesma vazão, porém temperaturas diferentes, calculou-se o tempo de queima necessário após chegar a temperatura máxima. Dessa forma, os ensaios até 700°C ficaram 180 minutos em

700°C, totalizando 315 minutos de ensaio. Para manter esse mesmo tempo total, os ensaios com $T_{m\acute{a}x.} = 600^{\circ}\text{C}$ ficaram 200 minutos em $T_{m\acute{a}x.}$ e os ensaios até $T_{m\acute{a}x.} = 500^{\circ}\text{C}$ ficaram 220 minutos em $T_{m\acute{a}x.}$

Com isso, mantendo o mesmo tempo total em cada ensaio, variou-se o volume de ar que entra em função apenas da vazão de ar (Volume de ar = vazão * tempo). Assim, os ensaios a 500 e 700°C com 3L/min tem a mesma quantidade de ar total entrando, pois o tempo e a vazão de ar são iguais. O mesmo ocorre nos ensaios a 500 e 700°C com 6L/min.

A Tabela 4.5 apresenta as condições de todos os ensaios de captura realizados com o calcário AL-300.

Tabela 4.5: Condições dos ensaios de absorção com o calcário AL-300.

Experimento	A1	A2	A3	A4	PCs
Vazão de ar (L/min)	3	6	3	6	4,5
Razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	5	5	5	5	5
Temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$)	700	700	500	500	600
Tempo em $T_{m\acute{a}x}$ (min)	180	180	220	220	200

A partir desses resultados, a análise do planejamento fatorial irá fornecer um modelo que indica o quanto a vazão (V) e a temperatura máxima de queima (T) influenciam no rendimento de absorção, conforme a Equação 4.7.

$$\% \text{Rendimento} = \beta_0 + \beta_1 \cdot V + \beta_2 \cdot T + \beta_{12} \cdot V \cdot T + \beta_{11} \cdot V^2 + \beta_{22} \cdot T^2 + \varepsilon$$

Equação 4.7

Através desse modelo é possível prever valores para a variável de resposta (rendimento), fixando-se os valores de vazão e temperatura, dentro da faixa dos valores experimentais.

4.5 Estimativa da Eficiência da Absorção de SO_2

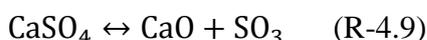
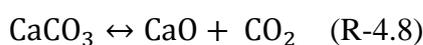
Para avaliação da captura foram feitas análises por TG e DTG do produto residual final após absorção e das cinzas após a queima, realizadas em equipamento da *TA Instruments*, modelo Q600. Nas análises do produto residual após absorção, as condições foram: 5 mg de massa de amostra, razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C (para os ensaios com o calcário AL-300) e 1350°C (para os ensaios com o calcário C-50F), utilizando vazão de 100 mL/min e N_2 como gás de arraste. Já

nas análises das cinzas após a queima do carvão, as condições foram: 10 mg de massa de amostra, razão de aquecimento de 10°C/min, aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C utilizando vazão de 100 mL/min e ar como gás de arraste.

Também foram realizadas análises de FRX das cinzas para obtenção do percentual de enxofre e cálculo da massa de enxofre liberada pela queima do carvão.

A análise termogravimétrica mede e registra a perda ou ganho de massa de uma amostra em função da temperatura a que está submetida em um processo térmico. Dessa forma, a partir das curvas TG e DTG é possível saber quantas etapas de perda de massa ocorreram e qual o percentual de massa perdido em cada uma delas (DWECK, 2008).

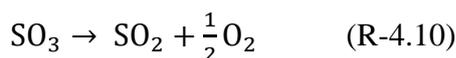
Quando o resíduo da absorção é submetido à análise térmica até 1350°C, os produtos que inicialmente se decompõem são: o sulfato de cálcio di-hidratado e o carbonato de cálcio que não reagiu, conforme reações R-4.7 e R-4.8. A seguir, decompõe-se o sulfato de cálcio anidro gerado na reação R-4.7, conforme reação R-4.9 (DWECK e SOUZA, 1989; PUTNIS et al, 1990):



A primeira reação (R-4.7), que ocorre entre 100 e 200°C, corresponde à desidratação do sulfato de cálcio di-hidratado liberando água e gerando sulfato de cálcio anidro.

A segunda reação (R-4.8), quando ocorre, corresponde à decomposição do carbonato de cálcio residual, indicando que nem todo o calcário disponibilizado foi gasto na absorção. Essa reação ocorre entre 600 e 800°C.

Por fim, a terceira reação (R-4.9) ocorre entre 1050 e 1350°C e corresponde à decomposição do sulfato de cálcio anidro gerado na reação R-4.7, liberando SO₃, gás que nessa faixa de temperatura se decompõe em SO₂ + 1/2O₂, conforme reação R-4.10:



O percentual de perda de massa, tanto de H₂O como de CO₂ ou SO₃, pode ser utilizado para calcular quanto de enxofre foi absorvido pelo calcário, de acordo com as relações estequiométricas das reações R-4.7 a R-4.9.

No entanto, não é possível comparar diretamente o resultado da curva TG do resíduo de absorção, com a curva TG de decomposição do calcário original. Isto porque, por serem diferentes as composições químicas iniciais dessas amostras, mesmas variações percentuais

das curvas TG citadas, que estão em base às respectivas massas iniciais, apresentam composições químicas diferentes e, portanto, não comparáveis. Para que essa comparação seja feita corretamente, é necessário que as curvas TG estejam em uma base de mesma composição.

Pelas reações R-4.8 e R-4.9, observa-se que o óxido de cálcio é o composto comum resultante das duas decomposições, e que os produtos de decomposição finais, tanto do calcário original como do resíduo da absorção, tem mesma composição em óxidos, pois além de terem o mesmo percentual de CaO, tem mesmo percentual de outros óxidos presentes no calcário original.

➤ *Conversão de curvas TG para base de mesma composição*

Para poder fazer comparações entre valores de duas curvas TG de produtos diferentes A e B, onde B tenha sido gerado a partir de um processamento do produto A, é necessário que as respectivas curvas TG estejam em base de uma massa de mesma composição como previamente exposto.

Para facilitar a interpretação e comparação de dados depois de feita a conversão, em geral, essa massa de mesma composição é a massa inicial do produto que tenha gerado aquele com o qual se deseja fazer a comparação. No presente caso, o calcário original usado na absorção seria o produto A, e o produto dele resultante após a absorção seria o produto B.

Para converter os valores das massas de uma curva TG de uma amostra B em base à sua massa inicial ($M_{B,i}$), para a base da massa inicial de outra amostra A ($M_{B,A}$), deve-se primeiro verificar qual é o ponto da curva TG de B ($M_{cal,B}$) que tem uma mesma composição de massa calcinada do que a de um ponto da curva TG da amostra A em base à sua massa inicial ($M_{cal,A}$).

A seguir a conversão é feita multiplicando todos os pontos $M_{B,i}$ da curva TG de B original, por um fator f conforme as Equações 4.8 e 4.9:

$$M_{B,A} = M_{B,i} * f$$

Equação 4.8

$$\text{Onde: } f = \frac{M_{cal,A}}{M_{cal,B}}$$

Equação 4.9

Desta forma, variações de massa percentuais podem ser comparadas direta e corretamente entre os produtos, pois elas estão, após conversão, em base a uma mesma massa

e de mesma composição, no caso, em base à massa inicial do produto A, que no caso é o calcário original.

A seguir, são detalhados os dois métodos que foram desenvolvidos anteriormente pelo grupo de pesquisa (BARBOZA, 2017), e que tem como base dados de análises por TG feitas com resíduo de captura de SO₂ até 1350°C, e outros dois novos métodos desenvolvidos neste trabalho que tem como base dados de análises por TG do resíduo até 1000°C.

4.5.1 Método 1: Método de cálculo do % de SO₂ absorvido a partir do % H₂O liberado na decomposição do sulfato de cálcio di-hidratado na curva TG

Após a conversão da curva TG do produto de absorção de SO₂, para a base da massa inicial do calcário original, o percentual em massa de água perdido entre 100 e 200°C, resultante da decomposição do CaSO₄.2H₂O, pode ser usado para calcular o percentual de CaSO₄ anidro formado durante a análise. Dessa forma, de acordo com a estequiometria da reação R-4.7 tem-se que:

$$\%CaSO_4 (B,A) = \frac{136 \cdot \%H_2O_{(B,A)}}{36}$$

Equação 4.10

Por estequiometria, pode-se calcular o percentual de SO₃ contido na amostra de CaSO₄:

$$\%SO_3 (B,A) = \frac{80 \cdot \%CaSO_4 (B,A)}{136}$$

Equação 4.11

Com o percentual de SO₃ calculado, obtém-se facilmente o percentual de SO₂ que foi captado pelo calcário, de acordo com a estequiometria da reação R-4.10.

$$\%SO_2 (B,A) = \frac{64 \cdot \%SO_3 (B,A)}{80}$$

Equação 4.12

Substituindo a Equação 4.10 na Equação 4.11 e a seguir substituindo esta na Equação 4.12, obtém-se a relação entre o %SO₂ e o %H₂O:

$$\%SO_2 (B,A) = \frac{64 \cdot \%H_2O_{(B,A)}}{36}$$

Equação 4.13

4.5.2 Método 2: Método de cálculo do % de SO₂ absorvido a partir do % SO₃ liberado na decomposição do sulfato de cálcio anidro na curva TG

Após a conversão da curva TG do produto de absorção de SO₂ para a base da massa inicial do calcário original, como o percentual de SO₃ total liberado na decomposição do sulfato de cálcio anidro formado durante a análise térmica ocorre entre 1050 e 1350°C, conforme reação R-4.9, obtém-se facilmente o percentual de SO₂ que foi capturado pelo calcário, de acordo com a estequiometria da reação R-4.10.

$$\%SO_{2(B,A)} = \frac{64 \cdot \%SO_{3(B,A)}}{80}$$

Equação 4.14

4.5.3 Método 3: Método de cálculo do % de SO₂ absorvido a partir do % CO₂ liberado na decomposição do carbonato de cálcio residual na curva TG

Após a conversão da curva TG do produto de absorção de SO₂, para a base da massa inicial do calcário original, o percentual em massa de CO₂ perdido entre 500 e 800°C, resultante da decomposição do CaCO₃ residual, pode ser usado para calcular o percentual de CO₂ anidro liberado na coluna, responsável pela absorção do SO₂, conforme a Equação 4.15:

$$\%CO_{2(B,A)\text{liberado}} = \%CO_{2\text{calcário}} - \%CO_{2(B,A)\text{resíduo}}$$

Equação 4.15

Onde: %CO_{2calcário} = %CO₂ presente no calcário antes da absorção (44%);

%CO_{2(B,A)resíduo} = %CO₂ presente no resíduo após absorção em base a massa inicial do calcário original.

Dessa forma, de acordo com a estequiometria da reação R-4.2, pode-se obter o percentual de SO₂ que foi captado pelo calcário.

$$\%SO_{2(B,A)} = \frac{64 \cdot \%CO_{2(B,A)\text{liberado}}}{44}$$

Equação 4.16

4.5.4 Método 4: Método de cálculo do % de SO₂ absorvido a partir da estimativa do %SO₃ via dados da curva TG

Conforme visto no Método 2, o percentual de SO₃ liberado só é obtido diretamente dos dados da curva TG quando a análise vai até 1350°C, pois só entre 1050°C e 1350°C é que ocorre a decomposição do CaSO₄ anidro.

Porém quando a análise é feita desta forma, ocorre a fusão da mistura de óxidos finais presentes gerados, ficando a massa fundida resfriada aderida à base do cadinho de alumina utilizado, impossibilitando o seu reuso, tornando esse tipo de análise muito dispendiosa.

Para evitar esse fato, e visando reutilizar os cadinhos de alumina, foi desenvolvido um novo método para conversão da curva TG proveniente do resíduo de calcário após absorção de SO₂, a partir de dados de sua análise térmica apenas até 1000°C, conforme apresentado a seguir.

Considerando dados da curva TG obtida em base à massa inicial do resíduo, aplicou-se o seguinte procedimento:

Pelo teor de H₂O perdida pelo sulfato de cálcio di-hidratado (CaSO₄.2H₂O) presente no resíduo, que também pode ser expresso como CaO.SO₃.2H₂O, tem-se que o teor de SO₃ presente na massa residual da curva TG, tanto após formação de sulfato de cálcio anidro formado via reação R-4.9, como na massa final calcinada a 1000°C após a decomposição do carbonato residual via reação R-4.8, é dado pela Equação 4.17:

$$\%SO_{3(B,A)} = \frac{80 \cdot \%H_2O_{(B,A)}}{36}$$

Equação 4.17

Como temos o teor total de óxidos do resíduo após absorção a 1000°C ($M_{ox,B,1000^\circ C}$), o teor $X_{ox,B,A}$ dos óxidos do carbonato original neste resíduo é dado pela Equação 4.18:

$$X_{ox,B,A} = M_{ox,B,1000^\circ C} - \%SO_{3,B,A}$$

Equação 4.18

Como sabemos pela curva TG do calcário original seu teor de óxidos, que é dado pela sua massa calcinada a 1000°C ($M_{cal,CaCO_3}$), o fator de conversão F da curva TG do resíduo de calcário para a base da massa inicial do calcário original nesse caso é dado por:

$$F = \frac{M_{cal,CaCO_3}}{X_{ox,B,A}}$$

Equação 4.19

Após esta conversão, é possível estimar o percentual de SO₂ capturado pelo calcário através de dois métodos: pelo percentual em massa de água perdida na decomposição do sulfato de cálcio di-hidratado entre 100 e 200°C (Método 4.1), usando a Equação 4.13 ou pelo percentual em massa de CO₂ perdido na decomposição do carbonato de cálcio residual entre 500 e 800°C (Método 4.2), usando as Equações 4.15 e 4.16.

4.5.5 Cálculo do Rendimento da Absorção

Para de obter o rendimento do processo deve-se considerar além da massa de S capturada pelo calcário, a massa de S que foi liberada pela queima do carvão. Dessa forma, pode-se dizer que:

$$\text{Rendimento} = \frac{MS_{\text{capturada}}}{MS_{\text{liberada}}} \cdot 100$$

Equação 4.20

Onde: $MS_{\text{capturada}}$ = massa de enxofre capturada pelo calcário (g);

MS_{liberada} = massa de enxofre liberada pela queima do carvão (g).

A massa de enxofre capturada pelo calcário ($MS_{\text{capturada}}$) pode ser obtida através de um balanço de massa para estimar a quantidade efetivamente absorvida na forma de SO_2 , conforme Equação 4.21:

$$MS_{\text{capturada}} = MS_{\text{final}} - m_{CaCO_3} \cdot \%S_{CaCO_3}$$

Equação 4.21

Onde: m_{CaCO_3} = massa de calcário utilizada para captação em cada ensaio (g);

$\%S_{CaCO_3}$ = porcentagem de S presente no calcário (obtido pela análise de FRX);

MS_{final} = massa total de S presente no calcário após cada ensaio de absorção (g).

A massa de enxofre absorvida pelo calcário após o ensaio pode ser obtida de acordo com a relação estequiométrica entre S e SO_2 :

$$MS_{\text{final}} = \frac{m_{SO_2} \cdot 32}{64}$$

Equação 4.22

A massa de SO_2 absorvida pelo calcário após cada ensaio (m_{SO_2}) pode ser obtida pela Equação 4.23:

$$m_{SO_2} = \frac{m_{CaCO_3} \cdot \%SO_2}{100}$$

Equação 4.23

Onde: m_{CaCO_3} = massa de calcário utilizada para captação em cada ensaio (g);

$\%SO_2$ = percentual de SO_2 que foi captado pelo calcário em cada ensaio.

Note que o $\%SO_2$ pode ser obtido através dos métodos descritos acima (item 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3 e 4.5.4).

A massa de enxofre liberada pela queima pode ser calculada conforme Equação 4.24.

$$MS_{\text{liberado}} = m_{cv,i} \cdot \%S_{cv,i} - m_{cz,i} \cdot \%S_{cz,f}$$

Equação 4.24

Onde: $m_{cv,i}$ = massa de carvão inicial (g);

$\%S_{cv,i}$ = porcentagem de S inicial presente na amostra de carvão (obtido pela análise de CHNS);

$\%S_{cz,f}$ = porcentagem de S presente nas cinzas no final do ensaio (obtido pela análise FRX);

$m_{cz,f}$ = massa de cinzas no final do ensaio (g).

Para conversão de resultados do %massa de óxidos por FRX (%FRX) de uma amostra que não levou em consideração a perda ao fogo da amostra para %massa real de óxidos da amostra, deve-se utilizar a Equação 4.25:

$$\%massa = \frac{\%FRX \cdot \%óxidos\ residuais}{100}$$

Equação 4.25

Onde: %óxidos residuais = todos os óxidos que ficaram após a queima até 1000°C (100 - %perda ao fogo);

%perda ao fogo (P.F.) = percentual de massa de amostra inicial que é perdido durante sua queima até 1000°C (obtido pela análise térmica da amostra).

Como o resultado do FRX apresenta o %SO₃, este deve ser convertido para calcular o percentual de enxofre presente nas cinzas (%S_{cz,f}), conforme a relação estequiométrica entre SO₃ e S:

$$\%S_{cz,f} = \frac{32}{80} \cdot \%SO_{3\ cz,f}$$

Equação 4.26

Onde %SO_{3cz,f} = porcentagem de SO₃ real (considerando a P.F.) presente nas cinzas (obtido pela análise de FRX).

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Calcário

5.1.1 Análise Térmica

A Figura 5.1 apresenta as curvas TG e DTG obtidas para os calcários utilizados (C-50F e AL-300), que foram realizadas a 10°C/min, de temperatura ambiente até 1000°C, em atmosfera de N₂.

Observa-se, por meio da curva DTG, que há uma etapa de perda de massa, que ocorre entre 600° e 800°C, referente à decomposição do carbonato de cálcio, que libera CO₂. Da temperatura ambiente até o início da decomposição do CaCO₃, ocorre uma perda inicial de aproximadamente 0,7 e 1,5% em massa para os calcários C-50F e AL-300, respectivamente, devido à umidade presente na amostra de calcário e decomposição de outros compostos presentes.

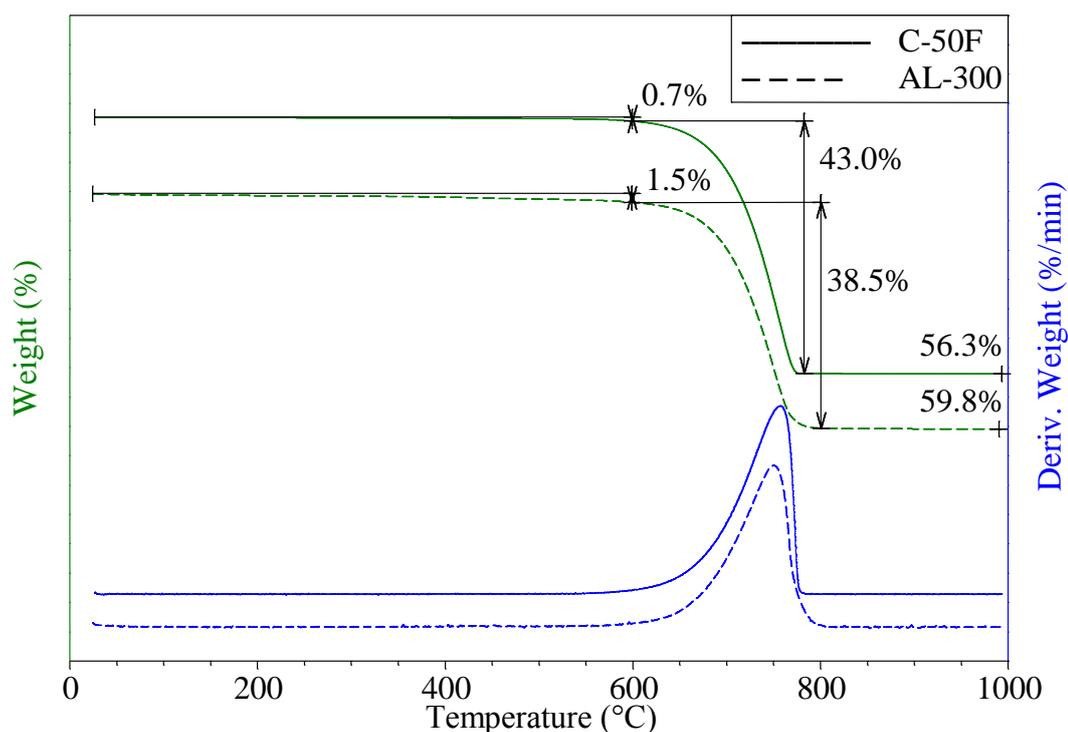


Figura 5.1: Comparação das curvas TG e DTG dos calcários C-50F e AL-300 (curvas do calcário AL-300 foram transladadas para melhor visualização).

A decomposição ocorre segundo a reação: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

Durante a decomposição dos calcários C-50F e AL-300 ocorreram 43,0 e 38,5% de perda de massa respectivamente, em relação às respectivas massas iniciais, devido a liberação de CO_2 . Dessa forma, conclui-se que as amostras de calcário C-50F e AL-300 apresentam, respectivamente, 97,7 e 87,5% de carbonato de cálcio em sua composição.

5.1.2 Fluorescência de Raios-X

O resultado das análises de Fluorescência de Raios-X dos calcários C-50F e AL-300 é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultado da análise de fluorescência de raios-X dos calcários C-50F e AL-300.

Óxido	Calcário AL-300	Calcário C-50F
	%massa	%massa
CaO	43,91	47,17
Sc ₂ O ₃	4,11	4,55
SiO ₂	3,07	0,63
Al ₂ O ₃	2,03	0,46
MgO	1,92	0,86
PdO	1,29	1,08
Fe ₂ O ₃	1,12	0,24
Rh ₂ O ₃	0,91	0,66
Outros	1,40	0,60
P.F.	40,24	43,75
Total	100,00	100,00

*P.F. = perda ao fogo.

Conforme esperado, o cálcio é o elemento presente em maior quantidade, sendo que a perda ao fogo, diferença de massa perdida durante a análise até 1000°C, determinada foi de 40,24 e 43,75% para os calcários AL-300 e C-50F, respectivamente.

5.2 Caracterização do Carvão

5.2.1 Distribuição Granulométrica

O processo de beneficiamento do carvão para sua utilização nos ensaios, conforme descrito no item 4.1.2, pode ser representado pelo esquema abaixo:



Figura 5.2: Processo de beneficiamento do carvão para sua utilização nos ensaios.

Inicialmente, o carvão proveniente da mina passou apenas uma vez pelo moinho de discos, apresentando a seguinte distribuição granulométrica após esta etapa:

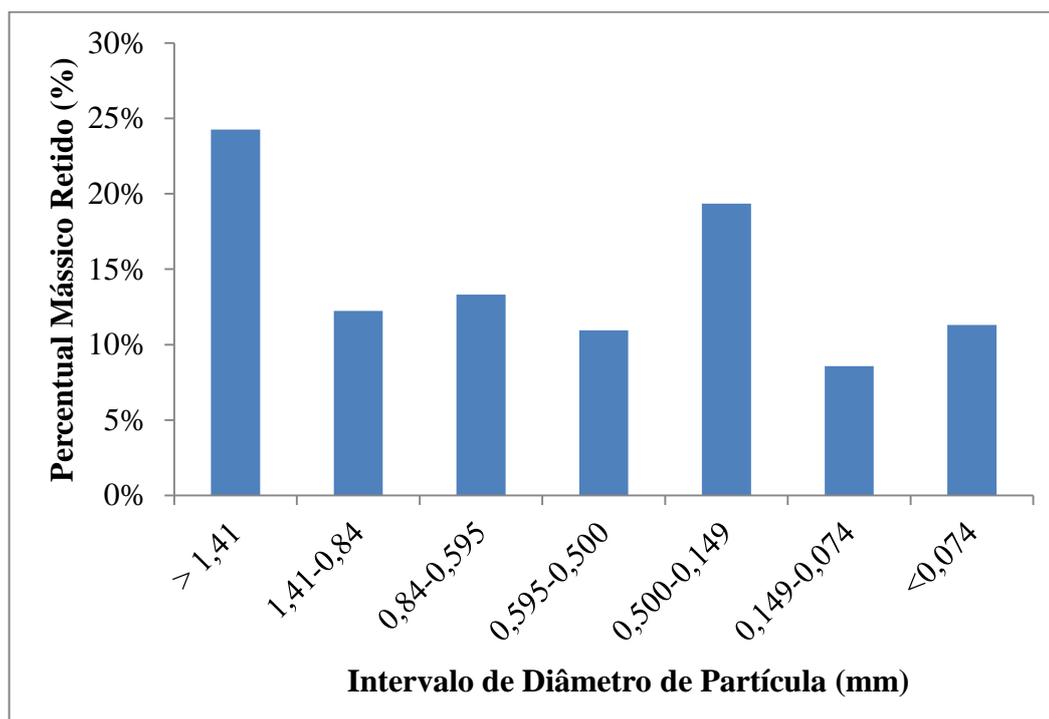


Figura 5.3: Distribuição granulométrica do carvão após moído com moinho de discos.

No entanto, essa distribuição de partículas não garantiu a queima completa do carvão, após a realização de testes preliminares. Então, o carvão foi moído utilizando moinho de bolas de ferro, durante 2 horas, a fim de reduzir o tamanho de partículas. A distribuição granulométrica do carvão após passar pelo moinho de bolas é apresentada na Figura 5.4.

