

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
IGOR NUNES RODRIGUES

OXIDAÇÃO DE SULFITOS DE RESÍDUO DE DESSULFURIZAÇÃO DE GÁS
EXAUSTO DE TERMELÉTRICA A CARVÃO: Experimentos em Planta Piloto e
Estimação de Parâmetros Cinéticos

RIO DE JANEIRO
2019

Igor Nunes Rodrigues

OXIDAÇÃO DE SULFITOS DE RESÍDUOS DE DESSULFURIZAÇÃO DE GÁS
EXAUSTO DE TERMELÉTRICA A CARVÃO: Experimentos em Planta Piloto e
Estimação de Parâmetros Cinéticos

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

Orientadores: José Luiz de Medeiros, Eng. Químico, DSc.

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Eng. Químico, PhD.

Rio de Janeiro

2019

R696o Rodrigues, Igor Nunes

Oxidação de Sulfitos de Resíduo de Dessulfurização de Gás Exausto de Termelétrica a Carvão: Experimentos em Planta Piloto e Estimação de Parâmetros Cinéticos / Igor Nunes Rodrigues. -- Rio de Janeiro, 2019.

152 f.

Orientadores: José Luiz de Medeiros, DSc.;
Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

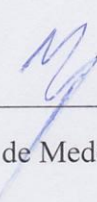
1. Resíduo de Dessulfurização de Gás Exausto. 2. Dessulfurização de Gás Exausto. 3. Oxidação de sulfitos. 4. Modelo Cinético. 5. Termelétricas a carvão. I. de Medeiros, José Luiz, orient. II. Araújo, Ofélia de Queiroz F., orient. III. Título.

OXIDAÇÃO DE SULFITOS DE RESÍDUOS DE DESSULFURIZAÇÃO DE GÁS
EXAUSTO DE TERMELÉTRICA A CARVÃO: Experimentos em Planta Piloto e
Estimação de Parâmetros Cinéticos

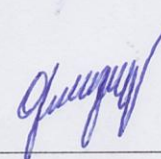
Igor Nunes Rodrigues

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

Aprovada por:



Prof. José Luiz de Medeiros DSc (Presidente)



Prof.^a. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo PhD



Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha DSc.



Prof. Marcelo Mendes Viana DSc.

Rio de Janeiro

2019

RODRIGUES, Igor Nunes. **Oxidação de Sulfitos de Resíduo de Dessulfurização de Gás Exausto de Termelétrica a Carvão: Experimentos em Planta Piloto e Estimação de Parâmetros Cinéticos.** Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Processos de dessulfurização de gás exausto de termelétricas a carvão (FGD) reduzem em média 99% da emissão de SO_2 na atmosfera. Um destes processos, o processo semi-seco de dessulfurização de gás exausto (FGD-Semi-Dry) gera grande quantidade de sólido residual composto por sílica, óxidos de ferro, titânio e alumínio, aluminossilicatos e oito espécies de cálcio/magnésio resultantes da dessulfurização: hidróxidos, carbonatos, sulfatos e sulfitos. A maioria destas espécies tem valor para a indústria cimenteira, entretanto o alto teor de sulfitos é um obstáculo. Neste trabalho, uma planta piloto de reator de leito fluidizado (FBR) foi utilizada em oxidação de resíduos de FGD com ar a alta temperatura para converter sulfitos em sulfatos, elevando o valor dos resíduos de FGD para a indústria cimenteira. Primeiramente, um método analítico foi criado para determinar-se o teor de sulfitos em resíduos de FGD utilizando análise termogravimétrica (TGA) e cromatografia de íons (IC). Em seguida, um planejamento experimental foi desenvolvido para a planta piloto FBR tendo o *setpoint* de temperatura do ar de saída do aquecedor (*TAIR*, °C) e o tempo de corrida no reator (*TOS*, min) como coordenadas experimentais, sendo a conversão de sulfitos a resposta dos experimentos determinada pelo método TGA-IC sobre resíduos tratados. Com resultados experimentais foram construídas superfícies de resposta de conversão de sulfitos em termos de *TAIR* e *TOS*. Perfis de temperatura na zona de reação (*TZR*, °C) do FBR versus tempo foram também medidos e ajustados pelo modelo Langevin Modificado para todos experimentos, permitindo a criação de um modelo cinético de ordem 1 na pressão parcial de oxigênio para a conversão de sulfitos no FBR respondendo ao perfil *TZR* versus tempo. Finalmente, o modelo cinético para conversão de sulfitos foi ajustado via regressão não-linear dos dados de conversão pelo Princípio da Máxima Verossimilhança. Este modelo cinético viabilizará a realização de projeto de plantas de grande porte para oxidação de resíduo de FGD a fim de convertê-lo em matérias-primas para indústrias de cimento, eliminando os custos de descarte deste material em aterros.

Palavras-chave: Resíduo de Dessulfurização de Gás Exausto, Dessulfurização de Gás Exausto, Oxidação de Sulfitos, Modelo Cinético, Termelétricas a Carvão.

RODRIGUES, Igor Nunes. **Oxidation of Sulfites of Residues of Flue-Gas Desulfurization from Coal-Fired Power Plants: Pilot Plant Experiments and Estimation of Kinetic Parameters.** Rio de Janeiro, 2019. Thesis (MSc. in Chemical and Biochemical Process Engineering) – Escola de Química, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Flue-gas desulfurization (FGD) processes reduce 99% of SO₂ emissions from coal-fired power plants to the atmosphere. One of these processes, the Semi-Dry FGD produces great amounts of solid FGD residue containing silica, aluminum-silicates, oxides of iron, titanium and aluminum, and eight calcium/magnesium species resulting from the desulfurization: hydroxides, carbonates, sulfates and sulfites. The majority of these species have some value to the cement industry; however, the high sulfite content is an obstacle. In this work a pilot plant with a fluidized-bed reactor (FBR) was utilized to study the oxidation of FGD residue with hot air to convert sulfites into sulfates, this way upgrading the value of such solids for the cement industry. Firstly, an analytic method was created for determination of sulfite content in FGD residues by means of thermogravimetric analysis (TGA) and ion chromatography (IC). Then an experimental planning was developed for the FBR pilot plant using the set-point of air temperature at the heater outlet (*TAIR*, °C) and the reactor time-on-stream (*TOS*, min) as experimental coordinates, while the sulfite conversion is the experiment response after being determined with the TGA-IC method over the treated FGD residues. With such experimental results, response surfaces were built to predict the conversion of sulfites in terms of *TAIR* and *TOS*. Profiles of temperature in the FBR zone of reaction (*TZR*, °C) were also measured and adjusted versus time using the Modified Langevin model for all FBR runs, allowing the creation of a kinetic model of order 1 in the oxygen partial pressure for the conversion of sulfites in the FBR satisfying the *TZR* versus time profile. Finally, the kinetic model for sulfite conversion was adjusted to the conversion data by means of non-linear regression based on the Maximum Likelihood Principle. This kinetic model makes possible to execute the design of large-scale plants for oxidation of FGD residue in order to convert it into useful raw material for the cement industry, avoiding the disposal costs of such residue in landfills.

Keywords: Flue-Gas Desulfurization Residue, Flue-Gas Desulfurization, Sulfite Oxidation, Kinetic Parameters, Coal-Fired Power Plants.

AGRADECIMENTOS

Tenho satisfação em agradecer à minha mãe, já que sem ela eu não seria nem 1% do que eu sou hoje. Indo contra tudo e todos que discordavam de sua decisão de investir no ensino de seus filhos, principalmente no meu, mesmo que isso representasse dar todo seu salário para o meu colégio. Tenho enorme sorte de ter uma família que sempre esteve ao meu lado e investiu no meu futuro. Minha mãe é extremamente religiosa e ela deixou um pouco disso na sua cria e, portanto, se há algum ser superior, agradeço por ter guiado e dado esperança à minha mãe em todas as dificuldades. Fui o primeiro da família a concluir uma universidade federal e tenho extremo orgulho de ter seguido este caminho, agora sou o primeiro a concluir um mestrado acadêmico. Agradeço aos meus amigos, meus companheiros de trabalho, minha namorada, e aos meus professores, em especial aos professores José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz F. de Araújo por toda paciência, orientação, sabedoria e por terem me dado esta oportunidade de realizar esta dissertação da qual tenho todo orgulho do mundo.

ÍNDICE

NOMENCLATURA.....	x
ABREVIACÕES	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Âmbito Geral	3
2.2. Dessulfurização de Gás Exausto de Termelétricas a Carvão (FGD).....	7
2.2.1. Resíduos Sólidos de FGD Semi-Seco	11
2.2.2. Reutilização de Resíduo de FGD Semi-Seco	14
2.2.3. Processos Oxidativos de Sulfitos do R-FGD.....	15
2.3. Métodos Analíticos para Caracterização de Resíduo de FGD Semi-Seco	17
2.3.1. Cromatografia de Íons (IC)	17
2.3.2 – Análise Termogravimétrica (TGA)	19
2.3.3. Difractometria de Raios-X (DRX)	20
3. OBJETIVO E RELEVÂNCIA	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1. Planta Piloto de Fluidização de Resíduo de FGD Semi-Seco (PPF-FGD)	26
4.1.1. Descrição da Configuração PPF-FGD-1	27
4.1.2. Configuração PPF-FGD-2	37
4.1.3. Configuração PPF-FGD-3	39
4.1.4. Configuração PPF-FGD-4	40
4.1.5. Configuração PPF-FGD-5	43
4.2. Cromatografia de Íons	47
4.2.1. Cromatografia IC para Ânions	47
4.2.2. Cromatografia IC para Cátions.....	49
4.3. Análises Termogravimétricas	51
4.4. Metodologia TGA-IC para Análise de R-FGD	52

4.4.1. TGA-IC Etapa 1: Abertura da Amostra e Análises IC	53
4.4.2. TGA-IC Etapa 2: Determinação dos Perfis TGA	55
4.4.3. TGA-IC Etapa 3: Relações para Teores das 8 Espécies $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ em R-FGD	67
4.5. Planejamento Experimental em Oxidação de Sulfitos de R-FGD.....	73
4.5.1. Conceito Básico	73
4.5.2. Nomenclatura de Identificação dos Testes e Amostras para Análise	74
4.5.3. Codificação de Coordenadas de Testes	75
4.5.4. Planejamento Experimental Compósito Central (Quadrado-Cruz).....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1. Resultados de Conversão de Sulfitos dos Testes do Planejamento Experimental	78
5.2. Tratamento Estatístico	81
5.2.1. Determinação do Modelo de Superfície de Resposta para Conversão de SO_3	81
5.2.2. Refinamento do Modelo da Superfície de Resposta para Conversão de SO_3	83
5.3. Estimação de Parâmetros Cinéticos da Oxidação de Sulfitos com Ar	92
5.3.1. Descritores do Perfil de Temperatura na Zona de Reação (<i>TZR</i>) do FBR via	92
Modelo Langenvin Modificado	92
5.3.2. Arcabouço Descritor do Perfil de Temperatura na Zona de Reação (<i>TZR</i>) do	93
FBR via Valores Observados Interpolados Linearmente	93
5.3.3. Modelagem Cinética para Oxidação de $\text{CaSO}_3/\text{MgSO}_3$ de R-FGD com Ar Quente em FBR	95
5.3.4. Simulação do Modelo Cinético para Oxidação de $\text{CaSO}_3/\text{MgSO}_3$ de R-FGD com Ar Quente em FBR e Comparação com Conversões Medidas.....	99
6. CONCLUSÕES	108

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE A: Perfis TGA das Amostras Geradas nas Corridas de Oxidação de R-FGD pelo Planejamento Experimental	117
APÊNDICE B: Cromatogramas IC das Amostras Geradas nas Corridas de Oxidação de R-FGD pelo Planejamento Experimental	123
APÊNDICE C: Perfis de Temperatura na Zona de Reação $TZR(^{\circ}C)$ versus Tempo $t(min)$ nas Corridas de Oxidação de R-FGD pelo Planejamento Experimental: $TZR(t)$ Observado versus $\hat{TZR}(t)$ Ajustado via Eq. (5.3)	135

NOMENCLATURA

Símbolo	Significado	Unidade
$\%m/m_{Ca}$	Percentual total de íon cálcio obtido por IC	-
$\%m/mCaCO_3$	Percentual mássico de carbonato de cálcio	-
$\%m/mCa(OH)_2$	Percentual mássico de hidróxido de cálcio	-
$\%m/mCaSO_3.1/2H_2O$	Percentual mássico de sulfito de cálcio	-
$\%m/mCaSO_4.2H_2O$	Percentual mássico de sulfato de cálcio	-
$\%m/m_{Mg}$	Percentual total de íon magnésio obtido por IC	-
$\%m/mMgCO_3.3H_2O$	Percentual mássico de carbonato de magnésio	-
$\%m/mMg(OH)_2$	Percentual mássico de hidróxido de magnésio	-
$\%m/mMgSO_3.6H_2O$	Percentual mássico de sulfito de magnésio	-
$\%m/mMgSO_4.6H_2O$	Percentual mássico de sulfato de magnésio	-
$\%m/m_{SO_4}$	Percentual total de íon sulfato obtido por IC	-
A	Coordenada codificada no <i>Software</i> (X_1)	-
B	Coordenada codificada no <i>Software</i> (X_2)	-
C	Constante do Modelo Langevin Modificado	°C
Ca^{2+}	Íon cálcio	-
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio	-
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de cálcio	-
$CaSO_3$	Sulfito de cálcio	-
$CaSO_3.1/2H_2O$	Sulfito de cálcio hemi-hidratado	-
$CaSO_4$	Sulfato de cálcio	-
$CaSO_4.2H_2O$	Sulfato de cálcio di-hidratado	-
CO_3^{2-}, CO_3^-	Íon carbonato	-
ddmmaa	dia-mês-ano (ex. 130318)	-
E_{AT}	Energia de ativação na Equação de Arrhenius	J/(mol)
H_2O	Água	-
HSO_3^-	Íon bissulfito	-
H_2SO_3	Ácido sulfuroso	-
k	Réplica-ponto no planejamento ref. ao teste (ex. 1)	-
$K(T)$	Constante cinética de oxidação de sulfitos	mol/(kg.s.bar)
K_0	Fator na Equação de Arrhenius de $K(T)$	mol/(kg.s.bar)
Mg^{2+}	Íon magnésio	-