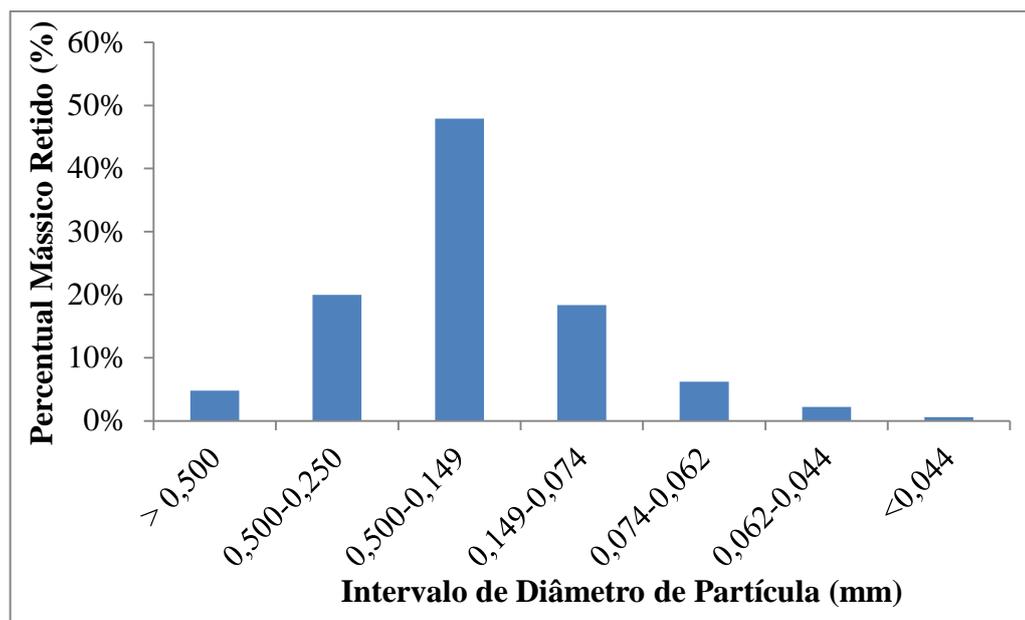


Figura 5.4: Distribuição granulométrica do carvão após moído com moinho de discos e de bolas.

Após a primeira moagem, apenas 39,23% do carvão estava abaixo de 35 mesh (0,5 mm) e esse percentual passou para 95,21% após a segunda moagem, podendo-se verificar dessa forma, a eficiência do moinho de bolas e melhor adequação granulométrica do carvão para posterior queima nos testes de absorção do SO_2 .

5.2.2 Análise Térmica

A Figura 5.5 apresenta a comparação das curvas TG e DTG obtidas através da análise térmica do carvão em ar e com diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 15 e 20°C/min.

As fases de perda de massa são semelhantes visto que se trata do mesmo material analisado em diferentes razões de aquecimento. Fica claro através da comparação entre as curvas que a razão de aquecimento influencia no processo de combustão. Quanto maior a razão de aquecimento, mais rápido irão ocorrer as transformações e maiores são os picos, sejam de DTG, DSC ou DTA, pois a taxa máxima de reação e a velocidade das reações serão maiores, como serão também as temperaturas de máximo dos picos e do final das transformações.

A princípio, é possível observar, por meio das curvas DTG da Figura 5.5, duas principais etapas de perda de massa. A primeira etapa refere-se à volatilização da água livre presente nos poros, que ocorre até 150°C aproximadamente. Em seguida, entre 200 e 600°C ocorre a etapa de perda de massa devido a combustão do carvão. Cabe ressaltar que, durante a combustão, também ocorrem a desidroxilação das argilas presentes e a decomposição da pirita seguida pela oxidação do enxofre (DWECK, 2008).

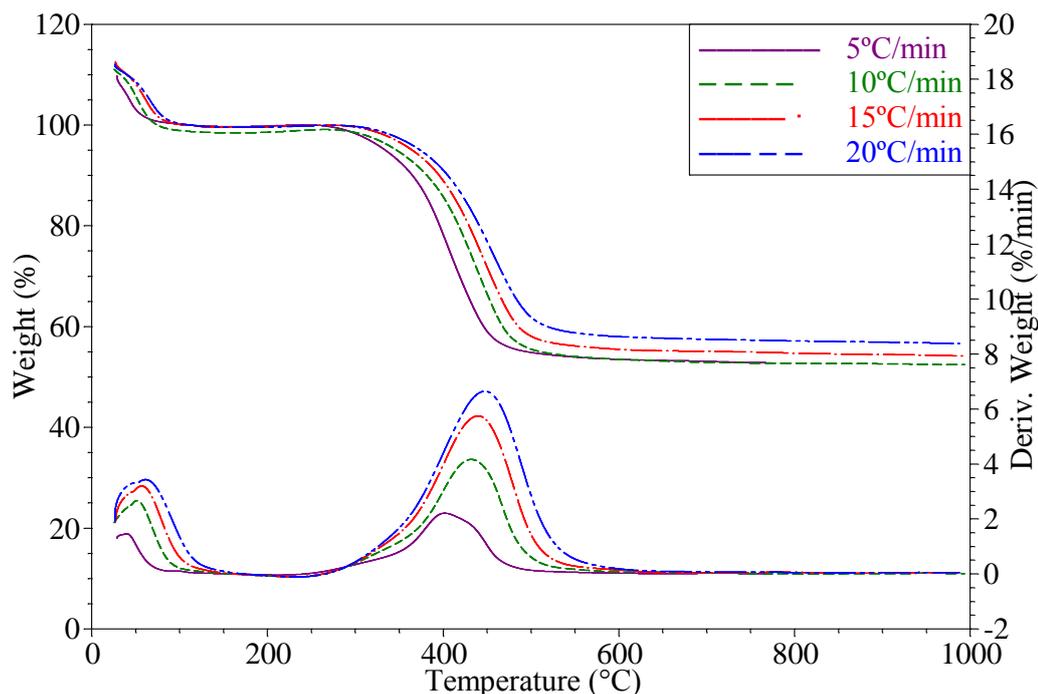


Figura 5.5: Curvas TG e DTG (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min.

As curvas DTG são apresentadas em mais detalhes na Figura 5.6. A Figura 5.7 apresenta as segundas derivadas das curvas DTG, obtidas pelo método numérico descrito no Item 4.2.3. As Figuras 5.8 a 5.11 mostram, respectivamente, as curvas DTA, segundas derivadas das curvas DTA (D2DTA), as curvas DSC e as segundas derivadas das curvas DSC (D2DSC).

As segundas derivadas das curvas de DTG, DTA e DSC foram estudadas para uma análise mais minuciosa acerca da combustão do carvão e para verificar a existência de picos escondidos. Como pode ser observado nas Figuras 5.7, 5.9 e 5.11, além da etapa de perda de água, existem três etapas de perda de massa devido a combustão do carvão. A primeira etapa ocorre na faixa de 200-350°C e corresponde à saída e queima dos voláteis e desidroxilação dos argilominerais; a segunda, que acontece entre 300-450°C, corresponde ao pico da queima da pirita; e a terceira etapa, ocorre no intervalo de 400-600°C, corresponde à queima da fração mais pesada do carvão. Isso significa que a combustão do carvão ocorre em três estágios, devido a diferentes classes de orgânicos presentes.

Dessa forma, o que aparece nas curvas de análise térmica entre 200 e 600°C, em um único grande pico exotérmico na curva DTG, mostrada na Figura 5.6, é a soma dos efeitos da combustão dos voláteis, queima da pirita e combustão da fração mais pesada do carvão, além do que simultaneamente está ocorrendo a desidroxilação dos argilominerais.

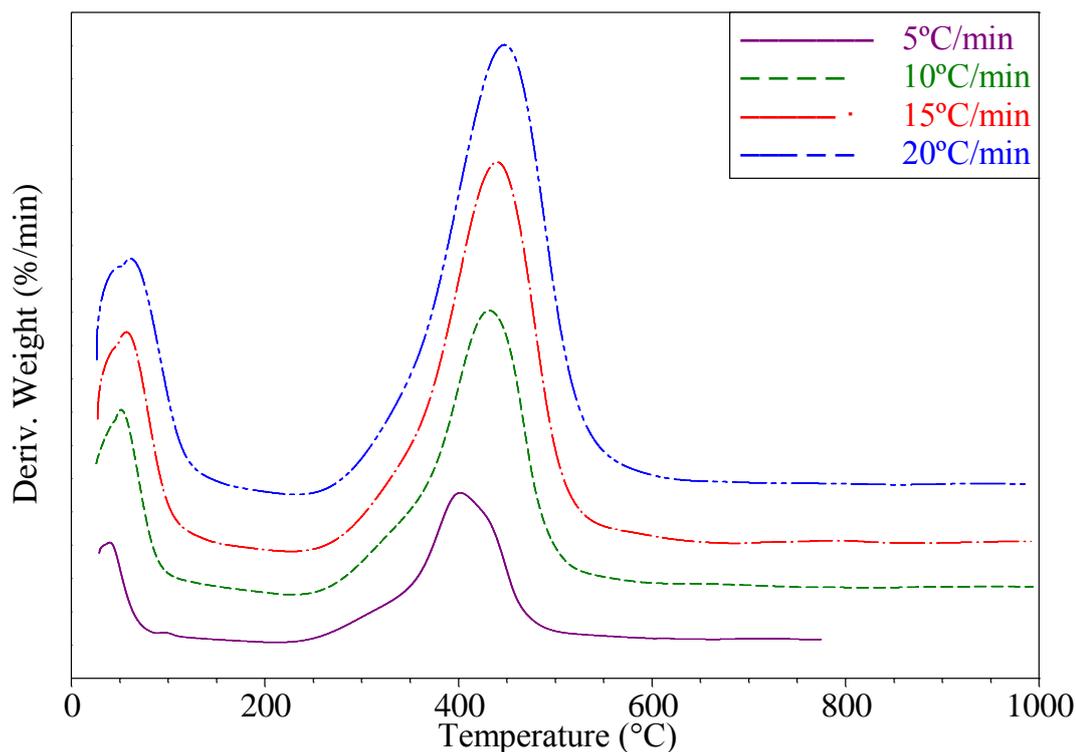


Figura 5.6: Curva DTG (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).

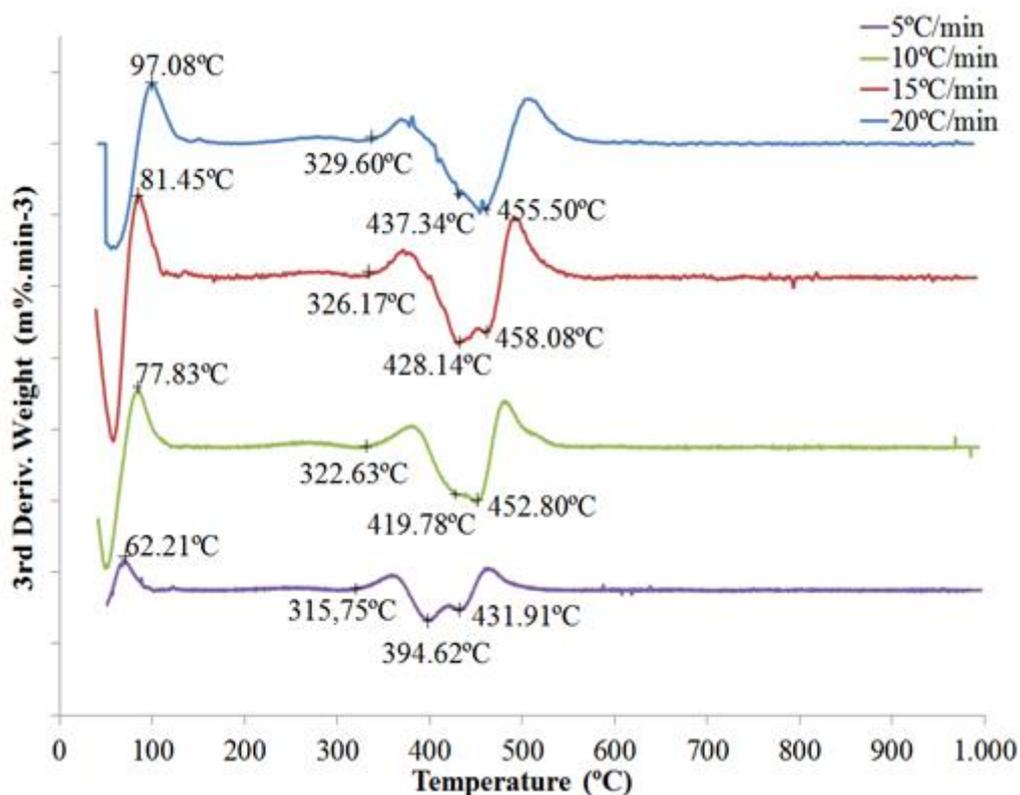


Figura 5.7: Segunda derivada da curva DTG (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).

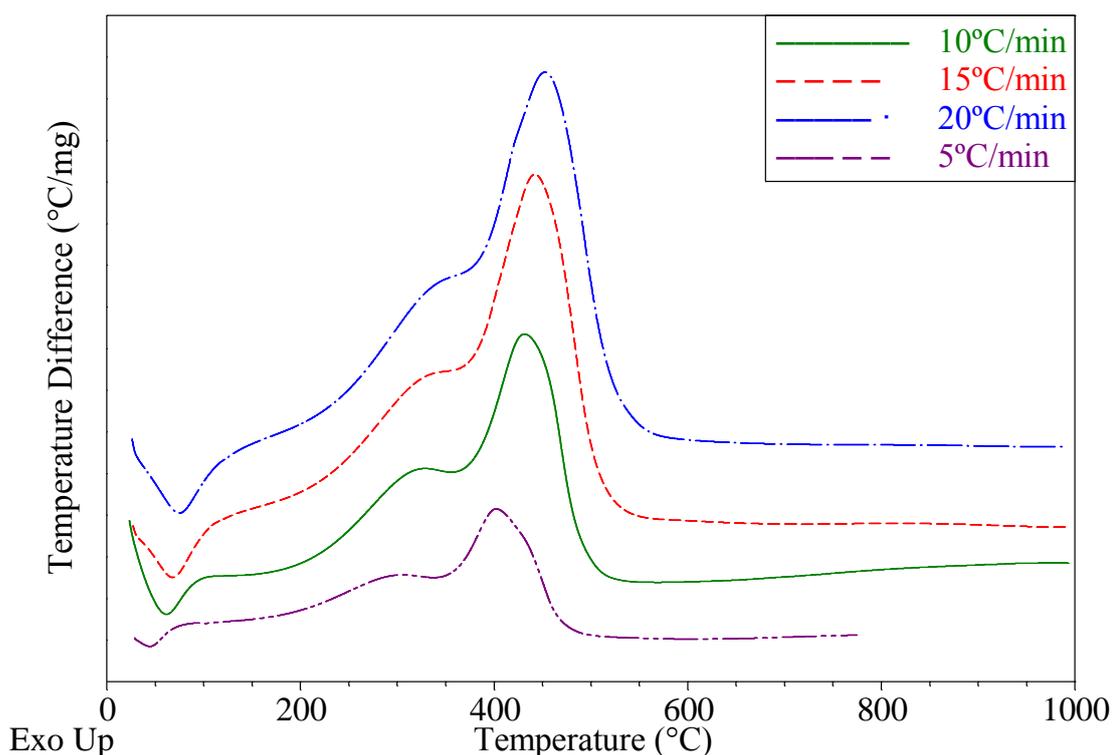


Figura 5.8: Curva DTA (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).

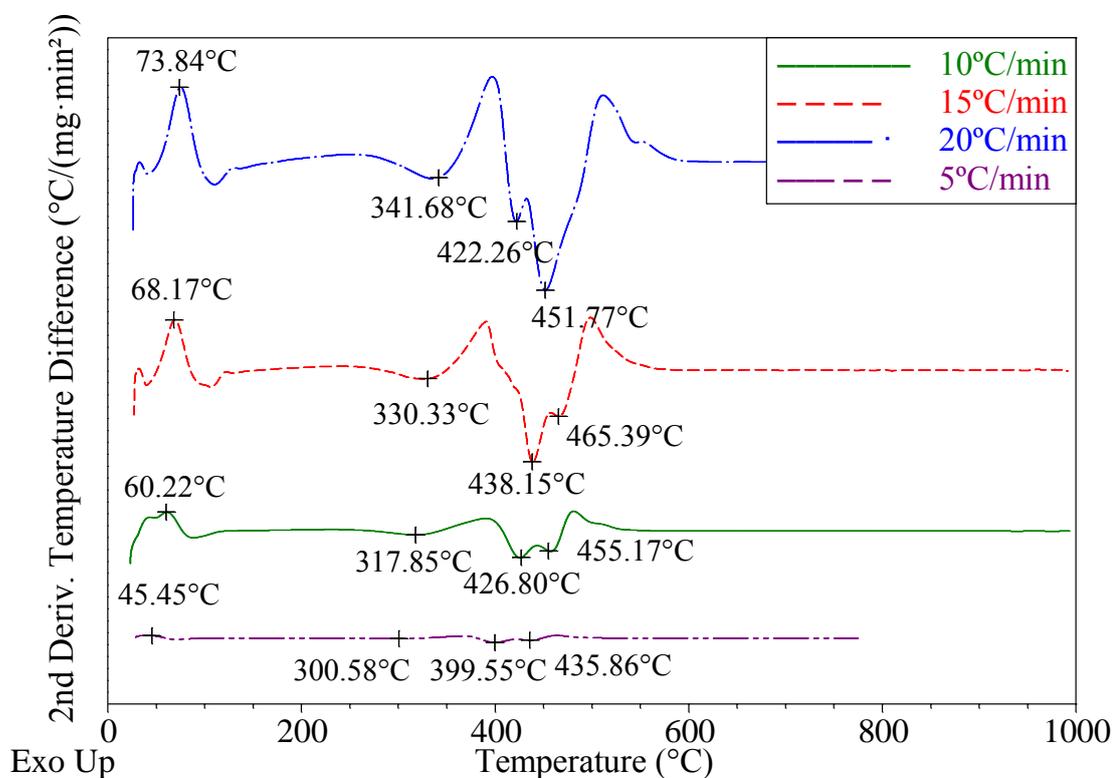


Figura 5.9: Segunda derivada da curva DTA (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).

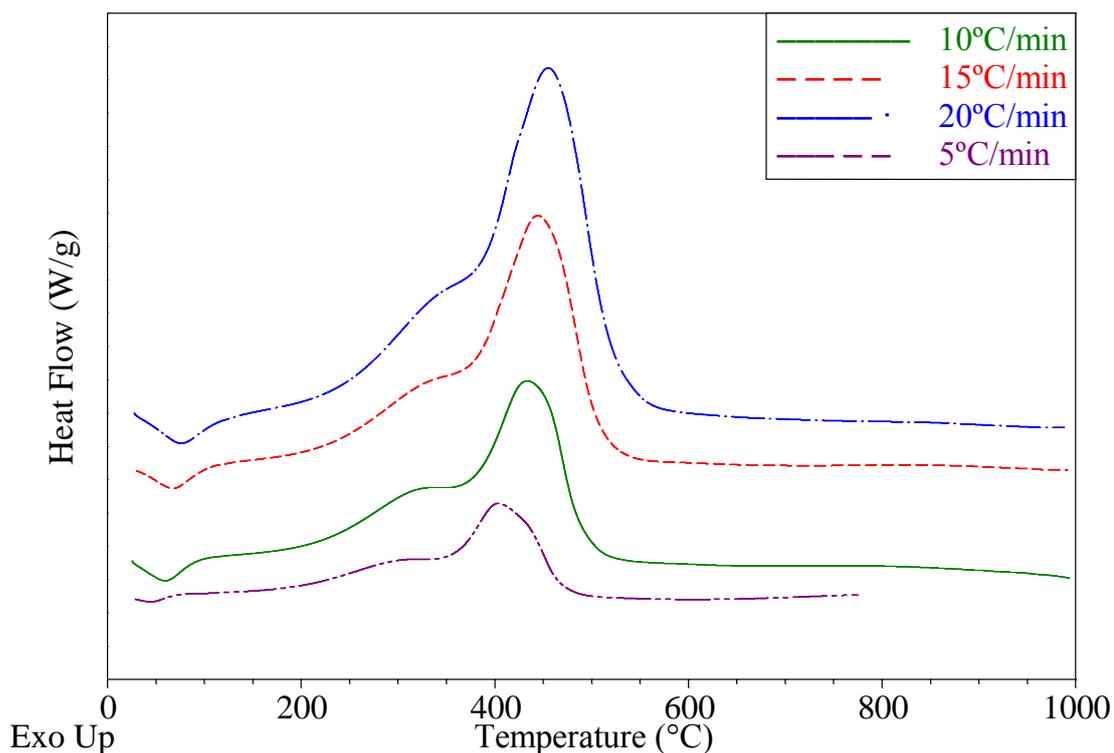


Figura 5.10: Curva DSC (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).

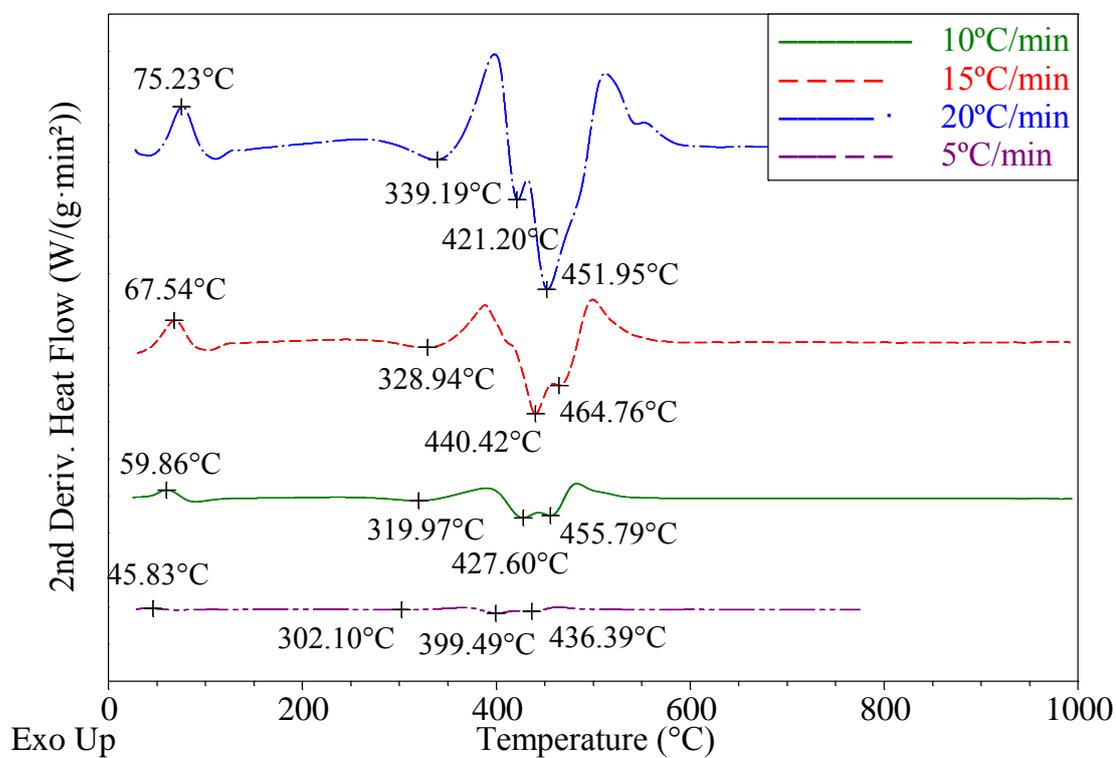


Figura 5.11: Segunda derivada da curva DSC (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C/min (curvas foram transladadas para melhor visualização).

A Tabela 5.2 apresenta um resumo das transformações verificadas para o carvão, a partir da análise das segundas derivadas das curvas DTA e DSC.

Tabela 5.2: Resumo das transformações observadas para o carvão por análise térmica em ar

Temperatura (°C)	Transformação
Até 150	Volatilização de água livre
200 – 350	Volatilização e combustão de orgânicos leves
300 – 450	Queima da pirita
400 – 600	Combustão de orgânicos pesados

Os principais resultados obtidos para o carvão através das curvas TG e DTG estão resumidos na Tabela 5.3, para as diferentes razões de aquecimento estudadas.

Tabela 5.3: Resultados obtidos para o carvão por análise térmica em ar em diferentes razões de aquecimento

Variável (m%)	$\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$	$\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$	$\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$	$\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$	Média
Massa seca	90,87	88,07	88,49	88,90	89,08
Umidade	9,13	11,93	11,51	11,10	10,92
Orgânicos e outros*	52,30	53,20	52,07	49,43	51,75
Cinzas	47,70	46,80	47,94	50,56	48,25

*água da desidroxilação dos argilominerais e parte do enxofre liberado na decomposição da pirita

Pires et al. (2001) encontraram, para o carvão de Candiota, 16,40% de umidade e 49,70% de cinzas. Lunkes (2010) também realizou a análise imediata do carvão de Candiota verificando o teor de 8,20% para umidade e 54,50% para cinzas. Vale (2016) obteve 46,70% de cinzas e 8,20% de umidade, enquanto Barboza (2017) obteve 52,90% de cinzas e 4,20% de umidade, a partir da análise térmica do carvão de Candiota. O percentual de cinzas médio e a umidade encontrados neste trabalho foram próximos aos citados nos trabalhos acima, exceto em relação ao teor de umidade encontrado por Pires et al. (2003), que foi aproximadamente o dobro do apresentado pelos demais estudos.

Em relação ao conteúdo orgânico, somado ao da água liberada na desidroxilação e o percentual de enxofre da pirita que foi liberado e transformado em SO_2 na fase gasosa, o carvão estudado apresentou em média 51,75%, sendo mais próximo ao obtido por Pires et al. (2003), que foi de 50,30%. Os demais trabalhos, por terem sido apresentados apenas os teores de orgânicos – 45,50% em Lunkes (2010), 45,20% em Vale (2016) e 42,60% em Barboza (2017) – foram de valores inferiores. Dessa forma, pode-se constatar certa variabilidade da composição química do carvão de Candiota tendo em vista a extensão das jazidas.