nn	Ponto no planejamento referente ao teste (ex. 01)	-
$N(t)$	Número de mols de SO_3^- no R-FGD em t	mol
N_0	Número inicial ($t=0$) de mols de SO_3^- no R-FGD	mol
N_E	Número de experimentos na regressão	-
N_F	Número de fatores independentes de experimentos	-
N_P	Número de parâmetros a estimar	-
O_2	Oxigênio	-
OH	Íon hidroxila	-
PP_{O_2}	Pressão parcial de O_2 na zona de reação do FBR	bar
ppp	TOS (ex. 360)	min
qqq	$TAIR$ (ex. 700)	°C
r	Massa de R-FGD carregada no FBR (ex. 2)	kg
$R=8.314$	Constante dos Gases Ideais	J/(mol.K)
s	Constante do Modelo Langevin Modificado	min
SO_2	Dióxido de enxofre	-
SO_3^{2-}, SO_3^-	Representações de íon sulfito	-
ss	Vazão de ar no FBR (ex. 10)	10^3 NL/h
t	Tempo	s
T	Temperatura absoluta	K
$TAIR$	Temperatura <i>setpoint</i> na saída do aquecedor de ar	°C
$TAIR_C$	$TAIR$ do ponto central	°C
$TAIR_{INF}$	Limite mínimo axial de $TAIR$	°C
$TAIR_{MAX}$	Pseudo-limite máximo fatorial de $TAIR$	°C
$TAIR_{MIN}$	Pseudo-limite mínimo fatorial de $TAIR$	°C
$TAIR_{SUP}$	Limite máximo axial de $TAIR$	°C
TOS	Tempo de operação (<i>Time on Stream</i>)	min
TOS_C	TOS do ponto central	min
TOS_{INF}	Limite mínimo axial de TOS	min
TOS_{MAX}	Pseudo-limite máximo fatorial de TOS	min
TOS_{MIN}	Pseudo-limite mínimo fatorial de TOS	min
TOS_{SUP}	Limite máximo axial de TOS	min
$TZR(t)$	Temperatura na zona de reação do FBR em t	°C
ttt	Pressão absoluta do ar em kPa (ex. 200)	kPa

V_A	Volume balão volumétrico (500,00 mL)	mL
V_B	Volume alíquota (20,00 mL)	mL
V_C	Volume balão volumétrico	L
X	Fração da pureza em sólido	-
X	Conversão de sulfitos do R-FGD	%
X_1	Coordenada codificada do plano experimental	-
X_2	Coordenada codificada do plano experimental	-
xc	Constante do Modelo Langevin Modificado	min
xxx	<i>Setpoint</i> de temperatura de resistências (ex. 850)	°C
W	Fração da pureza em CaSO_3	-
W_{RFGD}	Massa carregada de R-FGD no FBR	kg
Y	Fração da impureza em sólido	-
y_0	Constante do Modelo Langevin Modificado	°C
ΔY	Perda fraccional de massa	-
yy	Número da amostra do teste (ex. 02)	-
Símbolos Gregos		
$\underline{\theta}$	Vetor ($N_p \times 1$) de parâmetros a estimar	-

ABREVIACOES

ANOVA	Análise de Variâncias
CCD	Planejamento Compósito Central
DRX	Difratometria de Raios-X
FBR	Reator de Leito Fluidizado
FBR-DI	Reator de Leito Fluidizado com Duplo Isolamento na PPF-FGD-5
FGD	<i>Flue Gas Desulfurization</i> (Dessulfurizao de Gás Exausto)
IC	Cromatografia de íons
IHM	Interface Homem-Máquina
LangevinMod	Regressão Exponencial: Funo Langevin Modificada
MM	Massa Molar
N_E	Número de Pontos do Planejamento Estatístico
N_F	Número de Fatores Independentes
NO_x	óxidos de Nitrogênio
PMV	Princípio de Máxima Verossimilhança
PPF-FGD	Planta Piloto de Fluidizao de R-FGD Semi-Seco
PPF-FGD-1	1 ^a Versão de Planta Piloto de Fluidizao de R-FGD Semi-Seco
PPF-FGD-2	2 ^a Versão de Planta Piloto de Fluidizao de R-FGD Semi-Seco
PPF-FGD-3	3 ^a Versão de Planta Piloto de Fluidizao de R-FGD Semi-Seco
PPF-FGD-4	4 ^a Versão de Planta Piloto de Fluidizao de R-FGD Semi-Seco
PPF-FGD-5	5 ^a Versão de Planta Piloto de Fluidizao de R-FGD Semi-Seco
ppm	Partes por milhão
PVI	Problema de Valor Inicial
R-FGD	Resíduo Sólido de FGD
RM	Razão Molar Cálcio/Magnésio em Etapa 1 da TGA-IC
RPM	Rotaes por minuto
SO_x	óxidos de Enxofre
TGA	Análise Termo-Gravimétrica
TGA-IC	Metodo Analítico para R-FGD baseada em TGA e IC

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o Brasil viveu um quadro de preocupação com a deficiência energética causada pela falta de chuvas, deixando em alerta grande parte da população. A matriz energética brasileira tem como base a produção hidrelétrica, uma fonte renovável e eficaz. Entretanto, nem toda a área do país é abastecida por energia proveniente de hidrelétricas. Em regiões onde há escassez de água, nordeste do país, e em regiões onde o relevo impossibilita a implementação de hidrelétricas parte da energia é gerada por termelétricas, a carvão principalmente. Com destaque para as termelétricas de Pecém no Ceará, o complexo Termelétrico Jorge Lacerda em Santa Catarina, Complexo Termelétrico de Candiota no Rio Grande do Sul e a Usina do Porto de Itaqui no Maranhão (LIMA e de SOUZA, 2014).

O carvão mineral é uma mistura de hidrocarbonetos formada pela decomposição de matéria orgânica durante milhões de anos sob determinadas condições de temperatura e pressão (GE, YOON e CHOI, 2018). A geração de energia proveniente de termelétricas a carvão não está sujeita a condições climáticas, permitindo a utilização de termelétricas como fonte de geração reserva às fontes renováveis. Desta forma, o carvão mineral continua sendo estrategicamente necessário na matriz energética de diversos países, incluindo o Brasil.

De acordo com *International Energy Agency* (2018), as termelétricas a carvão fornecem atualmente 38% da energia global. Em âmbito nacional, usinas termelétricas a carvão vêm ganhando importância. No sistema energético brasileiro houve cerca de 4% de aumento no consumo de energia proveniente de carvão mineral de 2016 para 2018. Este número aumenta significativamente se avaliado o consumo de energia de termelétrica a carvão do setor industrial que teve aumento de 8,4% neste período (EPE, 2018).