5.2.3 Análise CHNS

A composição química do carvão mineral usado pode ser observada na Tabela 5.4, logo abaixo. Ou seja, o carvão apresenta 1,93 kg de enxofre por 100 kg de carvão.

Tabela 5.4: Composição química do carvão mineral utilizado medido pela técnica CNHS.

Análise	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre
Amostra 1	28,07	3,21	1,23	1,41
Amostra 2	30,80	3,33	0,38	1,52
Amostra 3	25,60	2,82	1,24	2,87
Média	28,16	3,12	0,95	1,93

Observa-se que o carvão apresentou uma variação na composição elementar obtidas entre as amostra. De acordo com Castellán et al. (2003), o carvão utilizado na UTPM é *run of mine* e é suscetível a apresentar freqüentes oscilações nas suas características básicas, pois estas características variam em função da camada de carvão e com a própria frente de mineração. Em seu estudo, a análise do carvão de Candiota apresentou 1,60% de S em base seca. Barboza (2016) obteve o resultado de 2,57% de S na análise elementar realizada para o carvão utilizado na UTPM, proveniente da jazida de Candiota. De acordo com MME (2007), o carvão de Candiota apresenta 1,31% de S. Dessa forma, observa-se que o teor de enxofre do carvão de Candiota utilizado neste trabalho foi superior aos demais encontrados na literatura, exceto no caso de Barboza (2017).

5.2.4 Fluorescência de Raios-X

O resultado da análise de Fluorescência de Raios-X do carvão mineral é apresentada na Tabela 5.5. Observa-se que o carvão é composto de cerca de 32,55% de sílica e 10,57% de alumina decorrentes da presença de argila no carvão analisado.

Tabela 5.5: Resultado da análise de fluorescência de raios-X do carvão mineral

Óxido	% massa
SiO₂	32,55
Al₂O₃	10,57
Fe₂O₃	3,02
SO₃	2,63
K₂O	1,53
CaO	1,45
P.F.	48,25
Total	100,00

Os valores encontrados foram próximos aos apresentados por Barboza (2017), que obteve 31,57% de sílica e 13,84% de alumina a partir da análise FRX do carvão de Candiota.

5.3 Estudo Cinético da Queima do Carvão de Candiota

Para entender o comportamento térmico da queima do carvão do ponto de vista cinético esta parte do estudo tem como objetivo determinar a energia de ativação de cada uma das transformações que ocorrem durante a queima do mesmo, através do método de Kissinger e de métodos Isoconversionais.

5.3.1 Método Kissinger

Inicialmente, para aplicação do método de Kissinger, foram obtidas as temperaturas dos picos de máximo/mínimo das transformações que ocorreram durante a queima do carvão, para cada razão de aquecimento estudada, conforme explicado no item 4.2.1. As Figuras 5.7, 5.9 e 5.11 apresentam os dados necessários para aplicação da Equação de Kissinger.

Observa-se que a 20°C/min houve um efeito de aceleração de perda de massa pelo calor gerado nas queimas anteriores, fazendo com que as temperaturas do pico da queima da pirita e da combustão de orgânicos pesados fossem menores do que a 15°C/min. O fato acima ocorrido portanto, impede a utilização dos dados obtidos para o carvão em condições de maior razão de aquecimento para fins de análise cinética pelo método Kissinger. Em vista disto, a análise cinética do carvão para as duas últimas etapas de combustão foi feita considerando apenas os resultados obtidos nas razões de aquecimento de 5, 10 e 15°C/min.

Em seguida, a partir desses valores, plotou-se o gráfico de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$, para obter a energia de ativação, a partir do coeficiente angular da reta, de cada uma das transformações. As Figuras 5.12 a 5.15 apresentam as curvas obtidas através da aplicação da Equação de Kissinger para a etapa de perda de água, combustão de orgânicos leves, queima da pirita e combustão de orgânicos pesados, respectivamente.

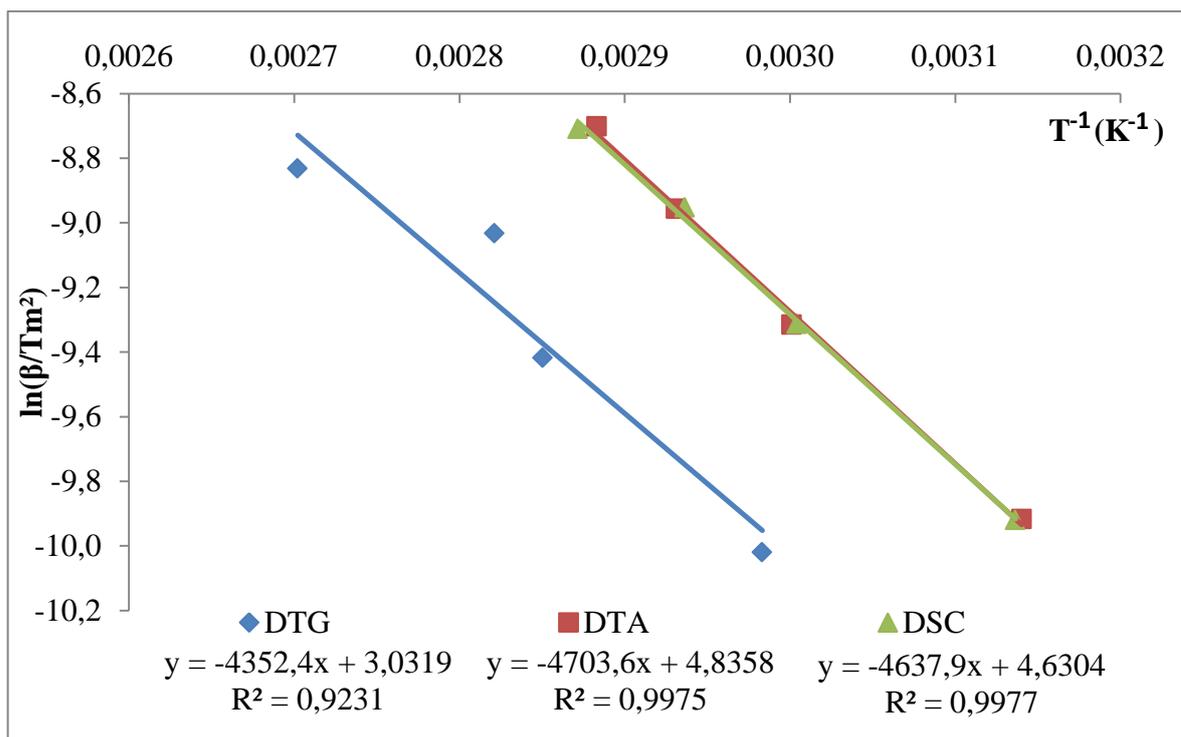


Figura 5.12: Curvas da Equação de Kissinger aplicada a etapa de volatilização de água livre

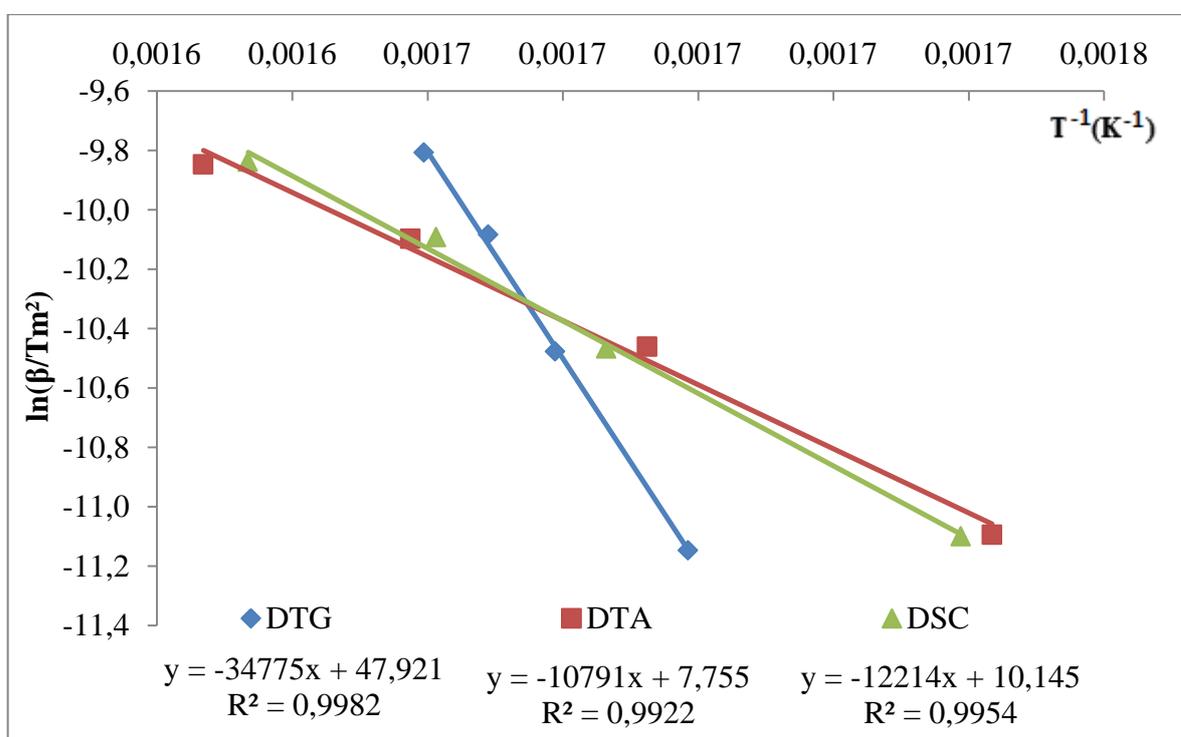


Figura 5.13: Curvas da Equação de Kissinger aplicada a etapa de combustão de orgânicos leves

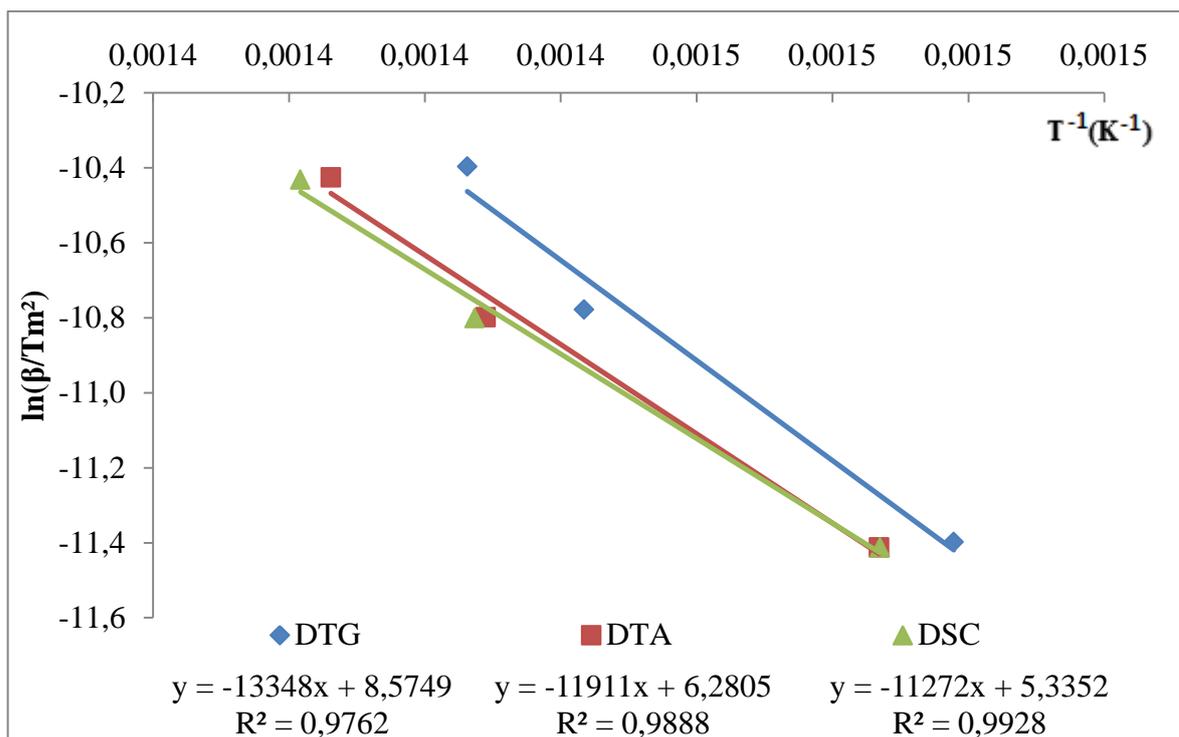


Figura 5.14: Curvas da Equação de Kissinger aplicada a etapa de queima da pirita

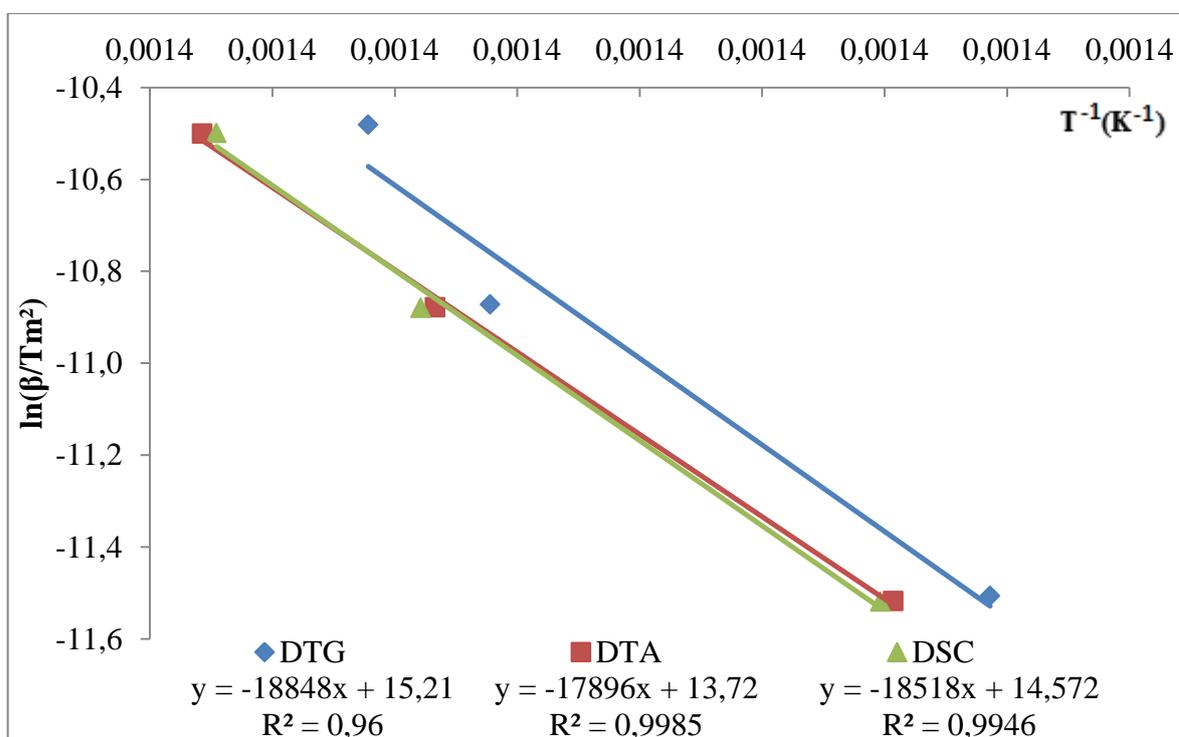


Figura 5.15: Curvas da Equação de Kissinger aplicada a etapa de combustão de orgânicos pesados

Um resumo das energias de ativação obtidas a partir da Equação de Kissinger aplicada para as temperaturas máximas das curvas DTG, DTA e DSC em cada uma das transformações é apresentado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Energias de Ativação obtidas a partir do método de Kissinger

Transformação	Energia de Ativação (kJ/mol)			
	DTG	DTA	DSC	Média
Volatilização de água livre	36,19	39,11	38,56	37,95
Combustão de orgânicos leves	289,14	89,72	101,55	160,14
Queima da Pirita	110,98	99,03	93,72	101,25
Combustão de orgânicos pesados	156,71	148,80	153,97	153,16

Observa-se que as energias de ativação obtidas pela DTG para as etapas de combustão de voláteis foram significativamente maiores que os valores calculados pelas curvas DTA e DSC. Comportamento similar, porém, em menor proporção, foi encontrado também no caso da queima da pirita. Isso ocorre porque quando se tem transformações simultâneas com perdas de massa, mas com efeitos térmicos diferentes, enquanto as curvas DTG representam a soma das taxas de perda de massa em dado tempo e/ou temperatura, as curvas DTA e DSC, por outro lado, representam a resultante dos efeitos térmicos por unidade de tempo respectivos, que por terem sinais opostos, tem menor módulo.

Na verdade, as energias de ativação obtidas a partir de picos de DTG são proporcionais à soma da taxa de perda de massa total. Os obtidos a partir de picos DSC ou DTA são proporcionais à energia resultante de energia de combustão exotérmica menos a energia endotérmica de volatilização de materiais orgânicos leves. Assim, os valores mais baixos das energias de ativação obtidas a partir dos picos da curva DSC ou DTA indicam que parte da energia de combustão exotérmica envolvida está sendo usada como parte da energia de ativação total necessária para volatilizar e esgotar os orgânicos durante o primeiro passo (Morais et al., 2010).

Na prática, o efeito exotérmico da oxidação e queima do material orgânico volátil é bem maior do que o efeito endotérmico da respectiva volatilização e/ou alguma pirólise da parte orgânica e do possível início de desidroxilação dos argilominerais presentes, que ocorre durante a queima dos voláteis do carvão. Já durante a queima da pirita, tudo indica que essa diferença de efeitos térmicos é menor, promovendo menor diferença entre as energias de ativação estimadas por DTG e por DTA ou por DSC.

Deve-se também considerar que quanto maior a diferença entre os efeitos exotérmicos e endotérmicos, maior será a contribuição da energia gerada nas transformações exotérmicas para a própria energia de ativação necessária para a ocorrência dessas transformações,

diminuindo a energia de ativação resultante para a ocorrência dos fenômenos simultâneos conforme observado por Moraes et al. (2010).

A energia de ativação média necessária para combustão do carvão de Candiota/RS foi de 138,18 kJ/mol, superior aos resultados encontrados na literatura por Kok (2012), Deng et al. (2014) e Wang et al. (2014). Este fato deve-se provavelmente ao maior teor de argilominerais e menor teor de orgânicos do carvão de Candiota, aumentando a parcela da energia de ativação necessária para a respectiva desidroxilação que ocorre simultaneamente às etapas de combustão.

5.3.2 Métodos Isoconversionais

Na Figura 5.16 estão mostradas as curvas TG obtidas para as razões de aquecimento de 5 a 20°C/min para amostras de carvão em base seca, para a determinação das temperaturas em diferentes graus de conversão do processo apenas de combustão. Na Tabela 5.7 estão mostradas em todos os casos as temperaturas correspondentes às conversões de 5 a 90% em relação à massa seca, para cada razão de aquecimento.

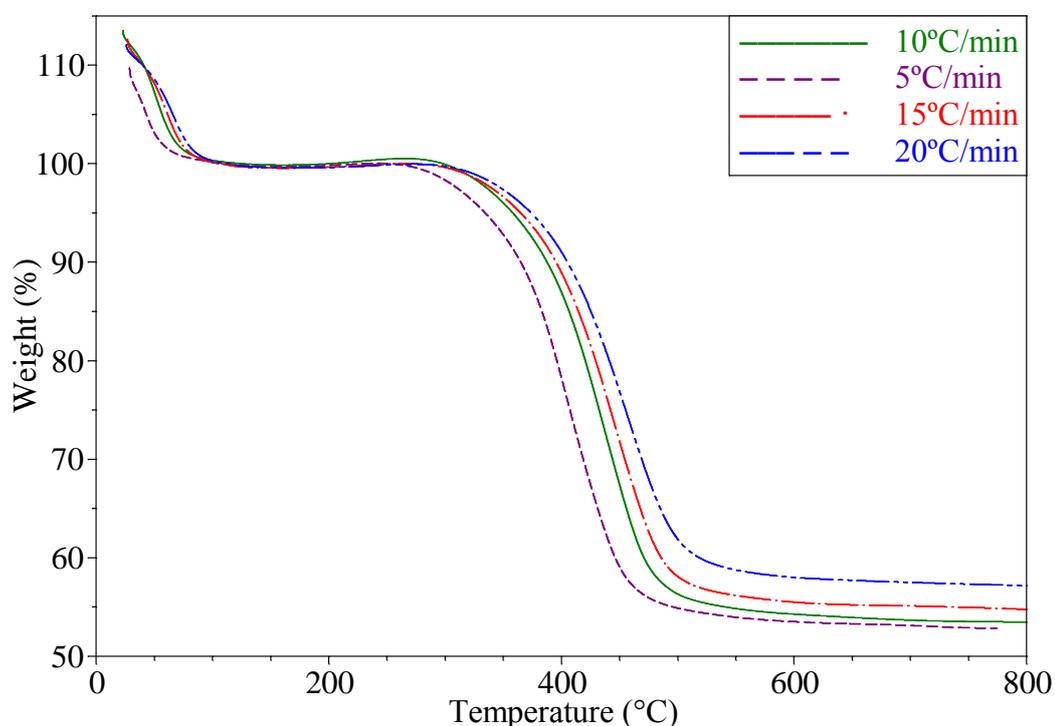


Figura 5.16: Curvas TG (base seca) obtidas para o carvão em ar a 5, 10, 15 e 20°C.min⁻¹.

Tabela 5.7: Temperaturas correspondentes a cada grau de conversão durante as análises do carvão para as diferentes razões de aquecimentos utilizadas, em base seca.

$\beta / T\alpha$	5°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min
T5%	308,72	334,31	337,32	343,61
T10%	331,84	355,52	361,21	367,80
T20%	362,09	384,52	391,21	398,22
T30%	380,40	403,31	410,05	417,80
T40%	393,12	417,09	424,50	432,77
T50%	403,88	428,56	436,66	445,67
T60%	414,50	439,34	447,95	457,58
T70%	425,81	450,24	459,51	469,64
T80%	438,46	462,27	472,37	483,47
T90%	458,02	483,01	493,41	506,50

Nas Figuras 5.17 a 5.19 estão mostradas as correlações obtidas para os métodos OFW, KAS e BLZ, que foram utilizadas para a obtenção das respectivas energias de ativação para cada grau de conversão, conforme descrição realizada no item 4.2.2. A Tabela 5.8 apresenta as equações e coeficientes de correlação obtidos a partir dos métodos isoconversionais aplicados para cada grau de conversão.

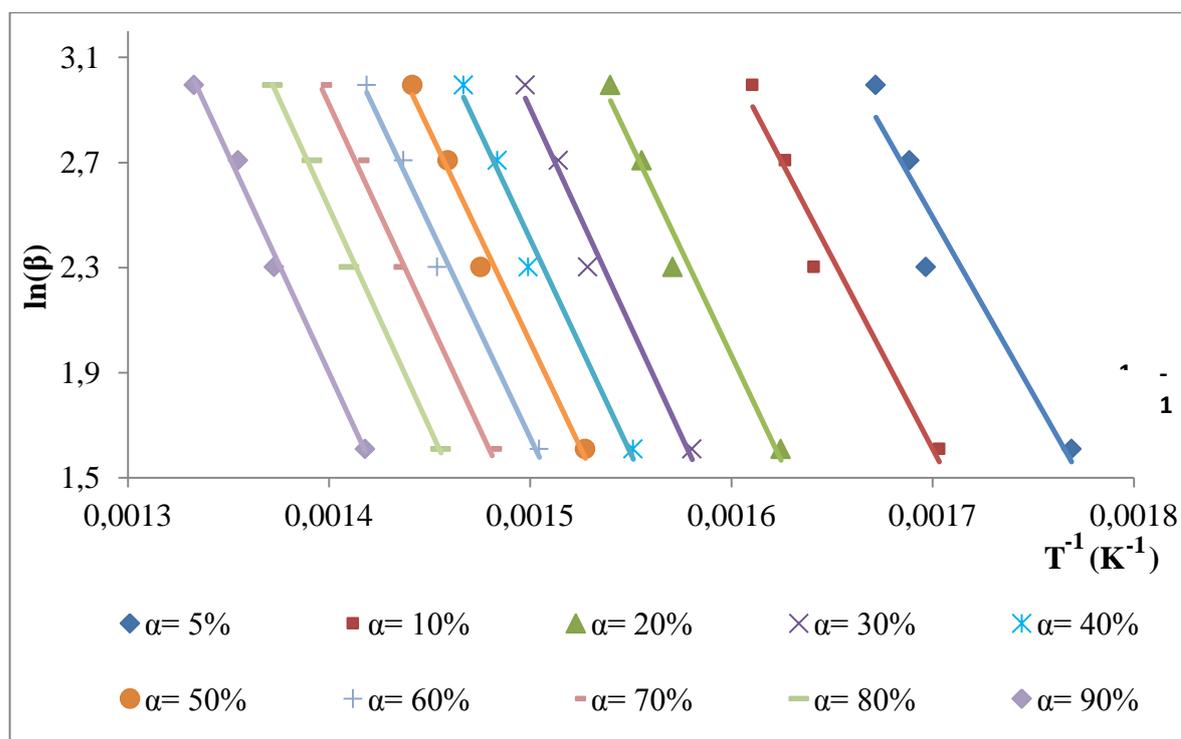


Figura 5.17: Correlações do método OFW obtidas para o carvão na faixa de 5 a 90% de conversão.