O aumento da utilização de usinas termelétricas a carvão implica em geração acentuada de cinzas deste processo, material que geralmente é destinado a aterros sanitários. Deposição que pode acarretar em impactos ambientais como lixiviação de substâncias potencialmente tóxicas no solo e águas subterrâneas e mudança na composição da vegetação ao redor do aterro (ZHAO et al., 2010). A presença de dióxido de enxofre, SO_2 , nos gases da queima do carvão e sua liberação na atmosfera pode causar um problema ambiental grave, a chuva ácida. O SO_2 além de ser tóxico aos

seres humanos por inalação pode reagir com água na atmosfera, formando ácido e danificando estruturas, vegetações e águas (XU et al., 2000). Para reduzir estas emissões e adequar aos limites previstos em lei, as usinas termelétricas utilizam as unidades de dessulfurização de gás exausto (FGD) que abatem SO_2 produzindo sólidos que são misturados às cinzas volantes criando o resíduo de FGD (R-FGD) cuja composição depende do processo FGD utilizado. Os processos de FGD são geralmente classificados como seco, semi-seco ou úmido, dependendo da quantidade de água consumida no processo. Os processos de FGD semi-seco consomem menos água e demandam um menor investimento inicial (DAHLAN et al., 2009; ZHOU et al., 2009). Entretanto, a eficiência de remoção de SO_2 é menor no FGD semi-seco, os custos operacionais são maiores e o sulfito de cálcio (CaSO_3) é gerado predominantemente ao sulfato de cálcio (CaSO_4) (CÓRDOBA, 2015; de CASTRO et al., 2017; CRUZ et al., 2017).

O CaSO_3 é instável e em algumas situações (temperaturas acima de 300°C ou atmosferas ácidas) pode liberar SO_2 (de CASTRO et al., 2017), restringindo o reuso de resíduos de FGD (R-FGD). Caso os sulfitos presentes puderem ser oxidados a sulfatos, o R-FGD de FGD semi-seco (cinzas volantes (sílica, aluminossilicatos, etc) e produtos de reação de dessulfurização) seria viável para utilização na indústria cimenteira. A NBR 12653 da ABNT (1999) restringe a presença de sulfitos em 5% m/m do total para utilização deste material como aditivo em cimento.

A presente dissertação foi elaborada com o intuito de destrinchar completamente a operação da Planta Piloto de Fluidização de Resíduos de FGD semi-seco (PPF-FGD) localizada no CE-GN, Parque Tecnológico da UFRJ, e com isto estudar a cinética de oxidação de sulfitos do R-FGD com ar quente por intermédio de um planejamento de experimentos na PPF-FGD. O resultado final foi o ajuste de um modelo cinético relativamente simples mediante a estimação de seus parâmetros para a reação de oxidação de sulfitos a sulfatos no reator de leito de R-FGD fluidizado (FBR) da PPF-FGD com ar quente em baixa pressão. A disponibilidade de tal modelo cinético permitirá abordar o projeto de plantas de grande porte para tratar R-FGD de sistemas FGD semi-seco de termelétricas a carvão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Âmbito Geral

Uma avaliação eficaz da literatura permite o esclarecimento de diversas questões e aponta problemáticas de um determinado campo de estudo. Desta forma, foi realizada uma revisão da literatura científica a respeito do tema abordado neste trabalho. O tema deste trabalho abrange o processo de dessulfurização de gás exausto, *Flue Gas Desulfurization* ou FGD, tanto o processo semi-seco e o úmido.

A pesquisa inicial foi realizada para avaliação do volume de publicações que ambos os processos apresentariam na plataforma de busca de publicações internacional *Scopus* utilizando termos de buscas como: *Wet FGD*, *Dry FGD*, *Semidry FGD*, *Fly ash*, *waste*, etc. A quantidade total de publicações referentes aos processos via úmido de FGD é quatro vezes maior que a quantidade total referente aos processos semi-seco de FGD.

Quando se comparam as publicações relacionadas aos resíduos de FGD (R-FGD) gerados com os processos via úmida e semi-seco, o resultado ainda favorece os processos FGD via úmida, como visto na Fig. 2.1. Esta diferença demonstra como o tratamento de R-FGD semi-seco ainda é pouco estudado na literatura. O R-FGD de via úmida é muito mais atrativo para uma grande gama de indústrias por ser passível de utilização como gesso de FGD devido ao alto teor de CaSO_4 . Estudos que avaliam a substituição comercial de gesso comum por gesso de FGD são extremamente frequentes na literatura (JIANG et al., 2018; LEIVA et al., 2010; TELESCA et al., 2013; YAO et al., 2019; ZHANG et al., 2018;).

Entretanto, publicações sobre R-FGD de FGD semi-seco são mais raras e normalmente buscam alternativas mais inventivas para a reutilização ou disposição destes sólidos. Muitos destes consideram a utilização de R-FGD semi-seco para absorção de componentes em solos e até em águas de rejeito. (FANG et al., 2018; YU et al., 2018) Outros buscam o tratamento deste resíduo para reutilização como gesso de FGD (de CASTRO et al., 2017; CRUZ et al., 2017; REN et al., 2009).

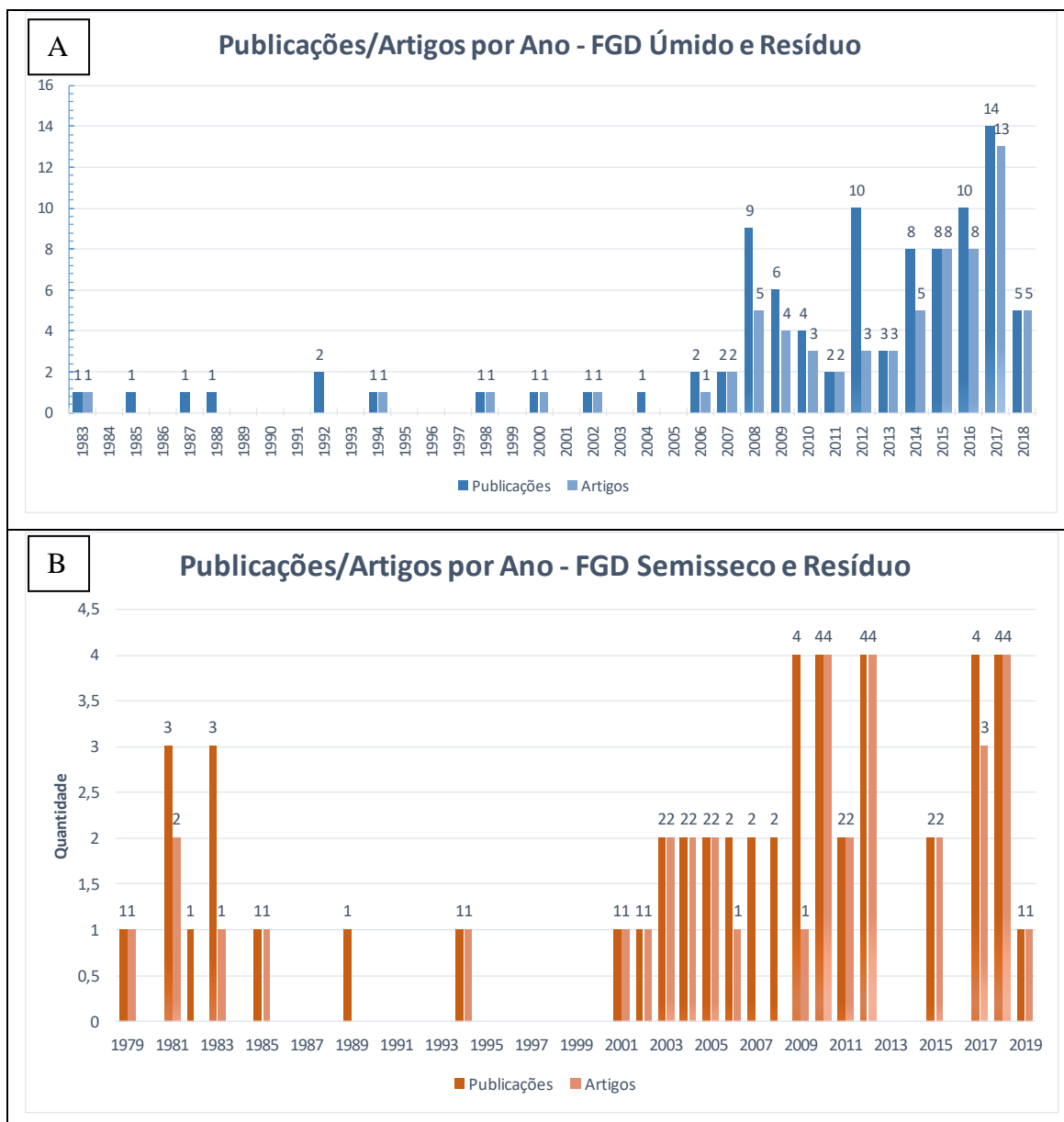


Figura 2.1. Gráficos de publicações e artigos por ano referentes à pesquisa de publicações de processos de FGD (úmido (A) e semi-seco (B)) e resíduo sólido.