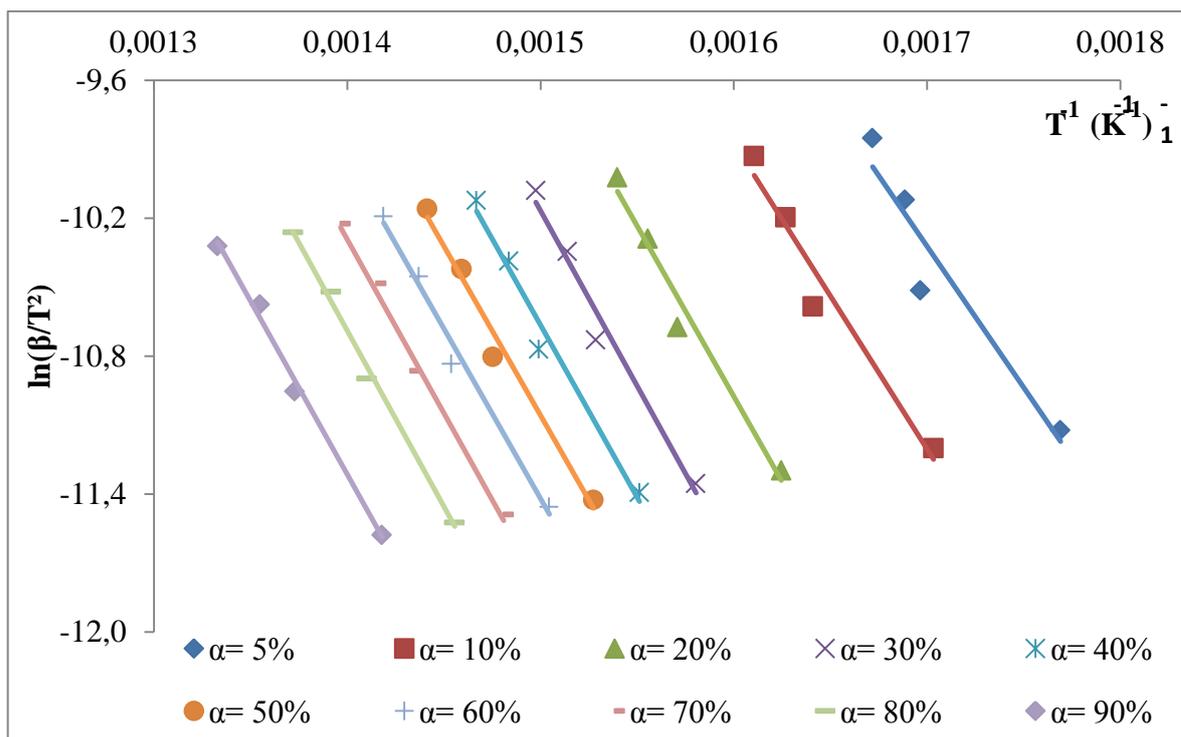


Figura 5.18: Correlações do método KAS obtidas para o carvão na faixa de 5 a 90 % de conversão.

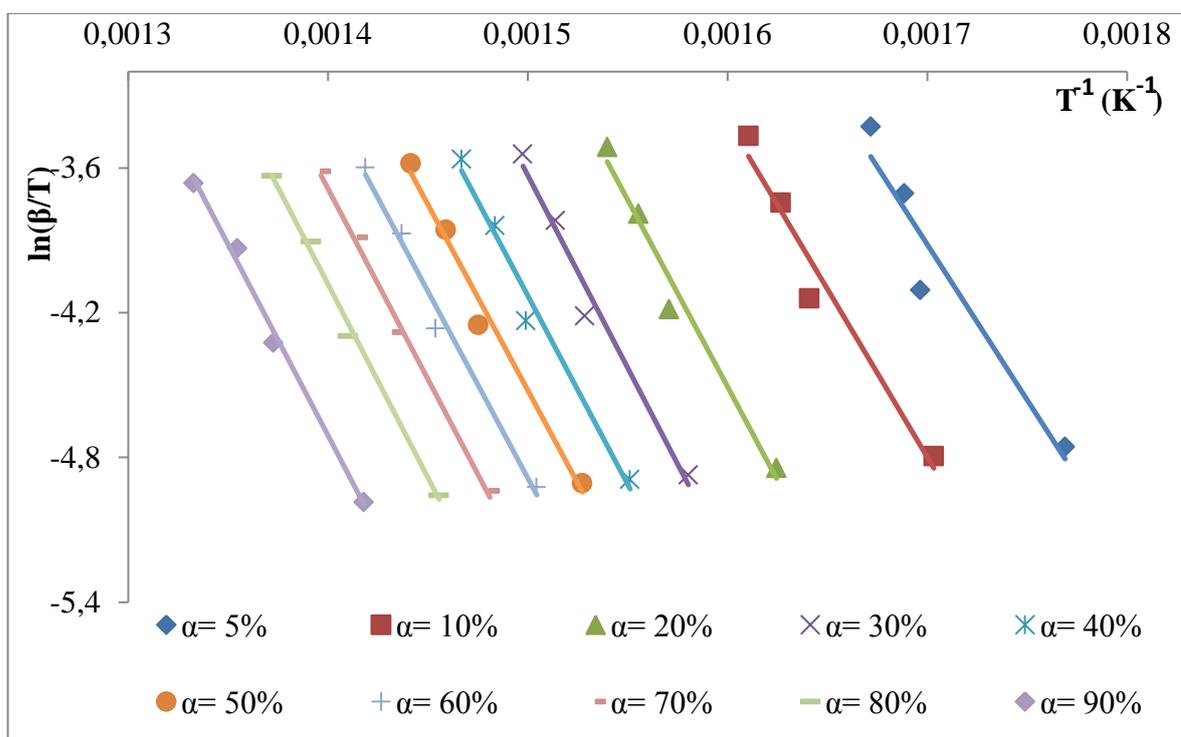


Figura 5.19: Correlações do método BLZ obtidas para o carvão na faixa de 5 a 90 % de conversão.

Tabela 5.8: Equações e coeficientes de correlação correspondentes a cada grau de conversão obtidos pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.

α (%)	Método OFW		Método KAS		Método BLZ	
	Equação	R ²	Equação	R ²	Equação	R ²
5	$y = -13.487x + 24,745$	0,9294	$y = -12.292x + 9,9591$	0,9165	$y = -12.890x + 17,352$	0,9234
10	$y = -14.559x + 25,632$	0,9652	$y = -13.317x + 10,768$	0,9589	$y = -13.938x + 18,2$	0,9622
20	$y = -16.144x + 26,987$	0,9784	$y = -14.841x + 12,027$	0,9747	$y = -15.492x + 19,507$	0,9766
30	$y = -16.606x + 26,984$	0,9800	$y = -15.265x + 11,967$	0,9765	$y = -15.936x + 19,476$	0,9784
40	$y = -16.342x + 26,104$	0,9822	$y = -14.974x + 11,047$	0,9791	$y = -15.658x + 18,576$	0,9807
50	$y = -16.111x + 25,375$	0,9855	$y = -14.719x + 10,284$	0,9829	$y = -15.415x + 17,83$	0,9843
60	$y = -16.203x + 25,146$	0,9884	$y = -14.788x + 10,022$	0,9863	$y = -15.496x + 17,584$	0,9874
70	$y = -16.522x + 25,226$	0,9920	$y = -15.083x + 10,07$	0,9906	$y = -15.803x + 17,648$	0,9913
80	$y = -16.778x + 25,177$	0,9954	$y = -15.314x + 9,9838$	0,9946	$y = -16.046x + 17,58$	0,9950
90	$y = -16.592x + 24,298$	0,9943	$y = -15.084x + 9,0475$	0,9931	$y = -15.838x + 16,673$	0,9937

Na Tabela 5.9 e na Figura 5.20 são mostrados os valores de Energias de Ativação (em kJ/mol) obtidos para o carvão pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados, em cada grau de conversão.

Tabela 5.9: Valores de Energias de ativação (em kJ/mol) obtidas para o carvão pelos diferentes métodos de análise cinética utilizados.

Método	OFW	KAS	Blazejowski
5%	117,97	102,20	107,17
10%	127,34	110,72	115,89
20%	141,21	123,39	128,81
30%	145,25	126,92	132,50
40%	142,94	124,50	130,19
50%	140,92	122,38	128,17
60%	141,72	122,95	128,84
70%	144,51	125,41	131,39
80%	146,75	127,33	133,41
90%	145,13	125,42	131,68

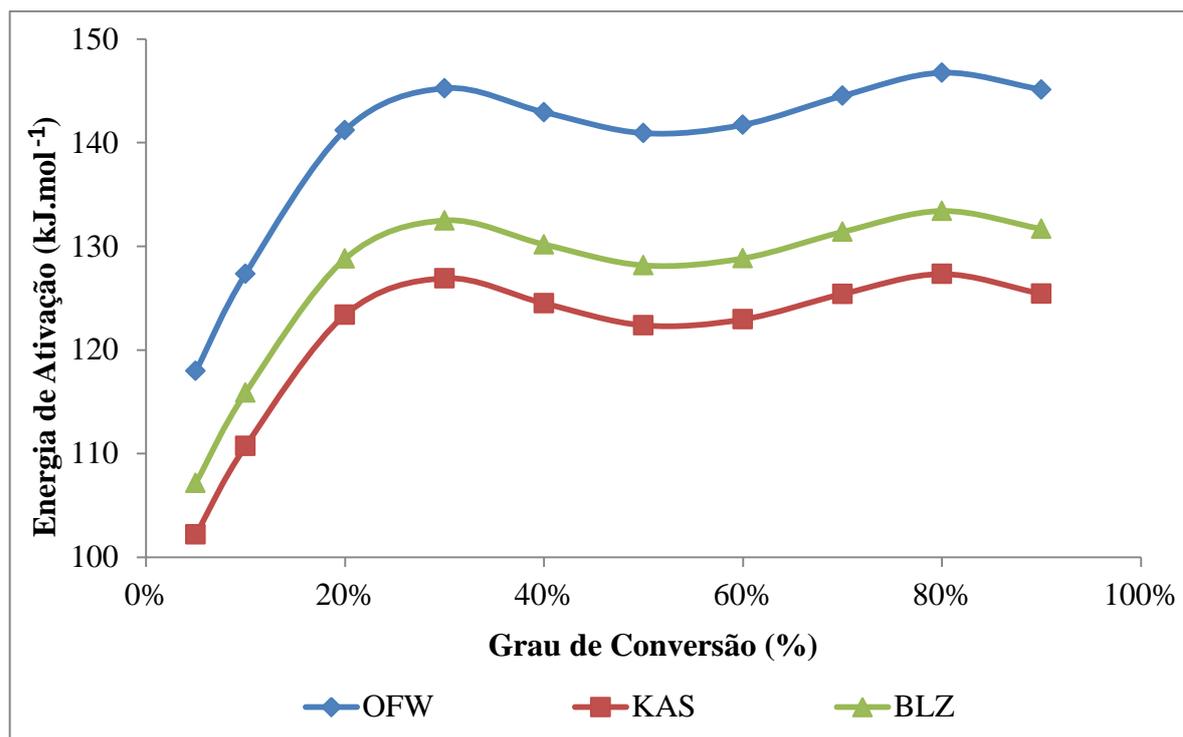


Figura 5.20: Comparativo dos valores de Energia de Ativação obtidos pelos métodos cinéticos OFW-KAS-BLZ em graus conversões de 10 a 90 %.

Observa-se pela Figura 5.20 que os valores de energia de ativação obtidos pelo método OFW são maiores que os obtidos pelos métodos KAS e Blazejowski. No entanto, em todos os métodos, os valores das energias apresentam a mesma tendência de variação com o aumento do grau de conversão. As energias de ativação aumentam até a reação atingir cerca de 30% de conversão, quando já ocorreu a etapa de vaporização e queima dos voláteis. Em seguida, permanecem constantes entre 30-60% de conversão, período em que possivelmente ocorre a combustão da pirita e início de desidroxilação dos argilominerais e da combustão dos componentes orgânicos mais pesados. A partir de então, ocorre um ligeiro aumento até atingir 80% de conversão, quando a desidroxilação praticamente já terminou assim como a pirólise e queima da fração mais pesada de orgânicos. Isso indica que no início e final da combustão ocorrem mudanças no mecanismo de queima. Cabe notar que a energia de ativação nessa última fase de combustão está aumentando com o grau de conversão, provavelmente pela maior energia de ativação necessária para craquear frações cada vez mais pesadas de orgânicos presentes no carvão.

A Tabela 5.10 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos pelo método Kissinger e pelos métodos isoconversionais analisados. É possível observar que a energia de ativação média da combustão do método de Kissinger é muito próxima às energias de ativação médias de todos os graus de conversão obtidas por isoconversão das curvas TG.

Tabela 5.10: Comparação entre as energias de ativação obtidas pelo método Kissinger e pelos métodos Isoconversionais.

Método Cinético	Kissinger	OFW	KAS	BLZ
Energia de Ativação Média (kJ/mol)	138,18	139,38	121,12	126,81

5.4 Avaliação dos Ensaio de Captura

5.4.1 Comparação entre os Métodos de Estimativa de Eficiência de Absorção de SO₂

De acordo com o planejamento experimental, descrito no item 4.4 deste trabalho, inicialmente foram feitos ensaios preliminares com o calcário C-50F para avaliar a captura e verificar a validade do método de cálculo da eficiência de absorção de SO₂ a partir da estimativa do % de SO₃ via dados da curva TG até 1000°C (métodos 4.1 e 4.2, descrito no item 4.5.4 deste trabalho), através da comparação com os outros três métodos.

Dessa forma, os métodos para estimativa da eficiência de absorção de SO₂, descritos no item 4.5, foram aplicados a uma análise do calcário comercial C-50F e cinco amostras deste após serem utilizados na absorção de SO₂ seguindo a metodologia experimental descrita no item 4.3. Foram utilizados dados de curvas TG feitas até 1000°C, e também de curvas TG feitas até 1350°C, das mesmas amostras de carbonato após uso, para avaliar a diferença entre o %SO₂ capturado pelo calcário através dos diferentes métodos desenvolvidos.

As Figuras 5.21 a 5.25 apresentam as curvas TG e DTG do produto da absorção dos cinco ensaios realizados, indicando os percentuais de perda de massa das três reações de decomposição e de óxidos residuais em 1000°C e 1350°C.

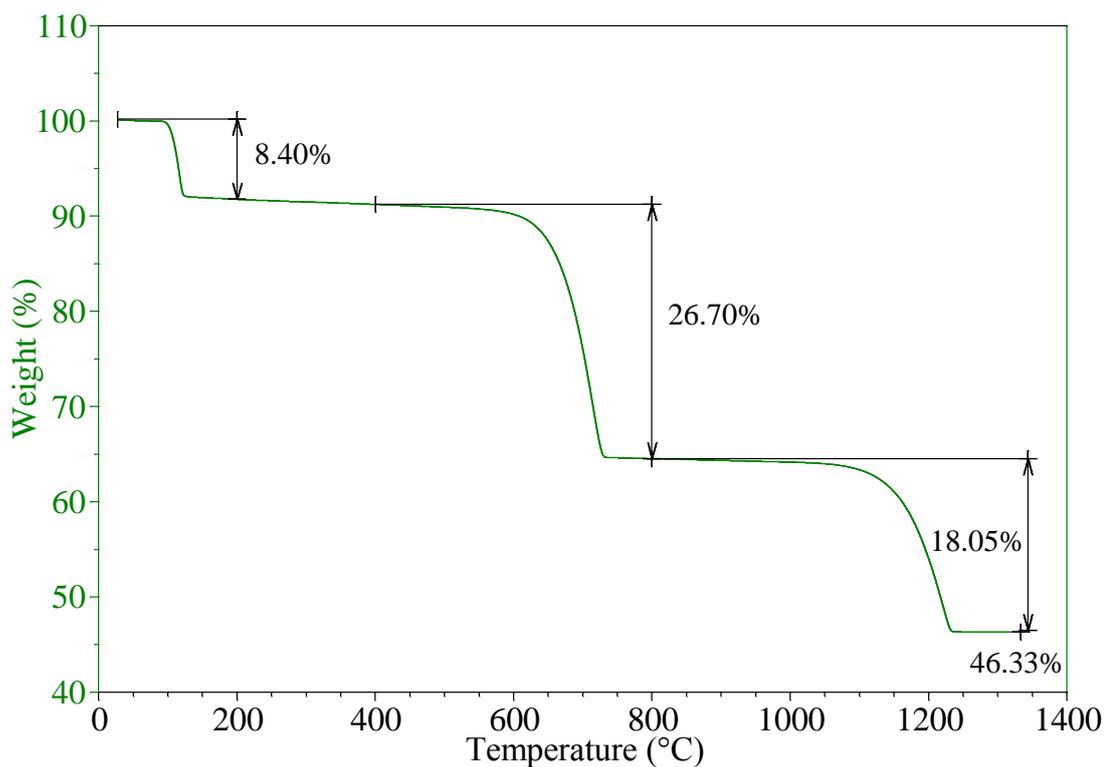


Figura 5.21: Curva TG do produto da absorção - ensaio E1 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

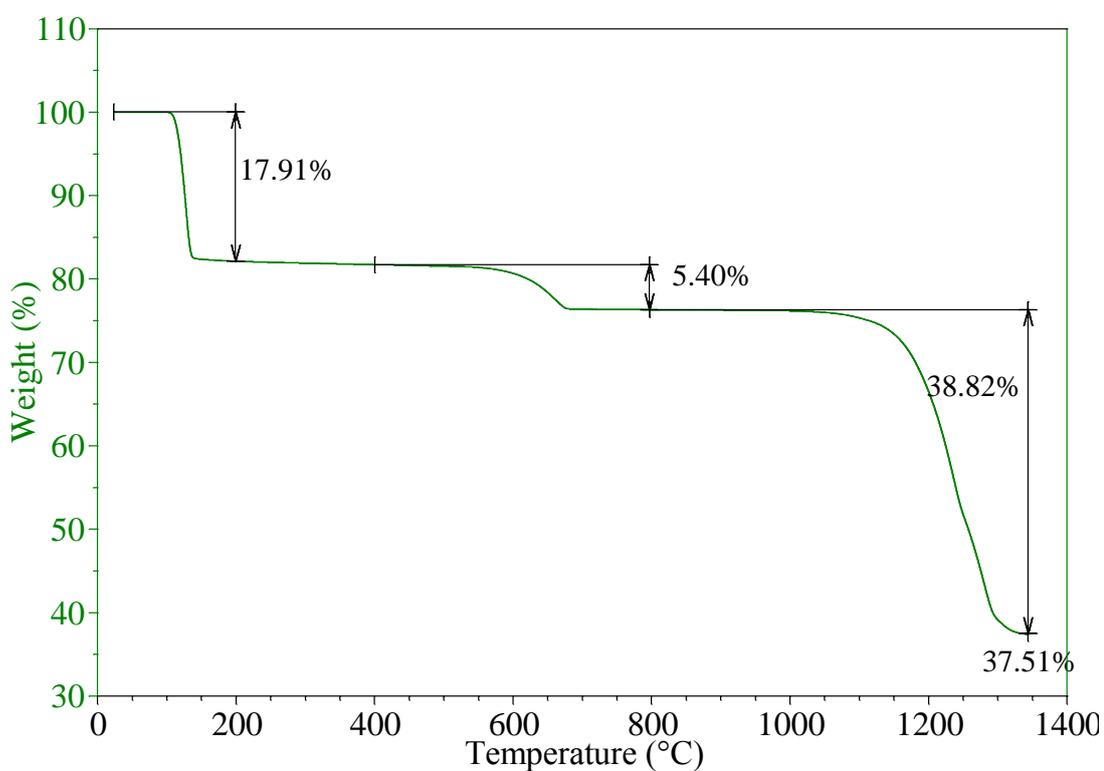


Figura 5.22: Curva TG do produto da absorção - ensaio E2 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 7°C/min).

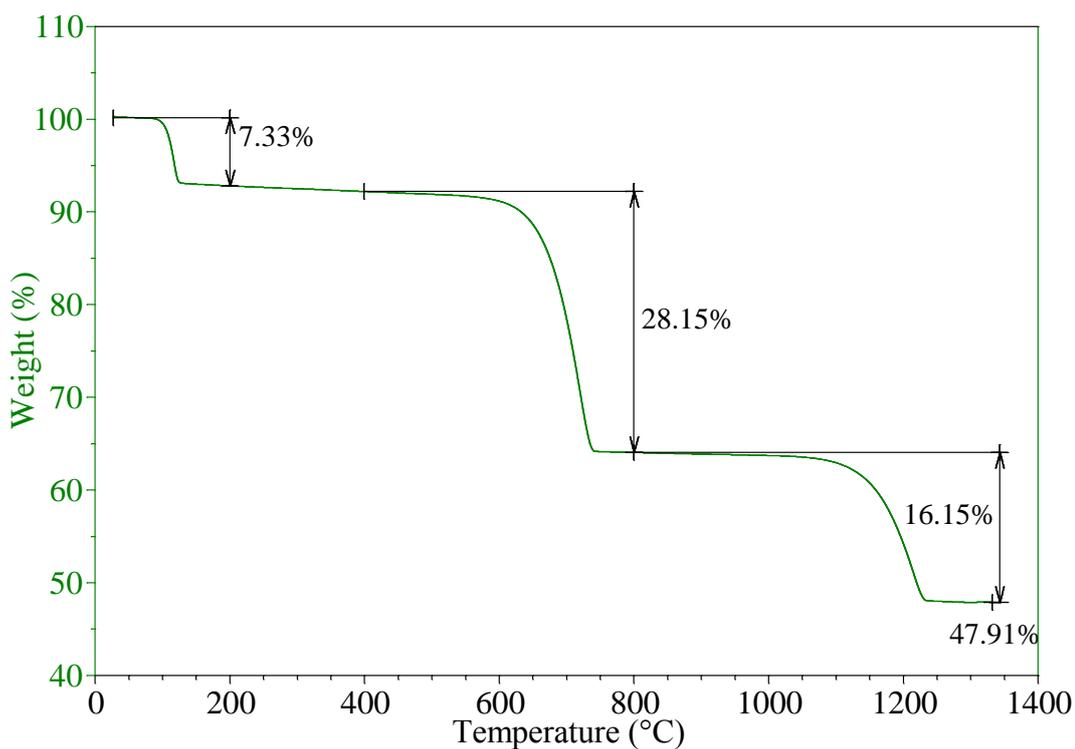


Figura 5.23: Curva TG do produto da absorção - ensaio E3 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 10°C/min).

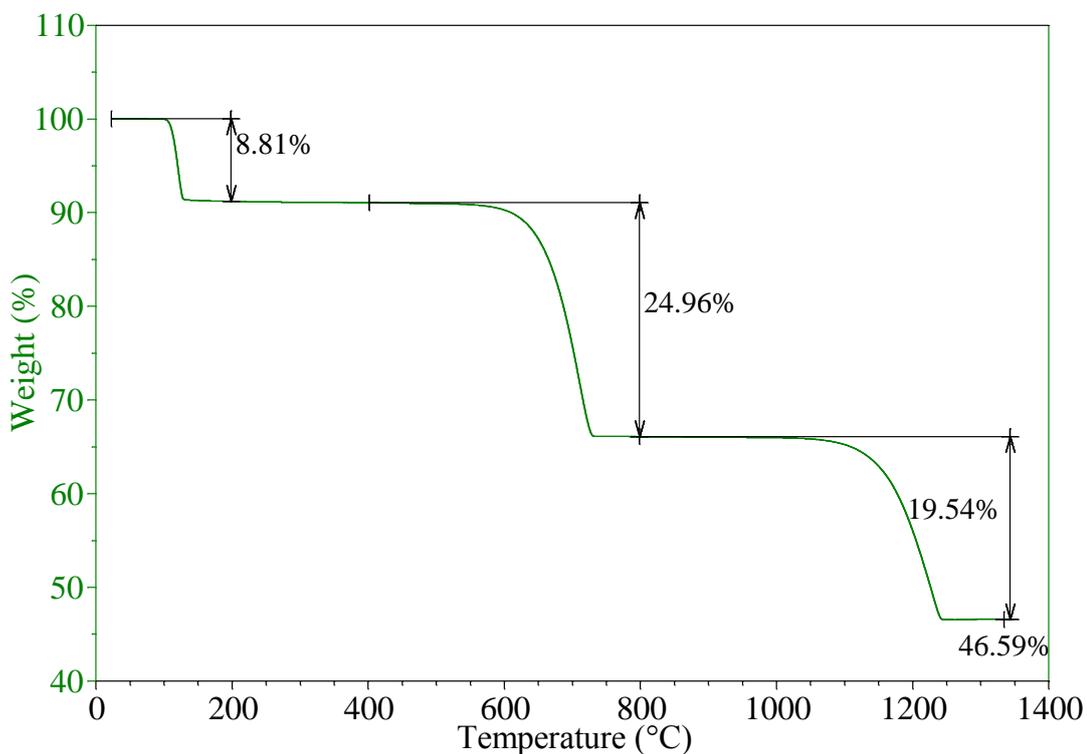


Figura 5.24: Curva TG do produto da absorção - ensaio E4 (vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

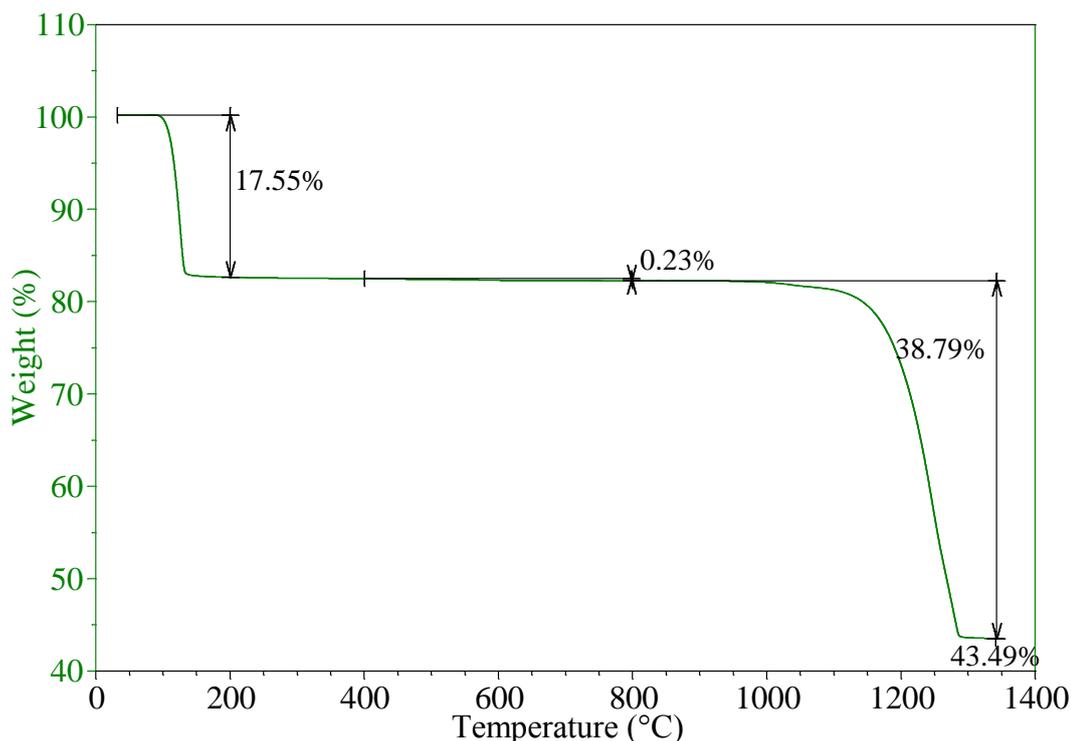


Figura 5.25: Curva TG do produto da absorção - ensaio E5 (vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 500°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

Vale ressaltar que o objetivo deste item é apenas comparar os diferentes métodos de estimativa do teor de SO_2 absorvido para cada ensaio e verificar a validade dos novos métodos de cálculo, que estão descritos nos itens 4.5.3 e 4.5.4. Os resultados obtidos, ou seja, os valores de $\%\text{SO}_2$ absorvido em cada caso não serão discutidos, tendo em vista que nestes ensaios houve a perda de parte do calcário na coluna de absorção, invalidando o experimento. Dessa forma, os motivos pelos quais o $\%\text{SO}_2$ variou entre os ensaios não serão abordados, pois seria incorreto fazer uma comparação entre os ensaios.