A Fig. 2.2 denota os gráficos da quantidade de publicações por países referentes às pesquisas de processos semi-seco e úmido com inserção de termos de busca para resíduos sólidos destes processos. China e EUA são os países com maiores números de publicações e artigos sobre o tema. A China é o grande polo de pesquisa da área. Isto já era esperado considerando que o país tem em sua fonte de energia principal a produção termelétrica a carvão, segundo dados do *World Energy Outlook 2017: China* (2018), esta fonte de energia representa 58% da matriz energética total do país. Os EUA ainda dependem da produção de energia termelétrica a carvão, cerca de 30% de toda a energia produzida no país.

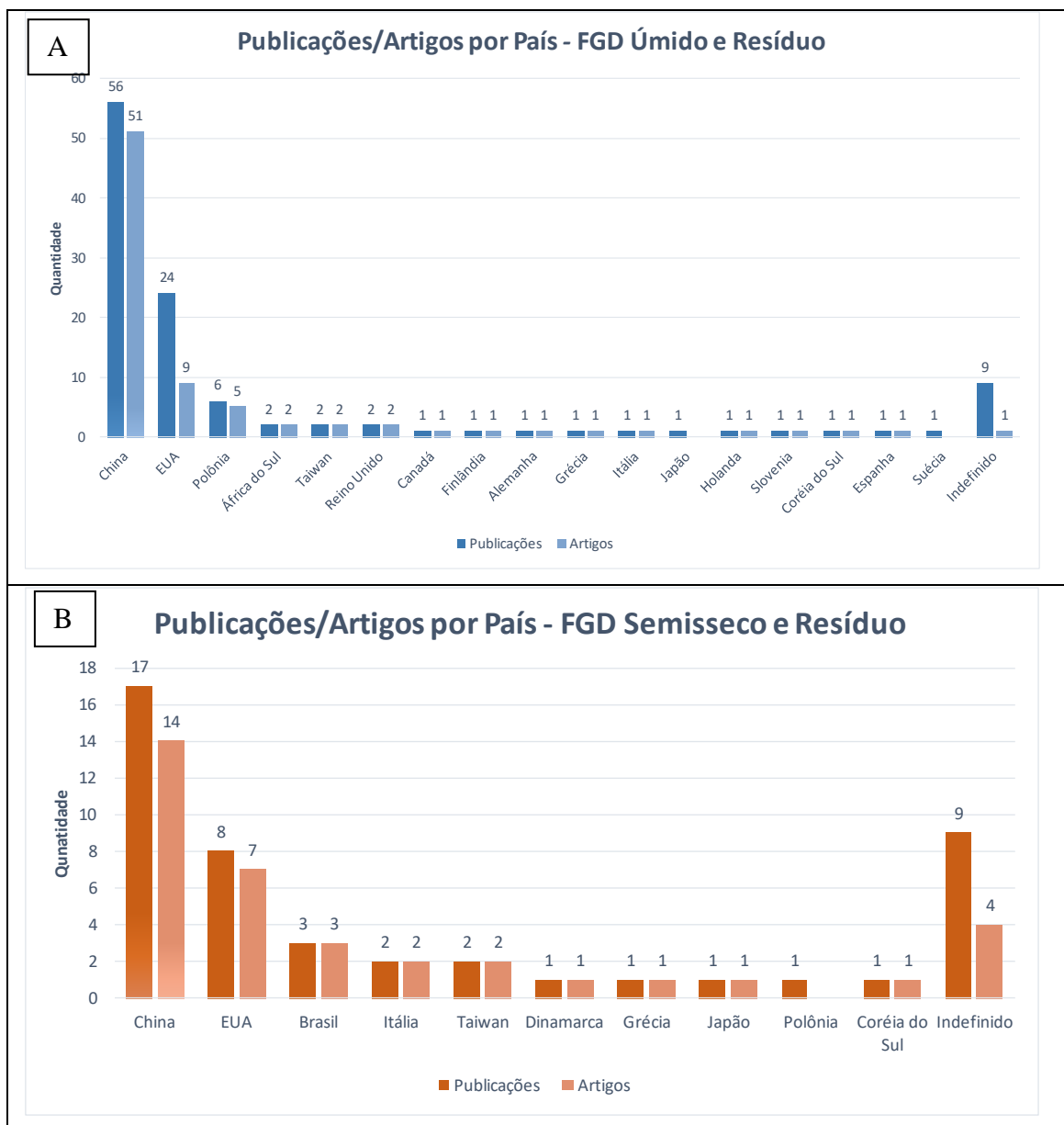


Figura 2.2. Gráficos de publicações e artigos por país referentes à pesquisa de publicações de processos de FGD (úmido (A) e semi-seco (B)) e resíduo sólido.

Finalizando as análises iniciais dos dados obtidos, as áreas de estudo destes artigos foram avaliadas para averiguação da distribuição percentual de cada uma no todo. A Fig. 2.3 demonstra os gráficos de número de publicações por área de interesse tanto para processos semi-seco e a úmido. Esperava-se um grande percentual referente às áreas de energia e química ambiental para as publicações referentes aos resíduos sólidos destes processos, entretanto, percebe-se que no processo semi-seco há uma superioridade da área de engenharia. Isto pode ser explicado pela necessidade de adequação de processos, ou a elaboração de outros novos processos para tratamento ou reutilização destes R-FGD.