A Tabela 5.11 apresenta os percentuais de perda de massa relativos às decomposições do sulfato de cálcio di-hidratado ($\%\text{H}_2\text{O}$), do carbonato de cálcio residual ($\%\text{CO}_2$) e do sulfato de cálcio anidro ($\%\text{SO}_3$), que ocorreram nas análises térmicas até 1350°C. O $\%\text{SO}_3$ estimado refere-se ao $\%\text{SO}_3$ obtido a partir do $\%\text{H}_2\text{O}$, através da Equação 4.17.

Tabela 5.11: Resultados da análise térmica do resíduo de absorção em base à sua massa inicial (MB,i).

Perdas % de massa → Ensaio	$\%\text{H}_2\text{O}$	$\%\text{CO}_2$	$\%\text{SO}_3$ real	$\%\text{SO}_3$ estimado
E1	8,40	26,70	18,05	18,66
E2	17,91	5,40	38,82	39,80
E3	7,34	28,15	16,15	16,30
E4	8,81	24,96	19,54	19,59
E5	17,55	0,23	38,79	39,00

A Tabela 5.12 resume os principais resultados obtidos a partir das curvas TG do calcário original e do produto da absorção e da metodologia aplicada. As colunas $M_{ox,B,1000^{\circ}C}$ e $M_{ox,B,1350^{\circ}C}$ apresentam os percentuais de óxidos residuais dos calcários após absorção, obtidos pela curva TG até $1000^{\circ}C$ e $1350^{\circ}C$, respectivamente. As colunas $f_{1350^{\circ}C}$ e $F_{1000^{\circ}C}$ apresentam os fatores de conversão da curva TG até 1350 e $1000^{\circ}C$, respectivamente, da curva do resíduo de calcário para a base da massa inicial do calcário original, que foram obtidos pelas Equações 4.9 e 4.19.

Tabela 5.12: Percentuais em massa dos óxidos residuais nas análises de resíduos e fatores de conversão a 1350 e $1000^{\circ}C$

Ensaio	$M_{ox,B,1000^{\circ}C}$	$M_{ox,B,1350^{\circ}C}$	$f_{1350^{\circ}C}$	$F_{1000^{\circ}C}$
E1	64,53	46,33	1,21	1,23
E2	76,33	37,51	1,50	1,54
E3	64,05	47,91	1,17	1,18
E4	66,10	46,59	1,21	1,21
E5	82,27	43,49	1,29	1,30

A Tabela 5.13 apresenta a estimativa do $\%SO_2$ captado pelo calcário em suspensão aquosa dos 5 experimentos realizados, pelos 4 métodos desenvolvidos. É possível observar os valores obtidos estão bem próximos, indicando resultados compatíveis. No entanto, foi calculado o erro relativo entre o valor obtido por cada método e a média dos quatro métodos para cada ensaio realizado, conforme mostrado na Tabela 5.14, para quantificar erros relativos das diferentes formas de cálculo.

Tabela 5.13: Comparação entre os métodos de cálculo do $\%SO_2$ captado pelo calcário

Método	$\%SO_2$ absorvido pelo calcário				
	E1	E2	E3	E4	E5
1	18,1	47,7	15,3	18,9	40,4
2	17,5	46,6	15,2	18,9	40,1
3	16,8	52,2	15,9	20,2	63,6
4.1	18,3	49,0	15,4	18,9	40,6
4.2	16,4	51,9	15,8	20,1	63,6
Média	17,4	49,5	15,5	19,4	49,6

Analisando a Tabela 5.14, nota-se que o erro relativo entre o cálculo do $\%SO_2$ pelos diferentes métodos e a média é menor que 6,1% para todos os ensaios, exceto o ensaio E5.

Observa-se, pela Figura 5.25, que o ensaio E5 apresentou um percentual de perda de massa de CO₂ inferior a 1%, podendo então concluir que os métodos 3 e 4.2, que utilizam o %CO₂ para estimativa do percentual de SO₂ absorvido não podem ser aplicados neste caso. No entanto, para todos os outros casos, os métodos desenvolvidos para cálculo do %SO₂ absorvido em suspensão de calcário apresentaram resultados muito semelhantes, podendo-se afirmar que eles estão corretos e são compatíveis entre si.

Conclui-se então que quando há baixo percentual de calcário residual, os métodos de cálculo 3 e 4.3, que utilizam o %CO₂ para estimativa do percentual de SO₂ absorvido, não são indicados.

Tabela 5.14: Erro relativo entre valores de %SO₂ capturado por massa de calcário original obtidos em cada método e a média dos 4 métodos.

Método	Erro relativo entre valores de %SO ₂ capturado por massa de calcário em cada ensaio e a média. %Erro relativo = (%SO ₂ método - %SO ₂ médio)/%SO ₂ médio				
	E1	E2	E3	E4	E5
1	3,9%	-3,5%	-1,2%	-2,5%	-18,7%
2	0,5%	-5,9%	-2,2%	-2,7%	-19,1%
3	-3,4%	5,5%	2,7%	4,0%	28,1%
4.1	5,0%	-0,9%	-0,9%	-2,3%	-18,3%
4.2	-6,1%	4,9%	1,6%	3,6%	28,1%

5.4.2 Estimativa da Eficiência da Absorção de SO₂

A partir dos resultados obtidos no item 5.4.1, em que os quatro métodos para estimativa da eficiência da absorção de SO₂ apresentaram resultados muito semelhantes, optou-se por utilizar o método 4 (4.1 e 4.2) para o cálculo do %SO₂ absorvido dos ensaios com o calcário AL-300, que foram realizados conforme a metodologia experimental descrita no item 4.3.

A Tabela 5.15 apresenta um resumo das principais informações obtidas a partir das curvas TG/DTG do produto da absorção após os ensaios A1, A2, A3, A4 e PCs (Figuras 5.26 a 5.32). As três primeiras colunas são dados extraídos diretamente da curva TG, enquanto as três últimas são estimativas calculadas a partir das Equações 4.17, 4.18 e 4.19, conforme explicado no item 4.5.

Tabela 5.15: Dados dos ensaios de absorção necessários para o cálculo da eficiência através do método 4.

Ensaio	1ª perda de massa	2ª perda de massa	Resíduo 1000°C	Estimativa 3ª perda de massa	Resíduo 1350°C	Fator de Conversão $F = \frac{M_{\text{cal,CaCO}_3}}{X_{\text{ox,B,A}}}$
	%H ₂ O _{B,A}	%CO _{2,B,A}	M _{ox,B,1000°C}	%SO _{3,B,A}	X _{ox,B,A}	
A1	14,40%	9,88%	75,05%	32,00%	43,05%	1,39
A2	11,37%	17,86%	70,28%	25,27%	45,01%	1,43
A3	16,00%	9,97%	73,36%	35,56%	37,80%	1,58
A4	13,80%	9,87%	75,72%	30,67%	45,05%	1,33
PC1	14,74%	11,09%	73,04%	32,76%	40,28%	1,48
PC2	16,14%	8,47%	74,81%	35,87%	38,94%	1,53
PC3	14,75%	10,14%	74,78%	32,78%	42,00%	1,42

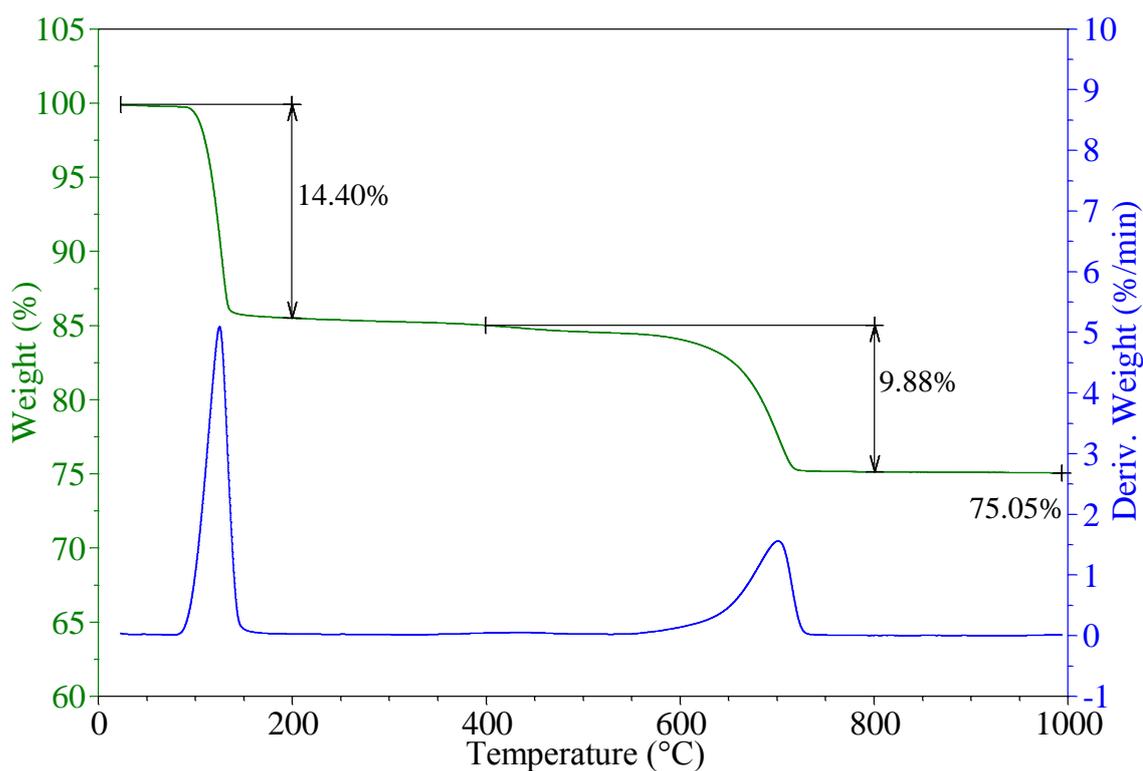


Figura 5.26: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio A1 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

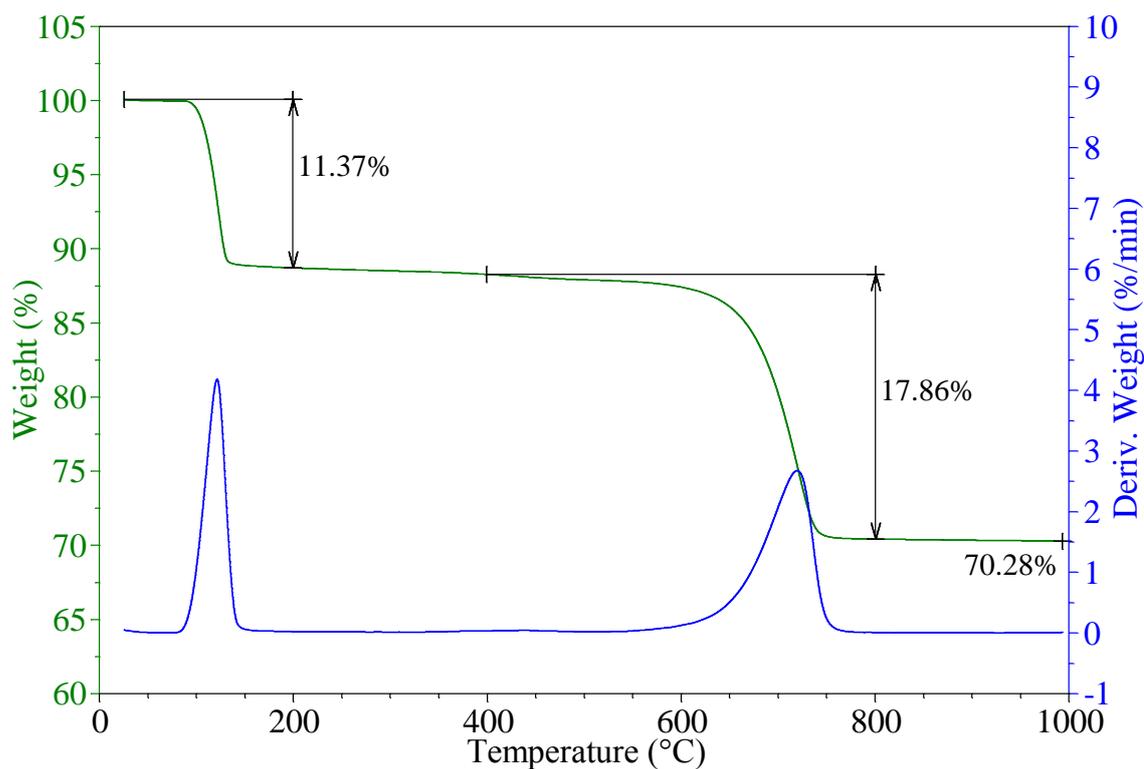


Figura 5.27: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio A2 (vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

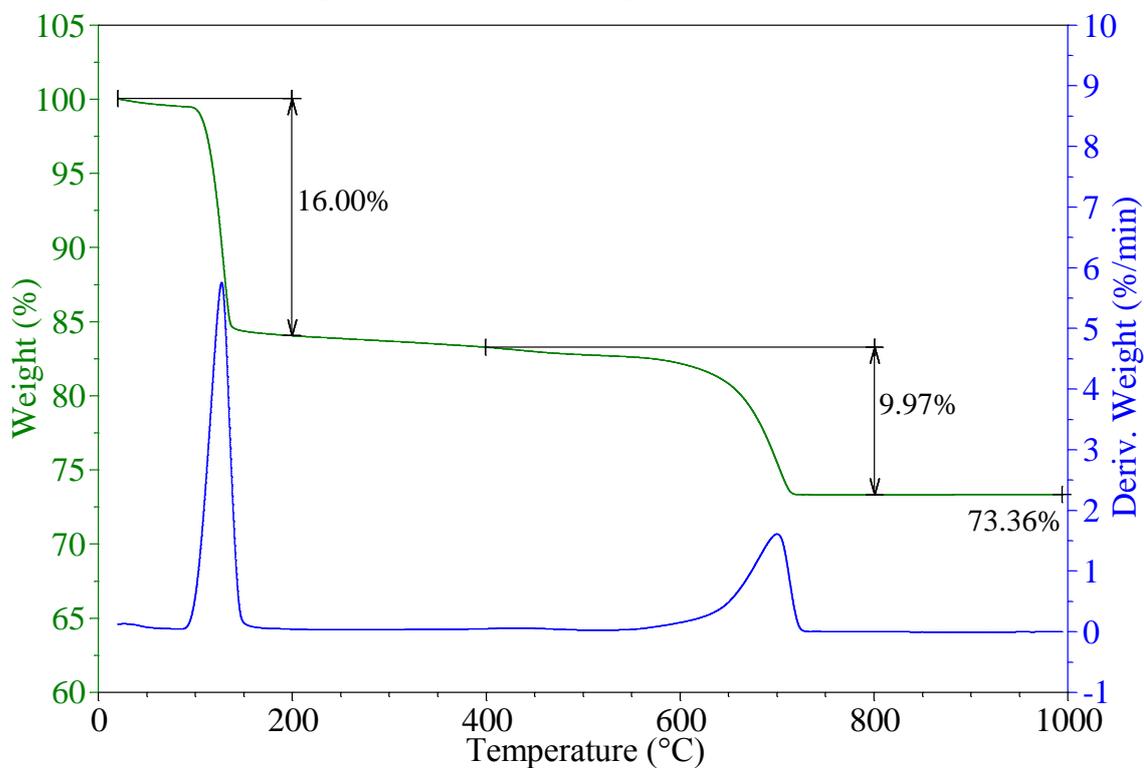


Figura 5.28: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio A3 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 500°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

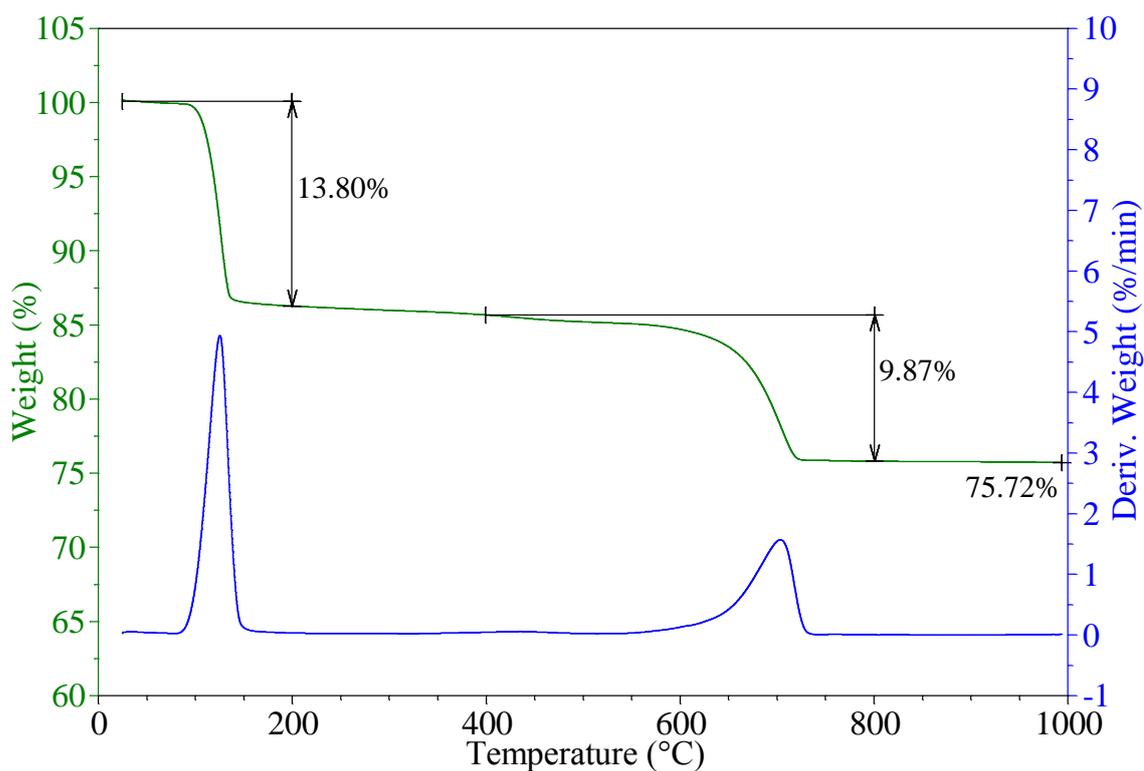


Figura 5.29: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio A4 (vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 500°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

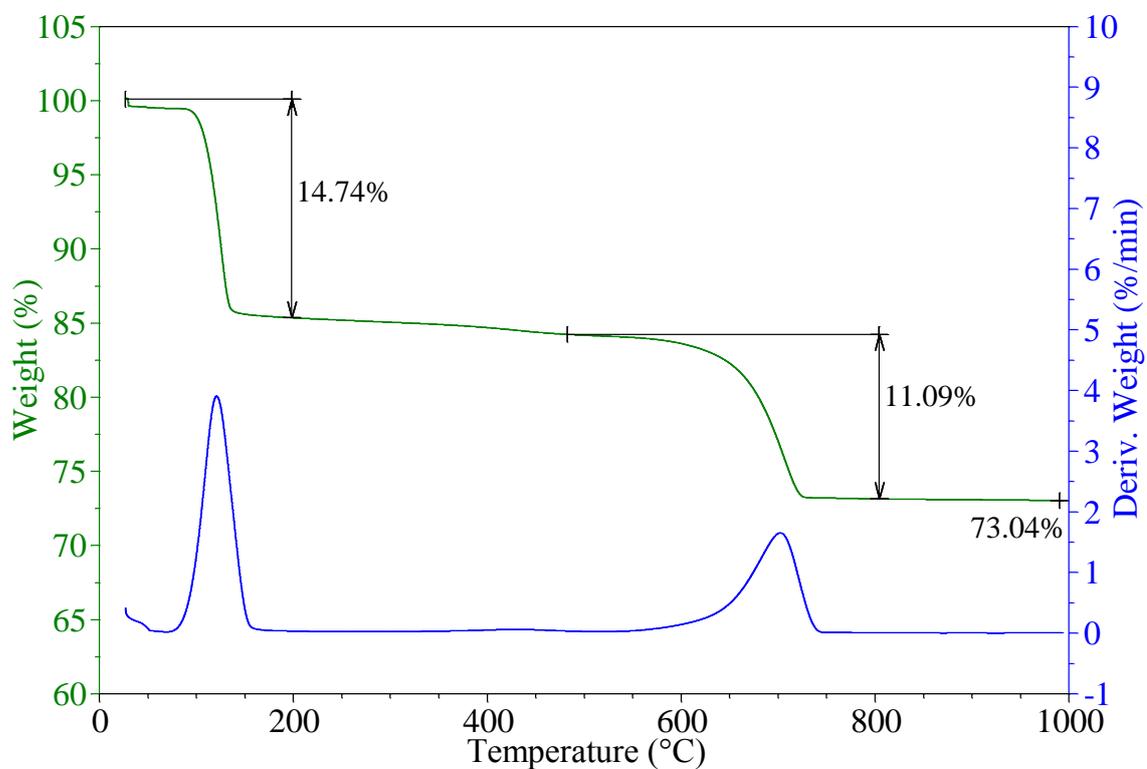


Figura 5.30: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio PC1 (vazão de ar= 4,5 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

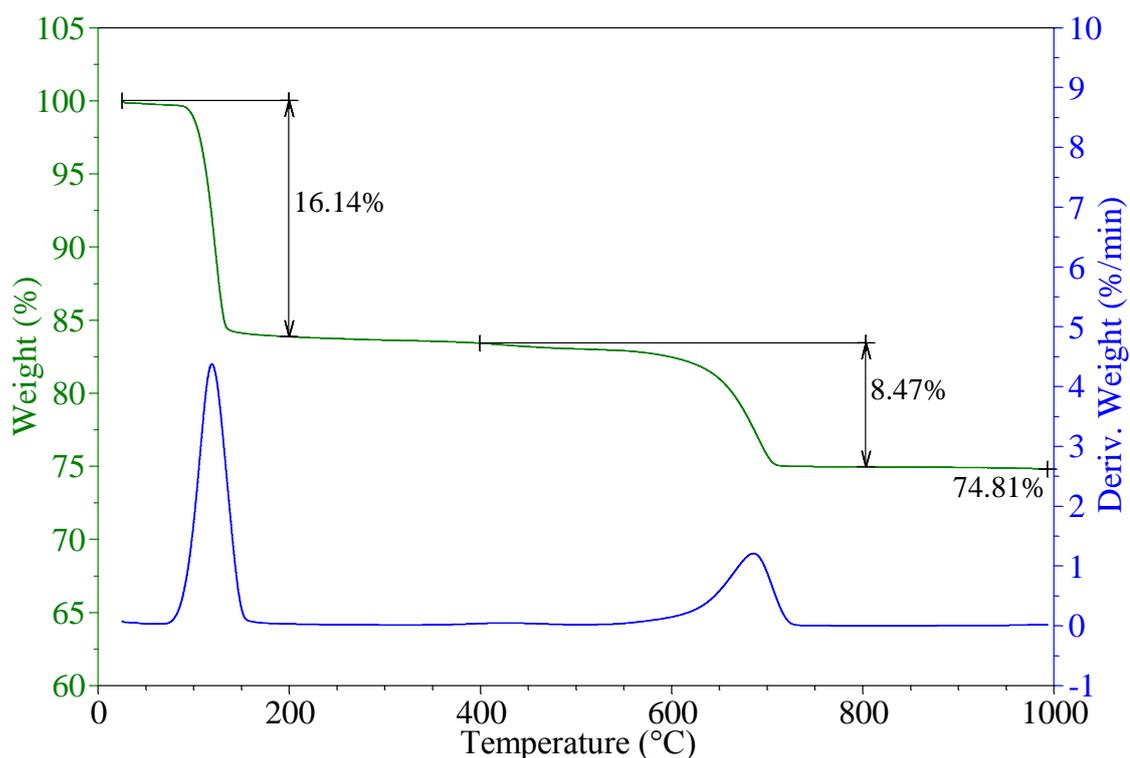


Figura 5.31: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio PC2 (vazão de ar= 4,5 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