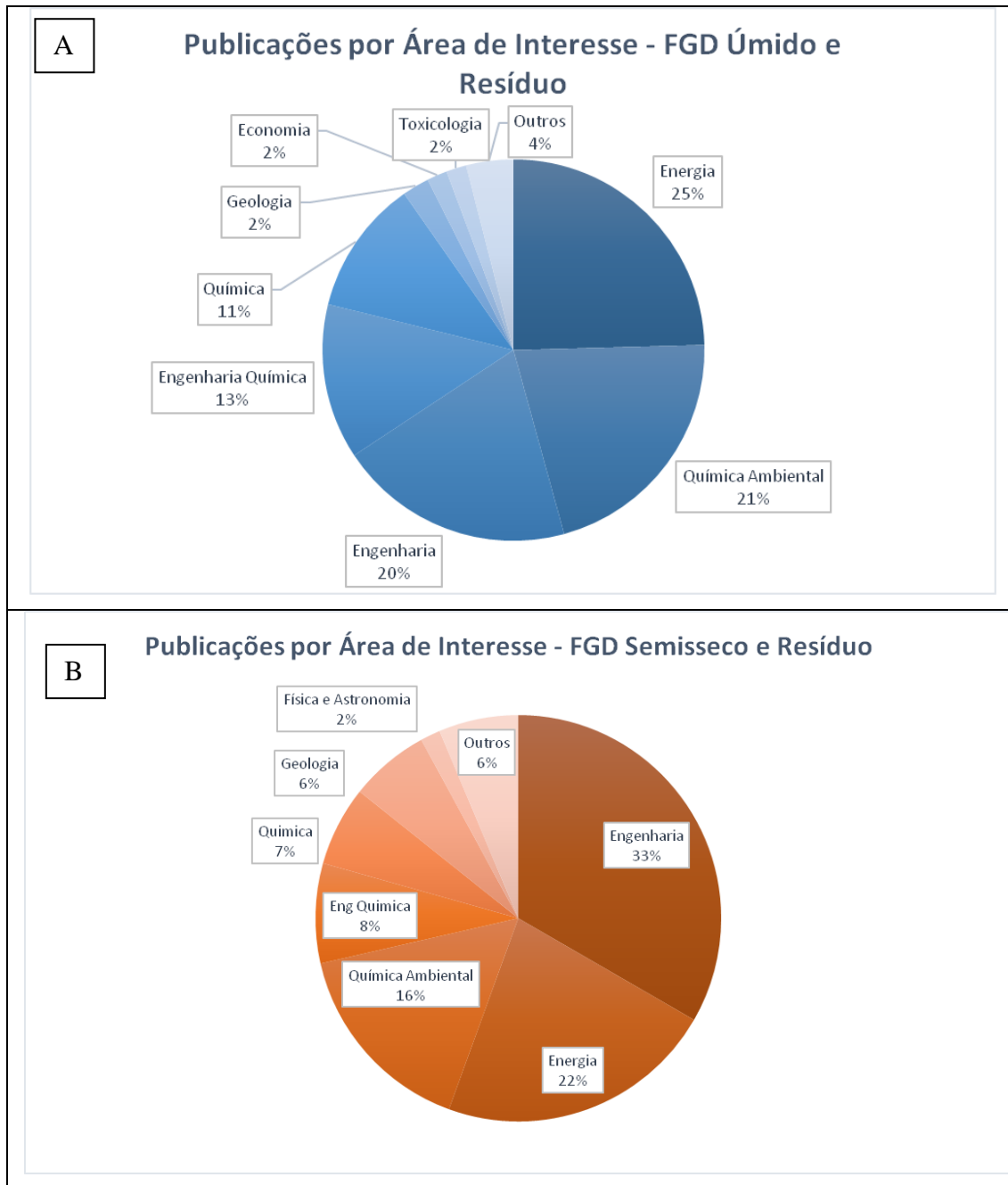


Figura 2.3. Proporção da área de estudo das publicações utilizando a busca para dessulfurização via úmida (A) e semi-seco (B), resíduos sólidos e cinzas.

2.2. Dessulfurização de Gás Exausto de Termelétricas a Carvão (FGD)

O SO_2 gerado na combustão de carvão mineral é diretamente proporcional ao teor de enxofre do carvão utilizado. O teor de enxofre no carvão brasileiro é considerado alto, por exemplo o carvão da jazida de Cambuí no Paraná apresenta teores até 6,0% de enxofre no carvão mineral (ABCM, 2006). Dessa forma, a eliminação ou diminuição das emissões de SO_2 tem sido um desafio mundial em plantas termelétricas a carvão. Em um processo de dessulfurização, o SO_2 é separado dos gases exaustos por contato com um absorvente ou adsorvente. As tecnologias de dessulfurização de gases exaustos, *Flue Gas Desulfurization* (FGD), podem ser classificadas de acordo com a quantidade de água consumida ou de acordo com o material utilizado na dessulfurização (ZHANG et al., 2015). Em relação ao consumo de água, as tecnologias FGD são classificadas como FGD seco, semi-seco ou úmido. Já de acordo ao material utilizado, as tecnologias FGD são classificadas como baseadas em espécies de cálcio ($\text{CaCO}_3/\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$), espécies sódio alcalinas (NaOH), espécies de zinco (ZnO) e espécies de amônia. Dessas, a escolha geralmente adotada por termelétricas a carvão de grande capacidade é o FGD úmido baseado em espécies de cálcio devido às maiores eficiências de dessulfurização e também devido à maior disponibilidade dos reagentes (HJULER e DAM-JOHANSEN, 1994; KIIL et al., 1998; XIE et al., 2012).

No processo semi-seco, o gás exausto aquecido entra em contato em contracorrente com um *spray* de água e cal, chamado de *spray* de lama (*Slurry spray*) ocorrendo a reação para remoção de SO_2 , trióxido de enxofre (SO_3), ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF) além da evaporação da água. A lama é convertida em um pó alcalino composto por majoritariamente cálcio e enxofre em suas formulações. Uma parte da lama não convertida é recirculada no processo. A razão de lama recirculada/nova é controlada para manter o nível correto de alcalinidade necessária para as reações ocorrerem. A vazão de entrada no atomizador deve ser controlada para manter a temperatura desejada da saída e garantir o máximo de evaporação de água da lama (de CASTRO et al., 2017; CRUZ et al., 2017; MA et al., 2000; XU et al., 2000). O gás limpo que sai do absorvedor é direcionado a um recolhedor de particulado, normalmente um filtro. Neste filtro ainda está ocorrendo a reação do sólido com o SO_2 presente no gás exausto. A Fig. 2.4 exprime um processo genérico FGD semi-seco. As principais reações destes processos estão descritas nas Eqs. (2.1), (2.2), (2.3), (2.4), (2.5) e (2.6) (MA et al., 2000).

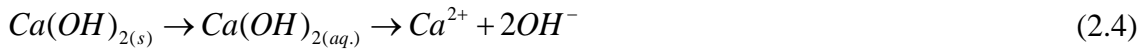
Transferência de Massa de SO₂ da fase gasosa para fase líquida:



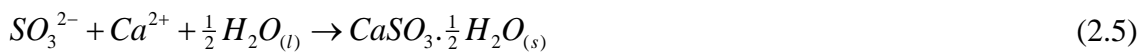
Absorção de SO₂ e dissolução de SO₂:



Dissolução da cal hidratada:



Precipitação de Sulfito de Cálcio:



Reação global fica descrita como:

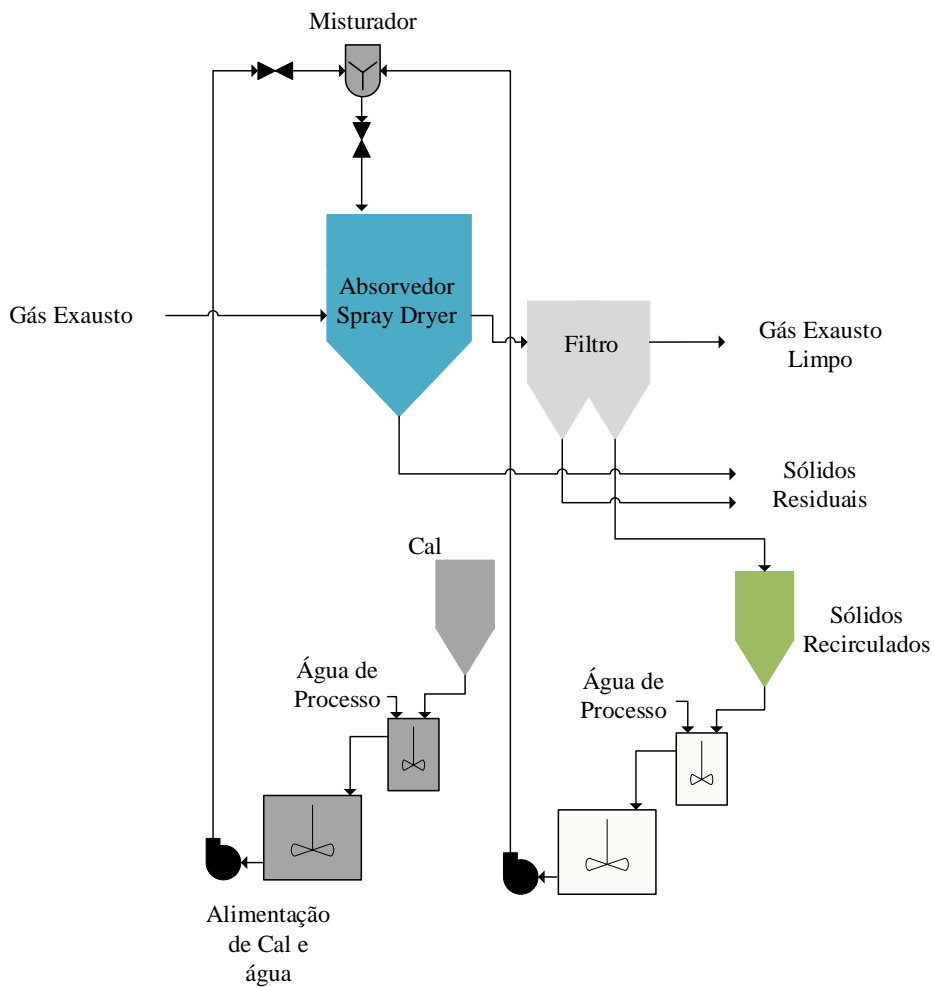


Figura 2.4. Processo FGD semi-seco.

Já o processo FGD úmido se diferencia do semi-seco na quantidade de água adicionada, na adição de ar dentro do absorvedor e na substituição de cal por outro sólido absorvedor de menor custo, onde na maioria dos casos utiliza-se calcário dolomítico moído. Neste processo a passagem do gás exausto em contracorrente a um spray de calcário (CaCO_3 e MgCO_3) e água causa a reação entre os ácidos resultantes dos gases com o CaCO_3 presente no calcário (de MEDEIROS et al., 2016, 2017). Outra diferença neste processo é a presença de oxigênio dentro do absorvedor, para produção final de gesso. Além do absorvedor, este processo requer adição de grande quantidade de água, então se faz necessária a utilização de uma operação para retirada de água do material final (CRUZ et al., 2017). Na Fig. 2.5 pode-se observar um esquema genérico de um processo úmido. As reações dentro do absorvedor de uma unidade de dessulfurização via úmida são exemplificadas nas Eqs. (2.1), (2.2), (2.3), (2.7), (2.5), (2.8) e (2.9).

Transferência de Massa de SO_2 da fase gasosa para fase líquida:



Absorção de SO_2 e dissolução de SO_2 :



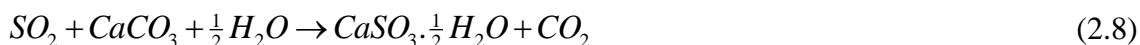
Dissolução do calcário:



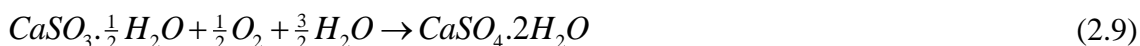
Precipitação de Sulfito de Cálcio:



Reação global fica descrita antes da oxidação com oxigênio:



Oxidação do produto pelo gás exausto úmido:



Se forem avaliados os dois tipos mais usuais, o sistema FGD semi-seco tem algumas vantagens sobre o FGD úmido, tais como: baixo investimento inicial, menor utilização de água (cerca de 30-40% a menos), menor gasto energético, nenhum custo de desidratação do resíduo de FGD já que o absorvente é seco pelo gás (REN et al.,

2009). Entretanto, os subprodutos gerados entre estas duas técnicas são diferentes, no processo via úmido gera-se gesso e no processo semi-seco gera-se um resíduo sólido com concentrações variadas de Sulfitos/Sulfatos de cálcio e magnésio. Este resíduo normalmente é levado a aterros que aumenta o impacto ambiental causado pela companhia termelétrica (LIU et al., 2010).

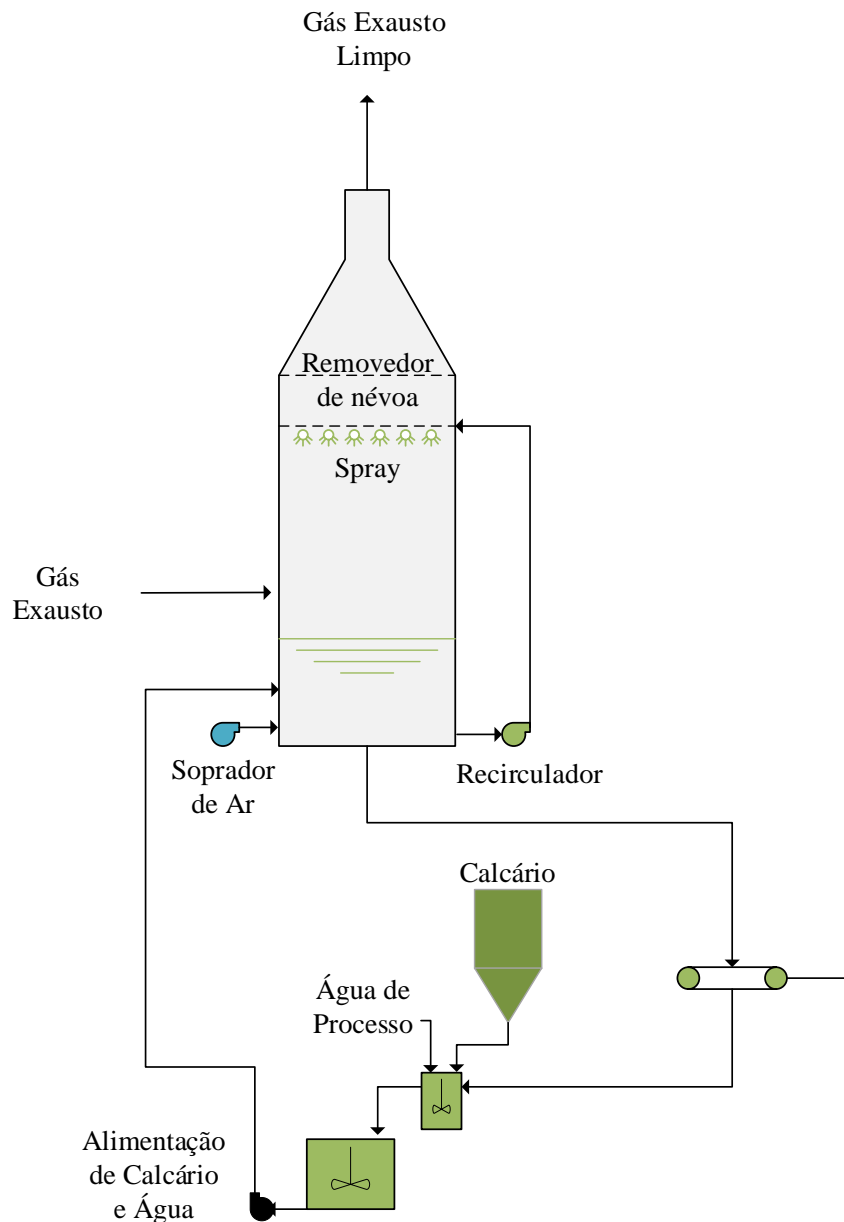


Figura 2.5. Processo FGD úmido (Wet FGD)