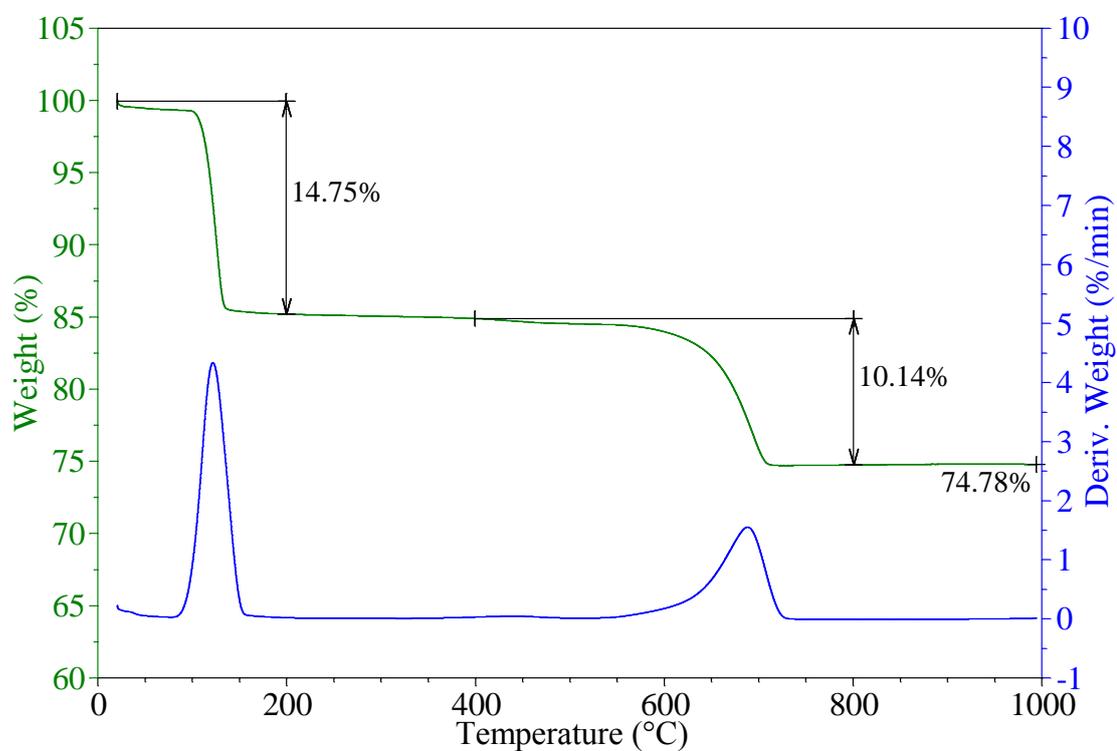


Figura 5.32: Curvas TG/DTG do produto da absorção após ensaio PC3 (vazão de ar= 4,5 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

Utilizando o fator F para conversão da curva TG do resíduo de calcário para a base da massa inicial do calcário original, obteve-se os dados apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Percentuais em massa de H₂O, CO₂ e SO₃ do resíduo da absorção após ensaio em base à massa inicial do calcário original.

Ensaio	%H₂O	%CO₂	%SO₃
A1	19,99%	13,71%	44,42%
A2	15,09%	23,71%	33,54%
A3	25,29%	15,75%	56,21%
A4	18,30%	13,09%	40,68%
PC1	21,87%	16,45%	48,59%
PC2	24,77%	12,99%	55,04%
PC3	20,99%	14,43%	46,64%

Sabendo o %SO₃ estimado, calculou-se o %SO₂ que foi absorvido pelo calcário, através dos métodos 4.1 e 4.2, usando as Equações 4.13, 4.15 e 4.16 respectivamente. Para cálculo da massa de S capturada ($MS_{\text{capturada}}$) e liberada pela queima do carvão (MS_{liberada}) utilizou-se as Equações 4.21 e 4.24, onde a massa de carvão e de calcário utilizadas em cada ensaio encontram-se no Apêndice B deste trabalho. As análises térmicas das cinzas e o resultado da análise FRX após cada ensaio, encontram-se nos Apêndices C e D, respectivamente. Os rendimentos dos ensaios de captura de SO₂ são apresentados na Tabela 5.17.

Pode-se observar que existe uma pequena diferença entre os rendimentos obtidos pelos métodos 4.1 e 4.2, devido ao percentual de SO₂ obtido, que diverge entre os métodos. Sendo assim, optou-se por utilizar o cálculo iterativo através da ferramenta “Atingir Meta” do Excel para saber qual deveria ser o fator de conversão (F) utilizado, de modo que a diferença entre os percentuais de SO₂ absorvido calculado pelos métodos 4.1 e 4.2 fosse zero e, com isso, o rendimento fosse o mesmo independente do método.

Tabela 5.17: Percentual de SO₂ no resíduo de absorção e rendimento calculado pelos métodos 4.1 e 4.2.

Ensaio	Método 4.1		Método 4.2		Cálculo Interativo	
	%SO ₂	Rendimento	%SO ₂	Rendimento	%SO ₂	Rendimento
A1	35,54%	82,68%	36,09%	83,96%	35,89%	83,50%
A2	26,84%	57,16%	21,54%	45,81%	24,52%	52,19%
A3	44,96%	117,60%	33,11%	86,49%	37,11%	96,99%
A4	32,54%	68,06%	37,00%	77,43%	35,35%	73,97%
PC1	38,87%	111,81%	32,10%	92,24%	34,68%	99,70%
PC2	44,03%	110,62%	37,13%	93,22%	39,21%	98,45%
PC3	37,31%	93,32%	35,04%	87,63%	35,86%	89,68%

O ensaio A2, no qual utilizou-se a maior vazão de ar e temperatura, foi o que resultou em um menor rendimento de absorção, indicando que um grande excesso de ar é indesejável, porque diminui a temperatura da chama retardando a reação de combustão, reduzindo a eficiência global do sistema de combustão e, conseqüentemente, a absorção do SO₂ dos gases de combustão. Além disso, o aumento da temperatura pode ter atuado reduzindo a solubilidade do SO₂ na suspensão aquosa e prejudicando sua absorção.

Os ensaios que apresentaram maior rendimento foram os realizados no ponto central, com 4,5 L/min de vazão de ar e 600°C de temperatura máxima de queima, indicando que deve haver um ponto ótimo próximo a essa vazão e temperatura, na qual a absorção do SO₂ dos gases de combustão é máxima.

5.4.3 Análise Estatística dos Resultados através do Planejamento Fatorial com Pontos Centrais

Para estudo dos dois efeitos combinados, vazão de ar (V) e temperatura máxima de queima (T), utilizou-se o *software Statistica*. Os dados utilizados para gerar a matriz do planejamento estão apresentados na Tabela 5.18, para a variável de resposta rendimento. A partir desses valores um planejamento fatorial com dois níveis e três pontos centrais foi gerado. O intuito desse planejamento é avaliar a significância das variáveis independentes e a curvatura.

Tabela 5.18: Dados inseridos no Statistica para matriz de planejamento.

Ensaio	Vazão (L/min)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
A1	3,0	700	83,50%
A2	6,0	700	52,19%
A3	3,0	500	96,99%
A4	6,0	500	73,97%
PC1	4,5	600	99,70%
PC2	4,5	600	98,45%
PC3	4,5	600	89,68%

Com base nos dados expostos na Tabela 5.18 foi gerada a tabela de ANOVA para Rendimento (Tabela 5.19). Pode-se observar que, entre os parâmetros estudados, apenas a vazão de ar foi estatisticamente significativa (valor de p inferior a 0,05). Além disso, a curvatura na região estudada também se mostrou importante, implicando dizer que há evidências de que os termos quadráticos devam existir ($\beta_{11} + \beta_{22} \neq 0$).

Tabela 5.19: Tabela ANOVA para a variável resposta “rendimento”.

Factor	ANOVA; Var.:Rendimento (%); R-sqr=,96618; Adj:,89854 2**-(2-0) design; MS Pure Error=29,81263 DV: Rendimento (%)				
	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	637,29	1,00	637,29	21,38	0,04
(1)Vazão (L/min)	737,94	1,00	737,94	24,75	0,04
(2)Temperatura (°C)	310,99	1,00	310,99	10,43	0,08
1 by 2	17,18	1,00	17,18	0,58	0,53
Erro Puro	59,63	2,00	29,81		
Total SS	1763,02	6,00			

O diagrama de Pareto é outra forma de visualizar os efeitos estatisticamente significativos. Efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p = 0,05$) devem ser considerados no modelo matemático. Como pode-se observar na Figura 5.33 apenas a vazão de ar e a curvatura foram estatisticamente significativas, reafirmando a discussão feita anteriormente para a Tabela de ANOVA.

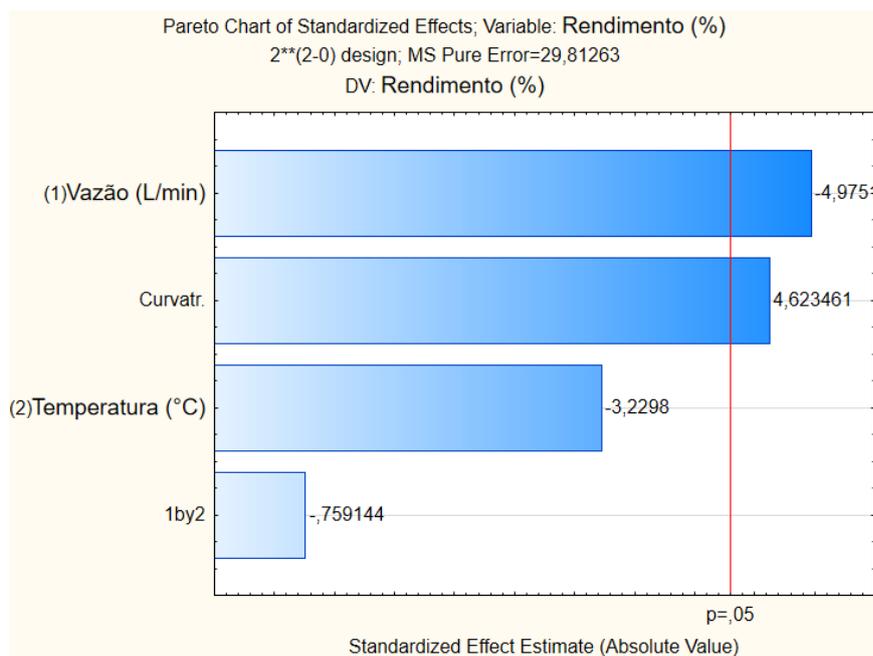


Figura 5.33: Diagrama de Pareto para a variável de resposta rendimento.

A estimativa dos efeitos e os coeficientes do modelo de regressão estão expostos na Tabela 5.20, em termos das variáveis escalonadas. Verificou-se que todos os fatores, assim como o efeito de interação, são estatisticamente significativos. Os coeficientes negativos para o fator beta dos efeitos de interação, tanto pra variável vazão como temperatura, mostram que essas combinações possuem efeitos antagônicos no sistema, ou seja, atuam contribuindo para a redução do %SO₂ absorvido e, conseqüentemente, do rendimento.

Tabela 5.20: Estimativa dos Efeitos para a variável de resposta rendimento.

Factor	Effect Estimates; VarRendimento (%) R-sqr=,96618; Adj.:89854 (Dados Finais) 2**(2-0) design; MS Pure Error=29,81263 DV: Rendimento (%)									
	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	76,66	2,73	28,08	0,00	64,92	88,41	76,66	2,73	64,92	88,41
Curvatr.	38,56	8,34	4,62	0,04	2,68	74,45	19,28	4,17	1,34	37,22
(1)Vazão (L/min)	-27,17	5,46	-4,98	0,04	-50,66	-3,67	-13,58	2,73	-25,33	-1,84
(2)Temperatura (°C)	-17,64	5,46	-3,23	0,08	-41,13	5,86	-8,82	2,73	-20,56	2,93
1 by 2	-4,15	5,46	-0,76	0,53	-27,64	19,35	-2,07	2,73	-13,82	9,67

Os coeficientes de regressão, em termos das variáveis originais estão descritos na Tabela 5.21 abaixo. Vale notar que, pela Tabela 5.20, os coeficientes de regressão das variáveis codificadas são estatisticamente significativos, fato este que não é verificado na Tabela 5.21, que contém os coeficientes de regressão das variáveis originais. Isso pode ser explicado pelo fato das duas variáveis originais apresentarem valores com diferentes ordens de grandeza, quando comparadas uma a outra. Sendo assim, deve-se analisar a significância dos coeficientes pela tabela de efeitos.

Tabela 5.21: Coeficientes de regressão para a variável de resposta rendimento.

Factor	Regr. Coefficients; Var.:Rendimento (%); R-sqr=,96618; Adj.,898; 2**(2-0) design; MS Pure Error=29,81263 DV: Rendimento (%)					
	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	133,01	52,51	2,53	0,13	-92,94	358,96
Curvatr.	19,28	4,17	4,62	0,04	1,34	37,22
(1)Vazão (L/min)	-0,76	11,07	-0,07	0,95	-48,40	46,87
(2)Temperatura (°C)	-0,03	0,09	-0,30	0,79	-0,40	0,35
1 by 2	-0,01	0,02	-0,76	0,53	-0,09	0,06

De acordo com os coeficientes obtidos, a equação que descreve como o rendimento varia em função da vazão de ar e da temperatura de queima é dada por:

$$\% \text{Rendimento} = 133,01 - 0,76 * V - 0,03 * T - 0,01 * V * T$$

Equação 5.1

Pode-se dizer que o modelo proposto para o rendimento explica 96,62% da variância conforme valor de R^2 apresentado nas Tabelas anova e dos efeitos.

Os resultados apresentados anteriormente podem também ser visualizados através de uma superfície, chamada Superfície de Resposta, apresentada na Figura 5.34. No caso do planejamento fatorial com dois níveis e pontos centrais proposto, a superfície de resposta possui a forma de um plano, visto que o modelo matemático é linear.

As curvas de nível, obtidas através da opção *Contour* do Statistica, fornecem uma análise da tendência da resposta da variável dependente (Figura 5.35). Cada linha tem um mesmo valor da variável resposta. Como essas linhas têm uma curvatura, pode-se dizer que há efeito de interação entre as variáveis estudadas (vazão e temperatura).

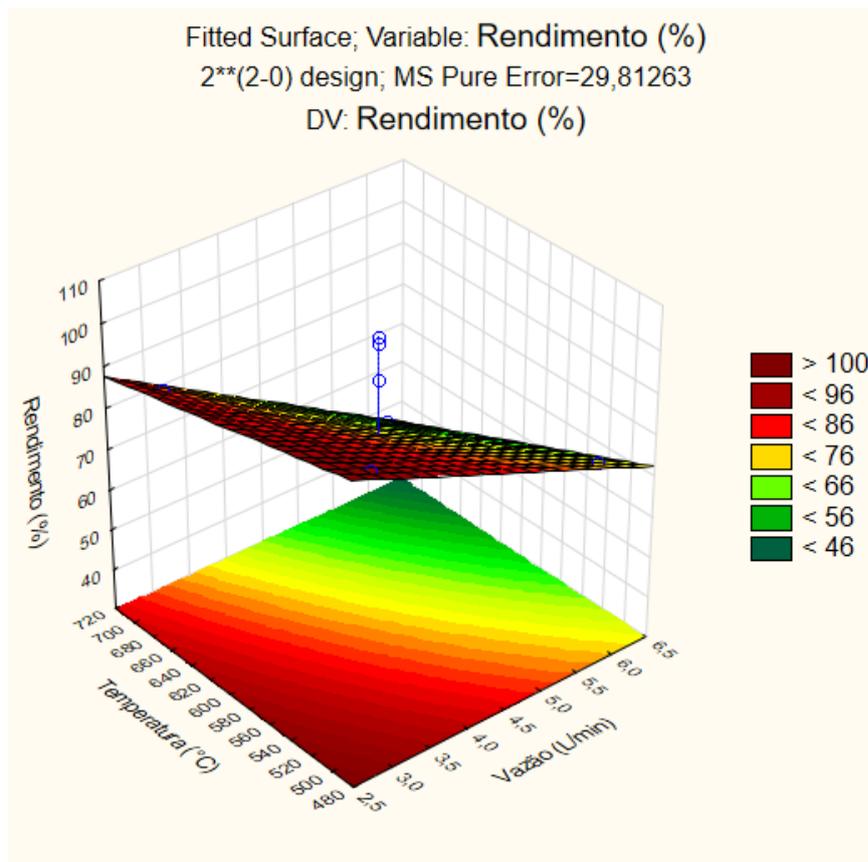


Figura 5.34: Superfície de resposta para a variável rendimento.

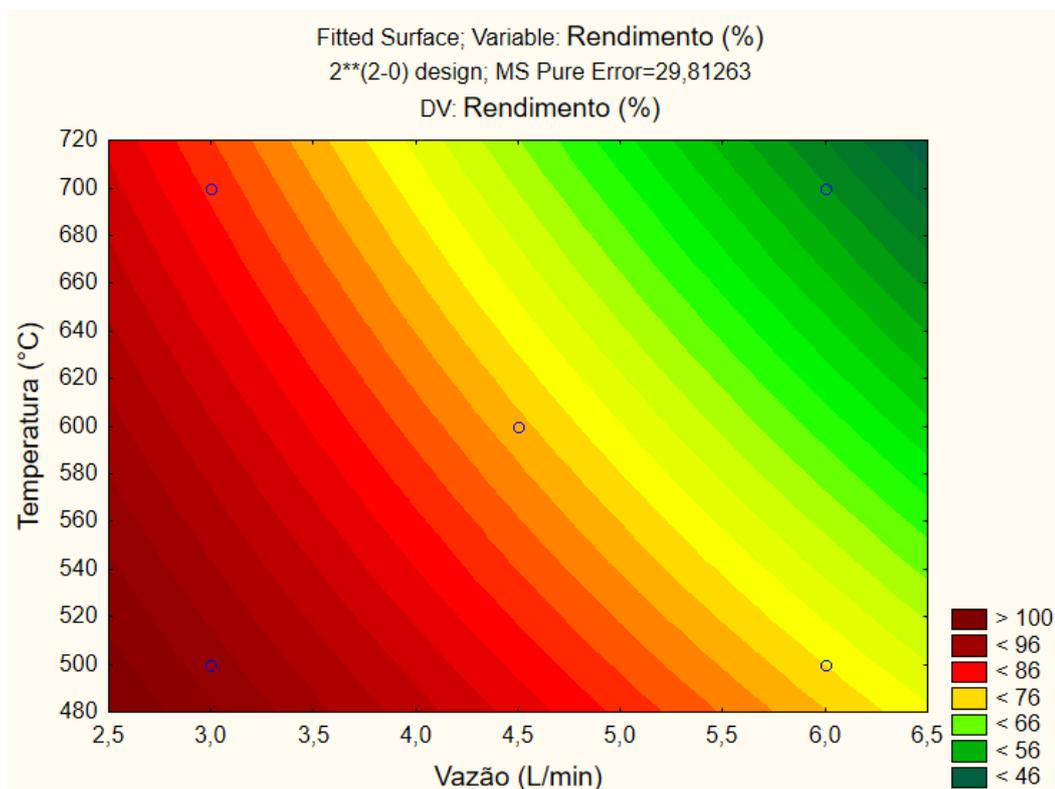


Figura 5.35: Curvas de nível para a variável rendimento.

O gráfico de valores previstos versus valores observados é dado na Figura 5.36. Os dados próximos a linha reta indicam que o ajuste do modelo foi satisfatório e o modelo proposto descreve bem os dados experimentais.

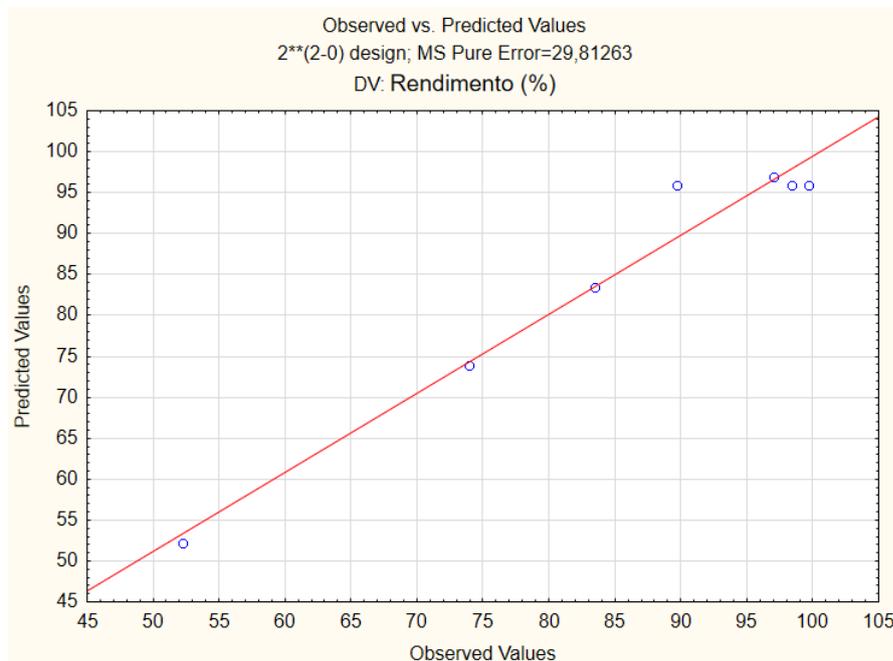


Figura 5.36: Gráfico valores previstos x valores observados para a variável de resposta rendimento.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

- Os métodos utilizados para investigação do comportamento cinético do carvão de Candiota/RS foram eficazes e apresentaram resultados coerentes com os obtidos da literatura.
- Através da deconvolução por método da segunda derivada das curvas DTG, DTA e DSC, obtidas pela análise térmica do carvão em diferentes razões de aquecimento, foi possível identificar quatro diferentes etapas que ocorrem durante a combustão do carvão de Candiota: secagem, saída e queima de voláteis, queima da pirita e das frações orgânicas mais pesadas do carvão. O método de deconvolução aplicado possibilitou determinar as temperaturas em que ocorrem as respectivas taxas máximas de transformação, para aplicação do método de Kissinger.
- As energias de ativação obtidas pelo método de Kissinger pelas curvas DTG foram maiores que as obtidas por DTA e DSC nas etapas de queima dos voláteis do carvão e na etapa de queima da pirita, indicando que parte da energia gerada nas transformações exotérmicas é usada para a ocorrência das transformações endotérmicas de volatilização e decomposição, que ocorrem simultaneamente às etapas de queima.
- A energia de ativação média das etapas de queima dos voláteis, da pirita e dos componentes mais pesados, obtidas pelo método de Kissinger pela análise dos respectivos picos DTG de cada etapa, apresentaram valores similares às médias das energias de ativação obtidas por isoconversão das curvas TG.
- Os diferentes métodos cinéticos de iso-conversão aplicados apresentam valores próximos, indicando que durante a queima dos voláteis e das frações mais pesadas do carvão os mecanismos de queima variam, enquanto que durante a queima da pirita o mecanismo de sua queima se mantém.
- Os três métodos para estimativa da eficiência de absorção de SO₂ apresentados permitem o cálculo do teor de SO₂, provenientes de gases de combustão de carvão, absorvido por massa de calcário por termogravimetria.

- Para esse fim, as curvas TG dos resíduos após absorção, independentemente das análises serem feitas até 1000 ou 1350°C, antes dos cálculos, têm de ser convertidas em base à massa inicial do calcário original utilizado.
- Os métodos 1 e 2, desenvolvidos anteriormente, são mais diretos na obtenção dos fatores de conversão e usam os percentuais de perda de massa referentes à decomposição do sulfato de cálcio di-hidratado ou do sulfato de cálcio anidro que ocorrem nas respectivas curvas TG dos resíduos de absorção até 1350°C.
- O método 4, que obtém o fator de conversão por método indireto, para estimar o percentual de SO₂ absorvido, usa o percentual de perda de massa de água perdida durante a decomposição do sulfato de cálcio di-hidratado e o do percentual de SO₃ contido naquele sulfato, a partir de dados da curva TG obtida até 1000°C.
- Os quatro métodos apresentaram resultados muito semelhantes, com erro relativo muito pequeno, podendo-se afirmar que seus resultados são praticamente equivalentes.
- O método 4 é o mais indicado, pois, além de ser mais rápido, e poder ser realizado em equipamentos de termogravimetria que operam só até 1000°C, é o mais econômico, uma vez que possibilita a reutilização dos cadinhos de alumina usados, evitando sua perda pela adesão durante o resfriamento, da massa fundida de óxidos, que ocorre depois de 1050°C nas análises até 1350°C.
- Os ensaios que apresentaram maior rendimento foram os realizados no ponto central, com 4,5 L/min de vazão de ar e 600°C de temperatura máxima de queima, indicando que deve haver um ponto ótimo próximo a essa vazão e temperatura, na qual a absorção do SO₂ dos gases de combustão é máxima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCM. Associação Brasileira do Carvão Mineral. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/> Acesso em: 22 de agosto de 2016

ABCM. Carvão Mineral – Dados Estatísticos – Ano: 2015. Disponível em: http://www.carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=9&i_area=2. Acesso em 22 de agosto de 2016.

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Paper No. 246, 1969 Research Report, Trans. **Joint Convention of Four Electrical Institutes**. Chiba Inst Technol (Sci. Technol.), vol. 16, p.22–31, 1971.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. 3ª Ed. Brasília: ANEEL, 2008.

ANTHONY, E.J.; GRANATSTEIN, D.L. **Sulphation phenomena in fluidized bed combustion systems**. Progress in energy and Combustion Science, vol. 27, p. 215-236, 2001.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Annual Book of ASTM Standards**. West Conshohochken, v. 05.05, 596 p., 1996.

ÁVILA, I. **Estudo termogravimétrico da absorção de dióxido de enxofre por calcário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2005.

BARBOZA, F. H. **Captura de SO₂ de processo de queima de carvão mineral por calcário marinho do tipo lithothamnium**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

BARBOZA, F. H. **Captura de SO₂ de processo de queima de carvão mineral por calcário marinho do tipo lithothamnium**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2017.

BEWS, I.; HAYHURST, A.; RICHARDSON, S.; TAYLOR, S. **The order, arrhenius parameters and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon**. Combustion and Flame, vol. 124, p.231-245, 2001.

BLAZEJOWSKY, J. **Evaluation of kinetic constants for the solid state reactions under linear temperature increase conditions**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Printed in Belgium Thermochimica Acta, vol. 48, p.109-124, 1981.

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**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

CALADO, V. e MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003.

Carbomil. Disponível em <<http://www.carbomil.com.br>> Acesso em 03/07/2017

CASTELLÁN, J.L.; CHAZAN, D.T.; D'ÁVILA, M.L. **Dessulfuração em Termoelétricas a Carvão: O Caso da Usina de Candiota II**. Publicação no 2º Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (CITENEL), p.330-338, 2003.

CGTEE, Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica. **Relatório de Sustentabilidade 2014**. Disponível em: <http://cgtee.gov.br/Files/RelatoriodeSustentabilidadeEletrobrasCGTEE2016.pdf>. Acesso em: 06 de julho de 2017.

CHEN, Y.; LI Y.; LI X.; HUANG C. **The research and development of Kissinger equation, in the past fifty years**. Trabalho apresentado na International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC, Osawa, Japan, 2012.

Comissão Européia, CE. **Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants**. Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC, Bureau, 2006.

CÓRDOBA, P. **Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs**. Fuel, vol. 144, p. 274-286, 2015.

COSTA, M.C.D. **Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente de taxa de reação na absorção de SO₂ por calcário em reator de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

DAM-JOHANSEN, K; OSTERGAARD, K. **High-Temperature Reaction between Sulphur dioxide and Limestone – I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and pilot plant**. Chemical Engineering Science, vol. 46, nº 3, p.827-837, 1991.

DENG, J.; WANG, K.; ZHANG, Y.; YANG, H. **Study on the kinetics and reactivity at the ignition temperature of Jurassic coal in North Shaanxi**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 118, p.417–423, 2014.

DOU, B.; PAN, W.; JIN, Q.; WANG, W.; LI, Y. **Prediction of SO₂ removal efficiency for wet Flue Gas Desulfurization**. Energy Conversion and Management, vol. 50, p.2547-2553, 2009.

DOYLE, D. **Estimating isothermal life from thermogravimetric data**. Journal Appl Polym Science, vol. 6, p.639-42, 1962.

DWECK, J.; SOUZA, P.S. **Prototype system for thermogravimetric analyses**. Cerâmica, vol. 35, nº 239, p.169–75, 1989.

DWECK, J. **Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 92, p. 129–35, 2008.

DWECK, J. **Thermal Analysis Fundamentals**. Publicação interna no Curso de Graduação em Análises Térmicas de Processos e Materiais, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

DWECK, J. Notas de aula da disciplina do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos: Termoprocessamento de Resíduos Sólidos ministrada na Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, no período 2016/1, em janeiro de 2016.

EPA. **Acid Rain**, Disponível em <http://www3.epa.gov/airtrends/aqtrnd95/acidrain.html>. Acessado em jan 2016.

EPSTEIN, M. **Impacto ambiental das emissões aéreas de usinas termoeletricas - emissões de SO₂**. Revista Brasileira de Energia, vol. 1, p.1-9, 1990.

FÖLDVÁRI, M.; **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, vol. 213, p.52-53, 2011.

HANSEN, P.F.B.; DAM-JOHANSEN, K.; ØSTERGAARD, K. **High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone-V. The effect of periodically changing oxidizing and reduction conditions**. Chemical Engineering Science, vol. 48, p.1325-1341.

HANSEN B.B.; KILL S.; JOHANSSON J.E. **Investigation of the gypsum quality at three full-scale wet flue gas desulphurisation plants**. Fuel, vol. 90, p.2965-2973, 2011.

HLINCIK T.; BURYAN P. **Evaluation of limestones for the purposes of desulphurisation during the fluid combustion of brown coal**. Fuel, vol. 104, p.208-215, 2013.

JENKINS, R.; DE VRIES, J.L. **Practical X-Ray Spectrometry**. 2a ed. Springer-Verlag New York INC. Hong Kong, 1970, cap.01.

JIMENEZ, R.R.; LADHA, J.K. **Automated elemental analysis: a rapid and reliable but expensive measurement of total carbon and nitrogen in plant and soil samples**. Communications in Soil Sciences and Plant Analysis, Athens, vol. 24, n° 15-16, p.1897-1924, 1993.

KIIL, S.; MICHELSEN, M.L.; DAM-JOHANSEN, K. **Experimental investigation and modeling of a wet fue gas desulphurisation pilot plant**. Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 37, p.2792–2806, 1998.

KISSINGER, H.E. **Reaction kinetics in differential thermal analysis**. Analytical Chemistry, vol. 29, p.1702-1706, 1957.

KOGA, N. **Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 113, p.1527–41, 2013.

KOHL, A.; NIELSEN, R. **Gas Purification**. Gulf Publishing Company, Houston, 5th edition, 1997.

KOK, M.V. **Simultaneous thermogravimetry–calorimetry study on the combustion of coal samples: Effect of heating rate.** Energy Conversion and Management, vol. 53, p.40-44, 2012.

LEIVA, C.R.M.; CRNKOVIC, P.M.; SANTOS, A.M. **The employment of thermogravimetry to determine activation energy in the combustion process of fuel oils.** Química Nova, vol. 29, p.940-946, 2006.

LECKNER, B.; ÅMAND, L.E. **Emissions from a circulating and a stationary fluidized bed boiler: a comparison.** Publicação na 9ª Conferência Internacional de Combustão em Leito Fluidizado, ASME, p.891-897, 1987.

LICKS, L.A.S. **Avaliação do Processo de Captura de Dióxido de Carbono por Absorção Química visando a Aplicação em Termelétricas a Carvão no Brasil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

LIU, X.; CHEN, M.; WEI, Y. **Kinetics based on two-stage scheme for co-combustion of herbaceous biomass and bituminous coal.** Fuel, vol. 143, p.577-585, 2015.

LUNKES, M.K. **O Carvão das camadas superiores e inferiores da jazida de Candiota - RS: uma contribuição para sua caracterização química, petrológica e tecnológica visando seu potencial na geração de energia elétrica.** Monografia (Graduação em Geologia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MA, X.; KANEKO, T.; TASHIMO, T.; YOSHIDA, T.; KATO K. **Use of limestone for SO₂ removal from fue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed.** Chemical Engineering Science, vol. 55, p.4643-4652, 2000.

MARTIN, A.E. (Ed.) **Emission Control Technology for Industrial Boilers.** New Jersey, Noyes Data Corporation, 405p., 1981.

MMA. **Resolução do CONAMA nº5**, de 15 de junho de 1989. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res89/res0589.html>. Acesso em: 07 de julho de 2016.

MMA. **Resolução do CONAMA nº3**, de 28 de junho de 1990. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em: 07 de julho de 2016.

MMA. **Poluentes Atmosféricos.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos>. Acesso em: 04 de julho de 2016.

MORAIS, L.C.; DWECK, J.; CAMPOS, V.; ROSA, A.H.; FRACETO, L.F.; BÜCHLER, P.M. **Combustion and Pyrolysis of a sludge from wastewater treatment plant.** Materials Science Forum, p.660-661 e 1009-1014, 2010.

MORTARI, D.A.; ÁVILA, I.; SANTOS, M.; CRNKOVIC, M. **Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse, Coal and their Blends.** Thermal Engineering, vol. 9, p.81-88, 2010.

MURAY P.; WHITE, J. **Kinetics of the Thermal Dehydration of Clays: I, Dehydration Characteristics of the Clay Minerals**. Trans. Brit. Ceram. Soc., vol. 54, p.151-87, 1955.

NASCIMENTO, F.M.F.; MENDONÇA, R.M.G.; MACÊDO, M.I.F.; SOARES, P.S.M. **Impactos ambientais nos recursos hídricos da exploração de carvão em Aberto**. Publicação interna no II Congresso Brasileiro de Mina Subterrânea e II Congresso Brasileiro de Mina a Céu. Belo Horizonte, 2002.

NYGAARD, H.G.; KIIL, S.; JOHNSON, J.E.; JENSEN, J.N.; HANSEN, J.; FOGH, F.; DAN-JOHANSEN, K. **Full-scale measurements of SO₂ gas phase concentrations and slurry compositions in a wet flue gas desulphurisation spray absorber**. Fuel, vol. 83, p. 1151-1164, 2004.

OGENGA, D.O.; MBARAWA, M.M.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R.; DAHLAN, I. **Sulphur dioxide removal using South African limestone/siliceous materials**. Fuel, vol. 89, p.2549-2555, 2010.

PACHECO, B.G.A.P. **Estudo da Captura de CO₂ por Material Cimentício**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

PERKIN ELMER. Disponível em <https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_2400_Series_II_CHNSO_Elemental_Analysis.pdf> Acesso em 03/07/2017.

PINHEIRO, P.C.C.; VALLE, R.M. **Controle de Combustão: Otimização do Excesso de Ar**. Anais do II Congresso de Equipamentos e Automação da Indústria Química e Petroquímica. Rio de Janeiro, RJ: ABIQUIM, vol. 1, p.157-162, 1995.

PIRES, M.; QUEROL, X.; TEIXEIRA, E.C. **Caracterização do carvão de Candiota e de suas cinzas**. Geochimica Brasiliensis, vol. 15, p.113–30, 2001.

PUTNIS, A.; WINKLER, B.; DIAZ, L.F. **In situ IR spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum**. Mineral Mag., vol. 54, p.123–128, 1990.

RIBEIRO, A.P.R.A. **Influência da Qualidade do Carvão e das Condições Operacionais no Processo de Combustão de uma Usina Termelétrica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

RUBAK, W.; KARCZ, H.; ZEMBRZUSKI, M. **Evaluation of Intrinsic kinetic parameters of coal combustion**. Fuel, vol. 63, p.488-493, 1984.

SANTOS, F.B.F. **Dissolução do Calcário no Processo de Dessulfurização de Gases de Combustão – Abordagem Experimental e Numérica**, Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2007.

SILVA, E.A.G.; ÁVILA, I.; PALUDO, P.H.L.; MILIOLI, F.E. **Conversão e coeficiente global de taxa de combustão de carvão e de dessulfurização por calcário em**

reator de leito fluidizado. Publicação no XIV Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SILVA, M.B.; KALKREUTH, W. **Petrological and geochemical characterization of Candiota coal seams, Brazil – Implication for coal facies interpretations and coal rank.** International Journal of Coal Geology, vol. 64, p.217– 238, 2005.

SKOOG, D.A; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica.** 9. ed. Saunders: Editora Cengage Learning, 2005. 1124 p.

SPSS Inc. **Peak Fit user's manual: Peak separation and analysis software.** Chicago.IL. USA. 1997.

SÜFFERT, T. **Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.** Porto Alegre: CPRM, 1997. 39p.: il. (Informe de Recursos Minerais, Série Oportunidades Minerais - Exame Atualizado de Projetos, n.º 21).

United States Environmental Protection Agency (US EPA). **Controlling SO₂ emissions: a review of technologies.** EPA/600/R-00/093; 2000.

THOMPSON, M. **Analytical methods committee: CHNS elemental analysers.** London: Royal Society of Chemistry, 2008. Technical Note. n. 29. 2 p.

VALE, C.S.A. **Estudo do Potencial Energético de Misturas de Cascas de Arroz e Carvão Brasileiro.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e ioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

VALK, M. Atmospheric fluidized bed coal combustion: research, development and application. Coal Science Technology, n° 22, Amsterdam, Elsevier, 1995.

XAVIER, E. **Termeletricidade no Brasil – Proposta metodológica para inventário das emissões aéreas e sua aplicação para o caso do CO₂.** Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético), Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

XIANG, G.; RUI-TANG, G.; HONG-LEI, D.; ZHONG-YANG, L.; KE-FA, C. **Dissolution rate of limestone for wet flue gas desulfurization in the presence of sulfite.** Journal of Hazardous Materials, vol. 168, p.1059-1064, 2009.

WANG, G.; ZHANG, J.; SHAO, J.; SUN, H.; ZUO, H. **Thermogravimetric Analysis of Coal Char Combustion Kinetics.** Journal of Iron and Steel Research International, vol. 21, p.897-904, 2014.

WCI. **World Coal Association.** Disponível em: <https://www.worldcoal.org/>. Acesso em: 04 de julho de 2016.

ZHENG, Y.; KILL, S.; JOHANSSON, J. **Experimental investigation of a pilot-scale jet bubbling reactor for wet fue gas desulphurisation.** Chemical Engineering Science, vol. 58, p.4695-4703, 2003.

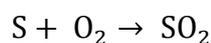
APÊNDICE A

- *Cálculo da quantidade de matéria-prima e de ar teórico utilizados nos ensaios de captura com os calcários C-50F e AL-300.*

Em todos os ensaios de captura utilizou-se a relação estequiométrica entre o carvão e o calcário. De acordo com o resultado da análise CHNS, o carvão mineral de Candiota/RS apresenta em sua composição, em média, 1,47% em massa de enxofre. Como foram utilizados 50g de carvão, então a massa de enxofre presente na amostra de carvão foi de 0,735g ($50 \times 0,0147$).

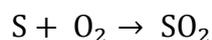
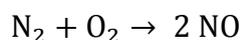
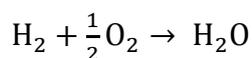
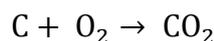
Análise	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre
Amostra 1	28,07	3,21	1,23	1,41
Amostra 2	30,80	3,33	0,38	1,52
Média	29,44	3,27	0,81	1,47

Sabendo a massa de enxofre contida no carvão, calculou-se a massa de SO₂ que é liberada (considerando a queima completa), e a massa de calcário necessária para capturar todo o SO₂, conforme as reações abaixo:



Dessa forma, a quantidade de SO₂ produzida pela queima de 50g de carvão é de 1,47g ($0,735 \times 64/32$) e, para absorver todo o gás é necessário 2,297g de carbonato de cálcio ($1,47 \times 100/64$). Como o calcário utilizado apresenta 87,55% de pureza, a massa de calcário necessária é de 2,624g.

Para estimar a vazão de ar necessária para queima completa do carvão considerou-se que as principais reações que ocorrem com o carvão durante a sua queima são:



Dessa forma, a quantidade de oxigênio necessário para levar seus elementos a óxidos, considerando 50g de carvão é:

$$m_{\text{elemento}} = (m_{\text{carvão}} * \%mássico_{\text{elemento}}) * 50/100$$

$$m_{\text{oxigênio}} = \left(\sum m_{\text{elemento}} * \frac{PM_{\text{oxigênio}}}{PM_{\text{elemento}}} * \frac{f_{\text{oxigênio}}}{f_{\text{elemento}}} \right) * 50/100$$

Sabendo que o ar contem cerca de 20,946% de oxigênio a massa de ar necessária é de:

$$m_{\text{ar}} = \left(\frac{m_{\text{oxigênio}}}{0,20946} \right)$$

Considerando que a densidade do ar a 25°C e 1atm é de 1,1839 kg/m³, o volume total de ar necessário para queima completa do carvão é de:

$$\text{Volume}_{\text{ar}} = \frac{m_{\text{ar}}}{1,1839}$$

Considerando que combustão do carvão ocorre a partir de 400°C, o tempo de queima em um ensaio com taxa de 5°C/min é de 240 minutos e a vazão de ar necessária para fornecer o volume de ar calculado acima é de:

$$\text{Vazão}_{\text{ar}} = \frac{\text{Volume}_{\text{ar}}}{240}$$

Fazendo os cálculos descritos acima usando a composição química fornecida pela análise CHNS (Tabela 5.4), temos que:

$$m_{\text{oxigênio}} = 53,39 \text{ kg}$$

$$m_{\text{ar}} = \frac{53,39}{0,20946} = 254,91 \text{ g}$$

$$\text{Volume}_{\text{ar}} = \frac{254,91}{1,1839} = 215,31 \text{ L}$$

$$\text{Vazão}_{\text{ar}} = \frac{215,31}{240} = 0,89 \text{ L/min}$$

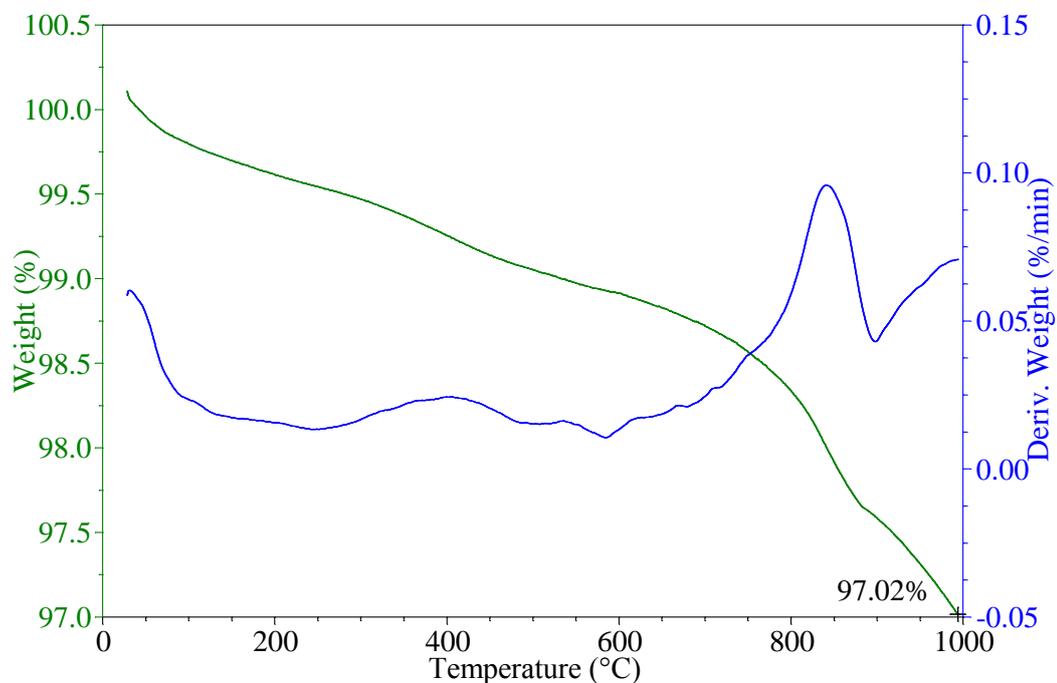
APÊNDICE B

- *Condições dos ensaios com o calcário AL-300 e massas de calcário, carvão e água utilizadas em cada um.*

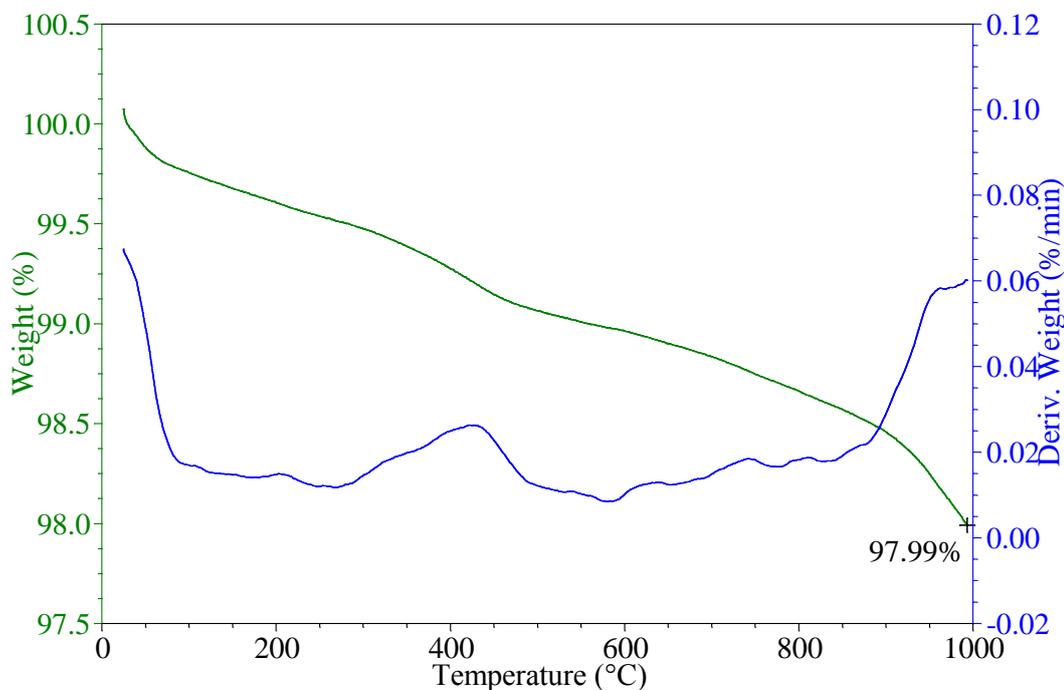
Ensaio/ Condições	A1	A2	A3	A4	PC1	PC2	PC3
Vazão de Ar (L/min)	3	6	3	6	4,5	4,5	4,5
Temperatura (°C)	700	700	500	500	600	600	600
β (°C/min)	5	5	5	5	5	5	5
Massa de Carvão (g)	50,067	50,078	50,047	50,031	50,062	50,043	50,099
Massa de Calcário (g)	2,627	2,632	2,631	2,625	2,634	2,634	2,635
Massa de Água (g)	50,063	50,032	49,997	50,031	50,077	50,044	50,087

APÊNDICE C

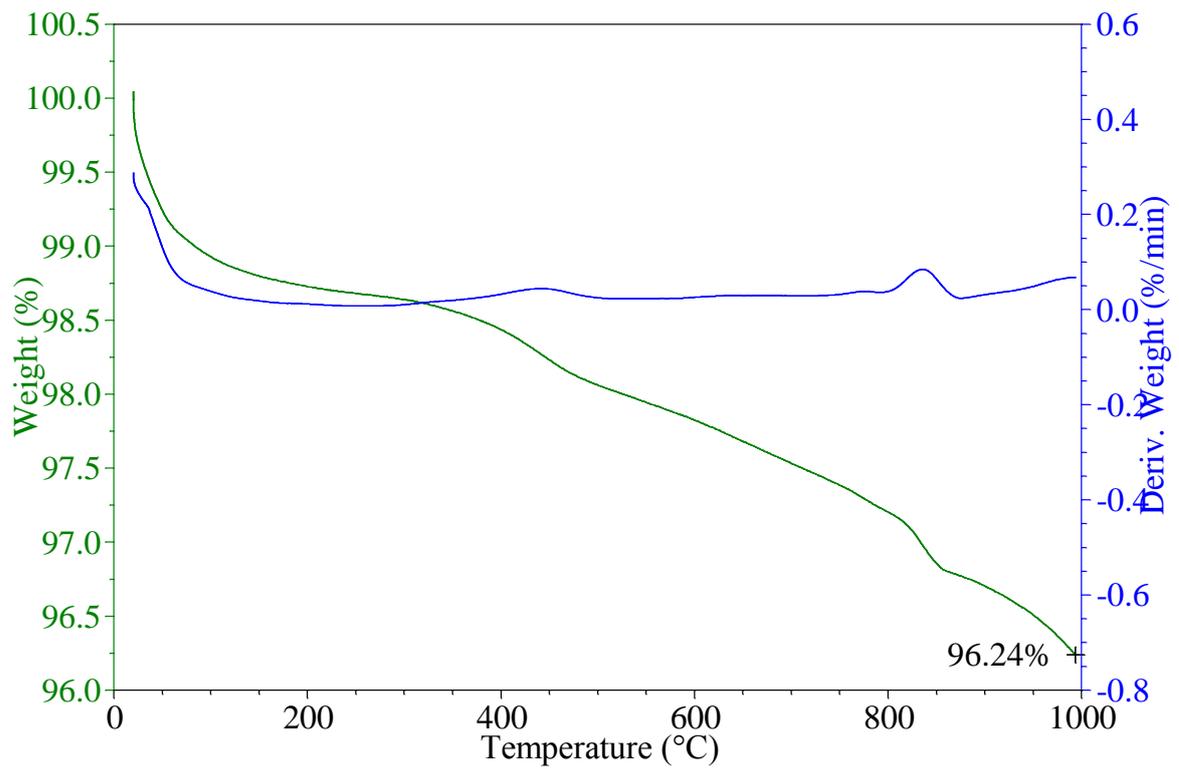
➤ *Análise térmica das cinzas geradas após ensaios realizados com o calcário AL-300.*



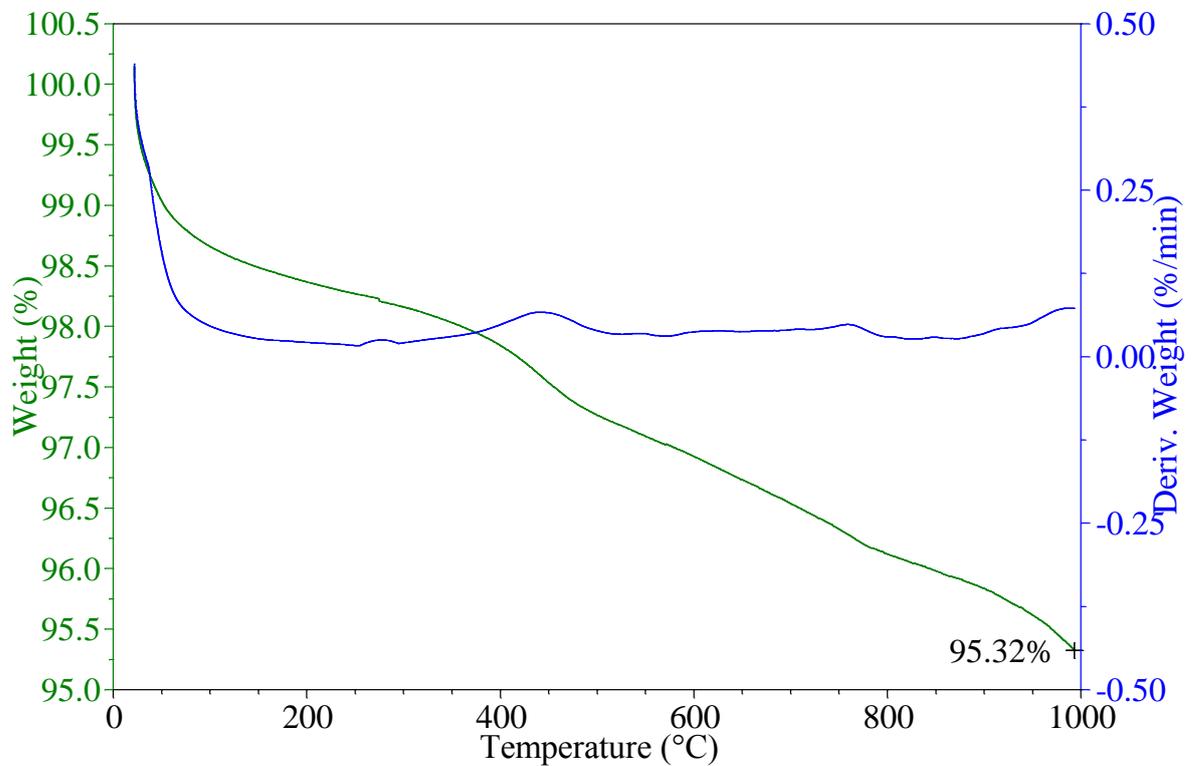
Curvas TG/DTG das cinzas após ensaio A1
(vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 5°C/min).



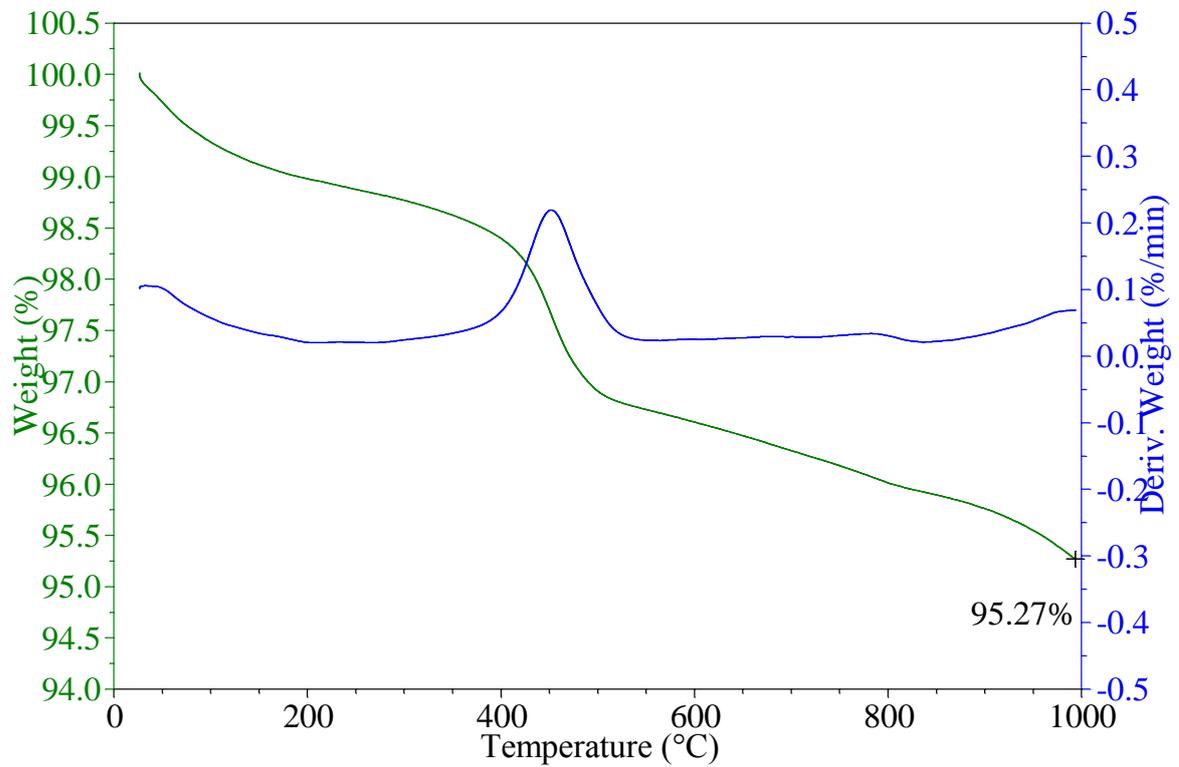
Curvas TG/DTG das cinzas após ensaio A2
(vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 700°C; razão de aquecimento= 5°C/min).



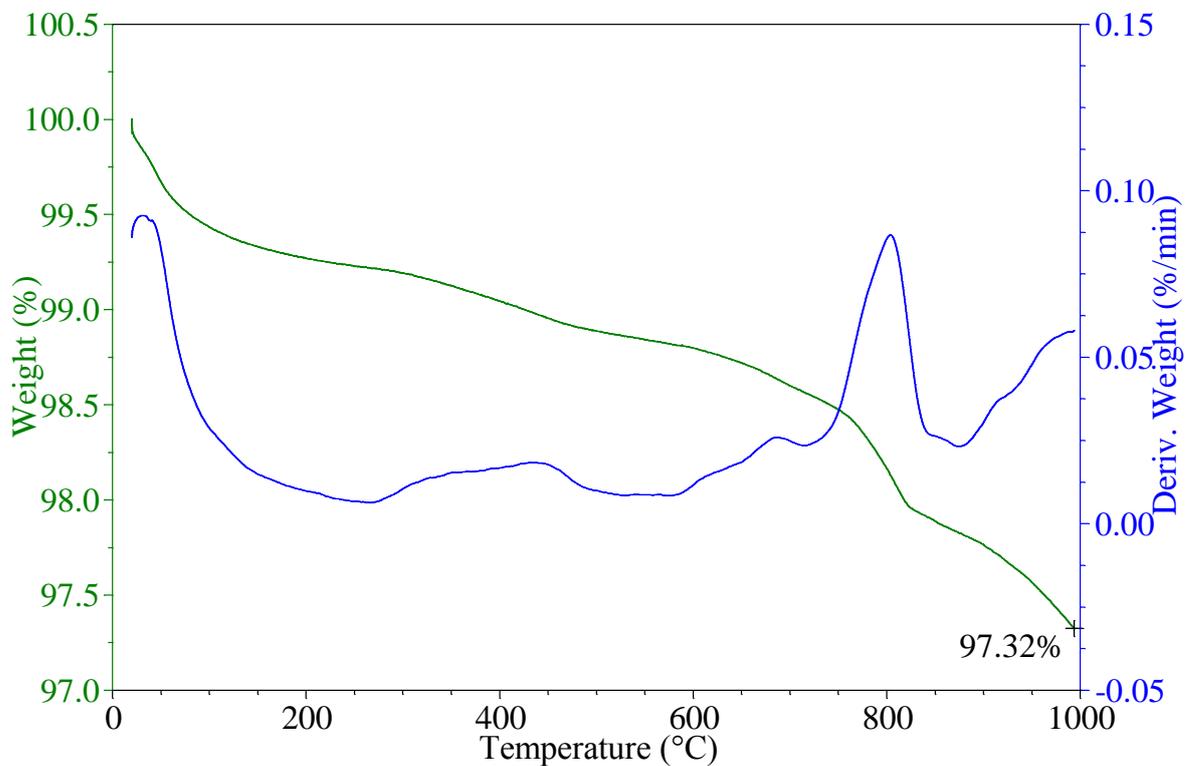
Curvas TG/DTG das cinzas após ensaio A3
 (vazão de ar= 3 L/min; temperatura de queima= 500°C; razão de aquecimento= 5°C/min).



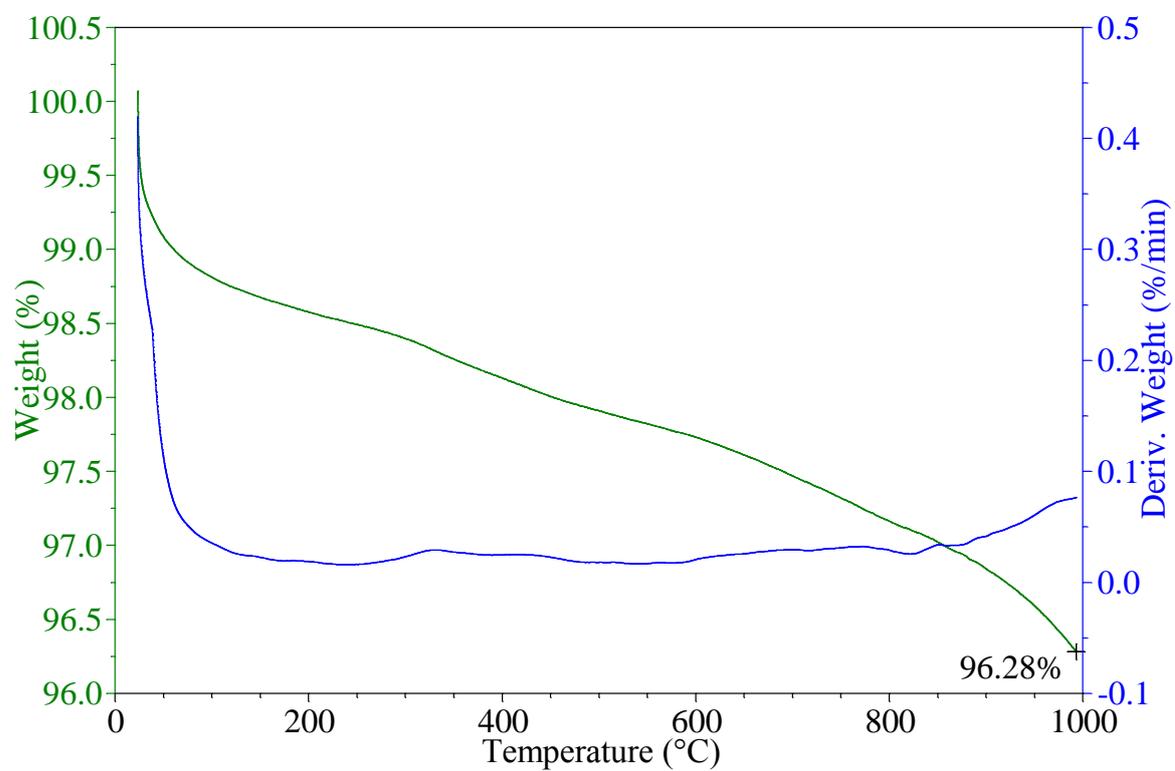
Curvas TG/DTG das cinzas após ensaio A4
 (vazão de ar= 6 L/min; temperatura de queima= 500°C; razão de aquecimento= 5°C/min).



Curvas TG/DTG das cinzas após ensaio PC1
 (vazão de ar= 4,5 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).



Curvas TG/DTG das cinzas após ensaio PC2
 (vazão de ar= 4,5 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).



Curvas TG/DTG das cinzas após ensaio PC3
(vazão de ar= 4,5 L/min; temperatura de queima= 600°C; razão de aquecimento= 5°C/min).

APÊNDICE D

➤ *Tabelas de FRX das cinzas geradas após ensaios realizados com o calcário AL-300.*

Óxidos	FRX (%m)	Considerando P.F. (%m)
MgO	1,6585	1,61
Al₂O₃	21,4869	20,85
SiO₂	62,5892	60,72
SO₃	2,0895	2,03
K₂O	1,9600	1,90
CaO	1,6693	1,62
Sc₂O₃	0,0504	0,05
TiO₂	0,9891	0,96
V₂O₅	0,0591	0,06
MnO	0,0622	0,06
Fe₂O₃	4,5197	4,39
NiO	0,0179	0,02
ZnO	0,0773	0,07
Rb₂O	0,0236	0,02
SrO	0,0203	0,02
Y₂O₃	0,0150	0,01
ZrO₂	0,0542	0,05
Nb₂O₅	0,0179	0,02
RuO₂	0,2009	0,19
Rh₂O₃	0,9223	0,89
PdO	1,0314	1,00
Ag₂O	0,1510	0,15
SnO₂	0,1265	0,12
WO₃	0,0316	0,03
ReO₂	0,1553	0,15
PbO	0,0209	0,02

Ensaio A1.

Óxidos	FRX (%m)	Considerando P.F. (%m)
Na₂O	0,5007	0,49
MgO	1,7003	1,67
Al₂O₃	21,5928	21,16
SiO₂	63,0744	61,81
P₂O₅	0,0748	0,07
SO₃	1,8046	1,77
K₂O	1,9901	1,95
CaO	1,6447	1,61
Sc₂O₃	0,0693	0,07
TiO₂	1,0036	0,98
Cr₂O₃	0,0224	0,02
MnO	0,0806	0,08
Fe₂O₃	4,0439	3,96
NiO	0,0221	0,02
ZnO	0,0787	0,08
Rb₂O	0,0237	0,02
SrO	0,0198	0,02
Y₂O₃	0,0130	0,01
ZrO₂	0,0536	0,05
Nb₂O₅	0,0162	0,02
RuO₂	0,2084	0,20
Rh₂O₃	0,6789	0,67
PdO	0,9475	0,93
SnO₂	0,1538	0,15
CeO₂	0,0657	0,06
ReO₂	0,1163	0,11

Ensaio A2.

Óxidos	FRX (%m)	Considerando P.F. (%m)
MgO	1,8771	1,81
Al₂O₃	21,5265	20,72
SiO₂	63,3562	60,97
P₂O₅	0,0412	0,04
SO₃	2,4209	2,33
K₂O	1,9484	1,88
CaO	1,5451	1,49
Sc₂O₃	0,0598	0,06
TiO₂	0,9467	0,91
V₂O₅	0,0525	0,05
Cr₂O₃	0,0256	0,02
MnO	0,0462	0,04
Fe₂O₃	3,8709	3,73
NiO	0,0219	0,02
CuO	0,0122	0,01
ZnO	0,0766	0,07
Rb₂O	0,0234	0,02
SrO	0,0162	0,02
ZrO₂	0,0333	0,03
RuO₂	0,1334	0,13
Rh₂O₃	0,6144	0,59
PdO	0,8596	0,83
Ag₂O	0,1877	0,18
SnO₂	0,1063	0,10
Dy₂O₃	0,0418	0,04
ReO₂	0,1562	0,15

Ensaio A3.

Óxidos	FRX (%m)	Considerando P.F. (%m)
MgO	1,4713	1,40
Al₂O₃	21,6751	20,66
SiO₂	63,0244	60,07
P₂O₅	0,0877	0,08
SO₃	2,4742	2,36
K₂O	1,9069	1,82
CaO	1,6427	1,57
Sc₂O₃	0,0849	0,08
TiO₂	0,8450	0,81
Cr₂O₃	0,0239	0,02
MnO	0,0512	0,05
Fe₂O₃	4,0579	3,87
NiO	0,0234	0,02
CuO	0,0147	0,01
ZnO	0,0774	0,07
Rb₂O	0,0222	0,02
SrO	0,0161	0,02
Y₂O₃	0,0142	0,01
ZrO₂	0,0506	0,05
Nb₂O₅	0,0138	0,01
RuO₂	0,1507	0,14
Rh₂O₃	0,8850	0,84
PdO	0,9064	0,86
Ag₂O	0,1397	0,13
SnO₂	0,0888	0,08
BaO	0,1046	0,10
Dy₂O₃	0,0373	0,04
ReO₂	0,1100	0,10

Ensaio A4.

Óxidos	FRX (%m)	Considerando P.F. (%m)
MgO	1,9493	1,86
Al₂O₃	21,4242	20,41
SiO₂	62,3723	59,42
P₂O₅	0,0547	0,05
SO₃	2,6832	2,56
K₂O	1,9321	1,84
CaO	1,7535	1,67
Sc₂O₃	0,0426	0,04
TiO₂	0,8920	0,85
MnO	0,0739	0,07
Fe₂O₃	4,0874	3,89
NiO	0,0212	0,02
CuO	0,0153	0,01
ZnO	0,0781	0,07
Rb₂O	0,0218	0,02
SrO	0,0257	0,02
Y₂O₃	0,0097	0,01
ZrO₂	0,0440	0,04
RuO₂	0,1496	0,14
Rh₂O₃	0,8738	0,83
PdO	0,9734	0,93
Ag₂O	0,2003	0,19
SnO₂	0,2054	0,20
ReO₂	0,1166	0,11

Ensaio PC1.

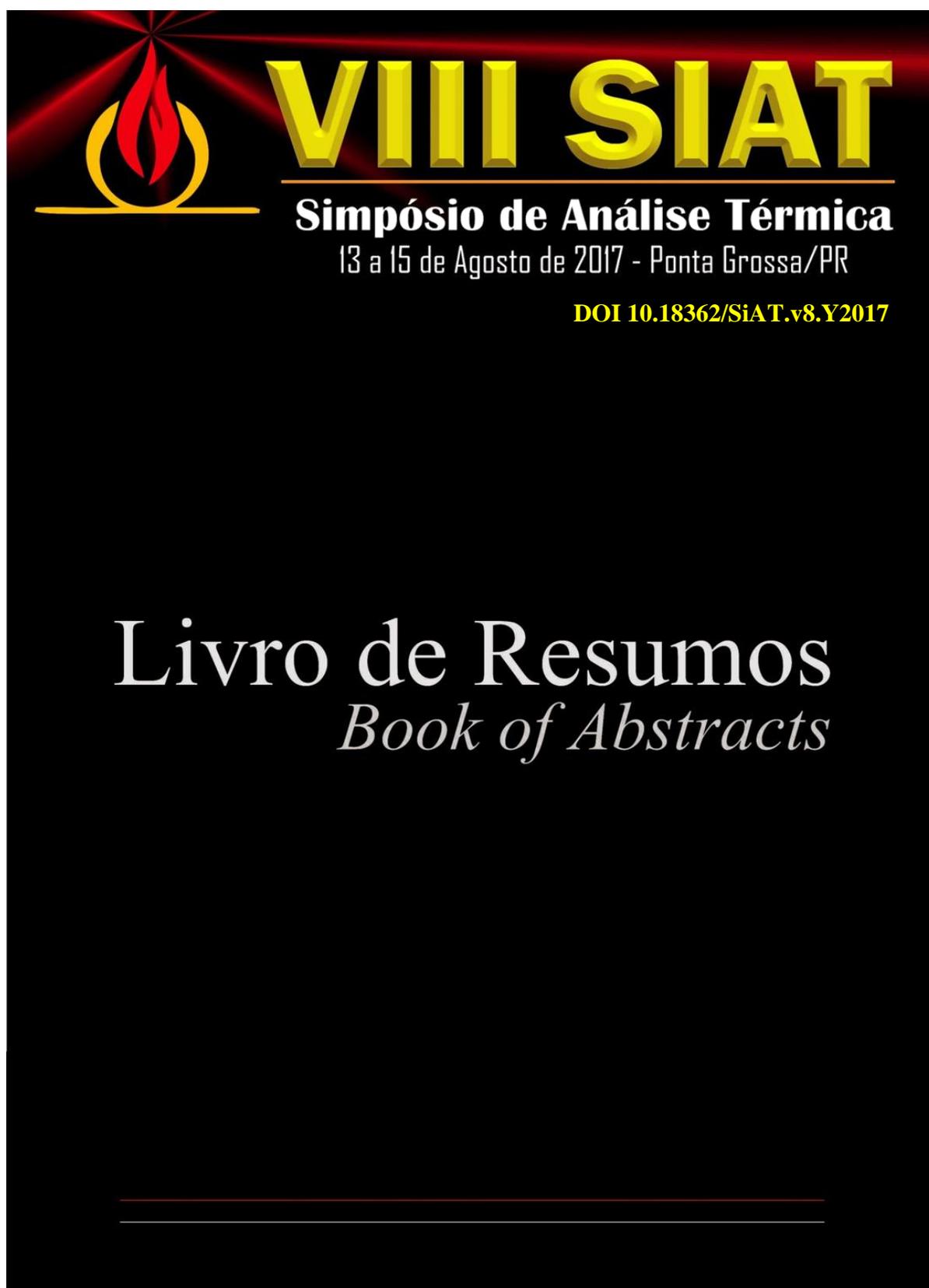
Óxidos	FRX (%m)	Considerando P.F. (%m)
MgO	2,0073	1,95
Al₂O₃	21,8320	21,25
SiO₂	61,7783	60,12
SO₃	2,2852	2,22
K₂O	1,9933	1,94
CaO	1,6738	1,63
Sc₂O₃	0,0845	0,08
TiO₂	0,9662	0,94
MnO	0,0786	0,08
Fe₂O₃	4,4636	4,34
Co₂O₃	0,0146	0,01
NiO	0,0264	0,03
CuO	0,0208	0,02
ZnO	0,1107	0,11
Rb₂O	0,0168	0,02
SrO	0,0306	0,03
Y₂O₃	0,0129	0,01
ZrO₂	0,0503	0,05
Nb₂O₅	0,0127	0,01
RuO₂	0,2242	0,22
Rh₂O₃	0,7666	0,75
PdO	1,0301	1,00
Ag₂O	0,2136	0,21
SnO₂	0,1262	0,12
WO₃	0,0465	0,05
ReO₂	0,1340	0,13

Ensaio PC2.

Óxidos	FRX (%m)	Considerando P.F. (%m)
MgO	1,6817	1,62
Al₂O₃	21,8267	21,01
SiO₂	62,6098	60,28
P₂O₅	0,0654	0,06
SO₃	2,3019	2,22
K₂O	1,9202	1,85
CaO	1,5737	1,52
Sc₂O₃	0,0859	0,08
TiO₂	0,9649	0,93
V₂O₅	0,0722	0,07
MnO	0,0762	0,07
Fe₂O₃	4,3419	4,18
NiO	0,0235	0,02
CuO	0,0201	0,02
ZnO	0,0856	0,08
As₂O₃	0,0117	0,01
Rb₂O	0,0249	0,02
SrO	0,0217	0,02
Y₂O₃	0,0126	0,01
ZrO₂	0,0540	0,05
RuO₂	0,1548	0,15
Rh₂O₃	0,6977	0,67
PdO	0,8947	0,86
Ag₂O	0,0714	0,07
SnO₂	0,1302	0,13
La₂O₃	0,0753	0,07
WO₃	0,0515	0,05
ReO₂	0,1499	0,14

Ensaio PC3.

ANEXO A



**NOVO MÉTODO DE CÁLCULO DO TEOR DE SO₂
ABSORVIDO EM CALCÁRIO POR TERMOGRAVIMETRIA**

V. Lages*, A. Cunha, J. Dweck

Laboratório de Análises Térmicas - Universidade Federal do Rio de Janeiro

*vanessaplages@hotmail.com

RESUMO

Uma das tecnologias utilizadas para dessulfurização de gases de combustão consiste no uso de calcário em meio aquoso, que captura o SO₂ formando um resíduo sólido. O objetivo deste trabalho é mostrar um novo método desenvolvido por termogravimetria (TG) para o cálculo do teor de SO₂ absorvido por análise até 1000°C. O método possibilita usar aparelhos de termogravimetria com limite menor de temperatura de operação, realizar análises mais rápidas e reaproveitar o cadinho utilizado para análise, o que não é possível quando são utilizados métodos anteriores de análises até 1350°C. Os resultados obtidos são muito próximos aos dos métodos anteriores aplicados às mesmas amostras, com erro relativo inferior a 3%, o que mostra a sua importância e praticidade.

Palavras -chave:Métodos; Absorção; SO₂; Calcário; Análise térmica; Combustão de carvão.

ANEXO B



**Brazilian Journal of
Chemical Engineering**

**Evaluation of Brazilian Candiota Coal Combustion Steps:
Thermal Analysis Deconvolution and Kinetics**

Journal:	<i>Brazilian Journal of Chemical Engineering</i>
Manuscript ID:	BJCE-2017-0367
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the author:	10-Jul-2017
Complete List of Authors:	Dweck, Jo; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Processos Inorgânicos; Cunha, Armando; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Processos Inorgânicos; Lages, Vanessa; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Processos Inorgânicos.
Keyword:	Combustion steps, Candiota coal, kinetics, thermal analysis

SCHOLARONE™
Manuscripts