Mesmo com este problema ambiental, termelétricas utilizam o processo FGD semi-seco devido normalmente à escassez de água de certas regiões, o que seria um problema para processo via úmido. O nordeste do Brasil é extremamente seco e lá as indústrias tendem a economizar ao máximo o uso de água. Em termos de despesas de

capital (*Capital Expenditure CAPEX*) o custo da dessulfurização semi-seco é cerca de 60% menor que a via úmida (de CASTRO et al., 2017).

2.2.1. Resíduos Sólidos de FGD Semi-Seco

O sólido residual de termelétricas a carvão que utilizam um processo de dessulfurização de gases exaustos semi-seco é geralmente uma mistura de cinzas volantes e subprodutos da reação de dessulfurização, com alto teor de CaSO_3 . Os sulfitos de magnésio e cálcio presentes na mistura de sólidos que são levados aos aterros representam risco ambiental devido à instabilidade em ambientes ácidos ou temperaturas ácidas (ÁLVAREZ-AYUSO, QUEROL E TOMÁS, 2006). Segundo a NBR 12653 da ABNT (1999), as cinzas volantes de termelétricas a carvão são materiais pozolânicos classe C e devem ter um teor máximo de 5% m/m de SO_3 para utilização em cimenteiras. Staszak e Wieszczycka (2018) demonstram que o R-FGD semi-seco contém em média 11 a 18% m/m de SO_3 o que impossibilita o uso como material pozolânico.

Mesmo com esta limitação, ainda há algumas aplicações para o resíduo de FGD semi-seco. Em 2010, 41,5% do resíduo de FGD semi-seco, nos Estados Unidos, foram reutilizados (JIANG et al., 2013). Baseado no trabalho de Jiang et al. (2013) denotam-se os principais usos do resíduo sólido de FGD seco nos EUA pela Fig. 2.6.

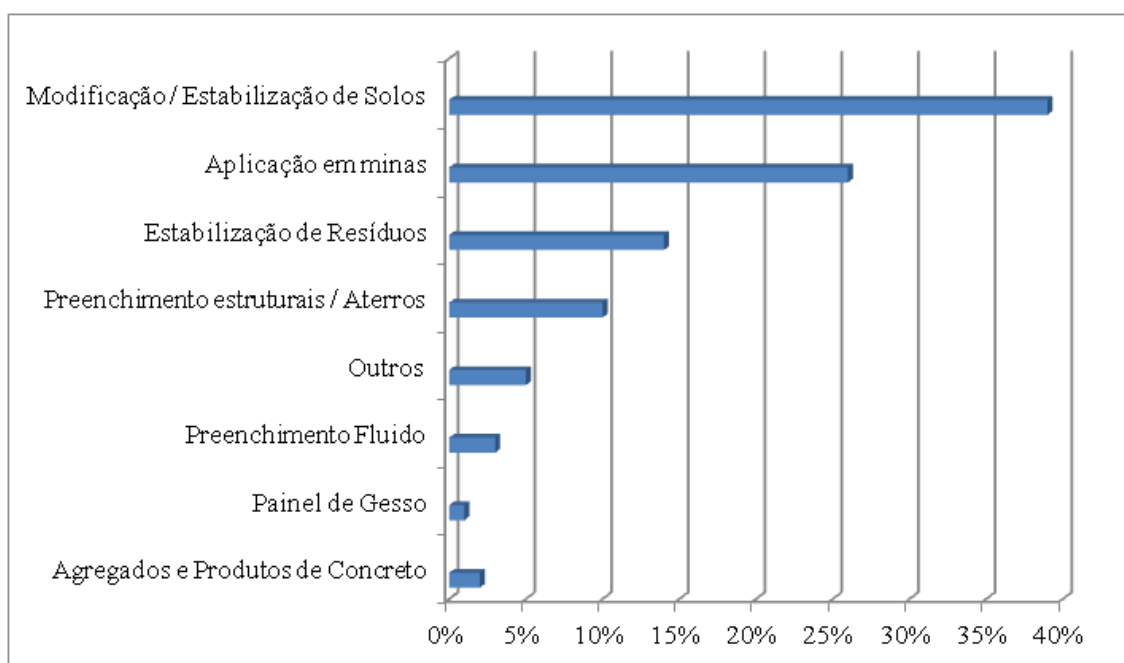
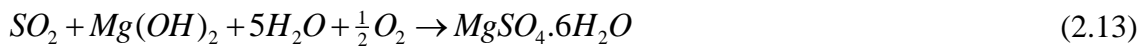
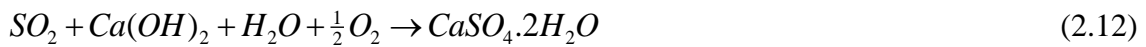


Figura 2.6. Utilização de R-FGD Seco nos EUA em 2010 (Jiang et al., 2013).

Avaliando-se a literatura sobre as espécies químicas mais presentes em sólidos residuais de FGD semi-seco, sempre se percebe um padrão de compostos presentes (CHENG et al., 2017; STASZAK e WIESZCZYCKA, 2018). Verificando-se como este resíduo é formado, estipulam-se alguns possíveis componentes presentes. Por exemplo, como o resíduo sólido de FGD semi-seco é composto pelo material particulado expelido na queima do carvão mineral, as cinzas volantes (SiO_2 , Al_2O_3 , Aluminossilicatos e outros óxidos), com os produtos da reação dos componentes do leite de cal adicionado ao *spray dryer* e os gases absorvidos, pode-se assumir que o resultado seria uma mistura contendo sulfitos de cálcio e magnésio, sulfatos de cálcio e magnésio, hidróxidos de cálcio e magnésio e carbonatos de cálcio e magnésio (LIU et al., 2009, 2010; ZAREMBA et al., 2008). Totalizando oito teores principais de espécies de interesse e chamados de: $\%m/m\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$, $\%m/m\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\%m/m\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\%m/m\text{CaCO}_3$, $\%m/m\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\%m/m\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\%m/m\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\%m/m\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

O gás exausto de termelétricas a carvão mineral tem gases ácidos sulfurosos em sua constituição. Este dióxido de enxofre reage com o leite de cal e forma os produtos descritos nas reações das Eqs. (2.10) a (2.13). Entretanto, há também no gás exausto a presença, em elevado teor, de dióxido de carbono, o qual também é neutralizado pelo leite cal produzindo os carbonatos de cálcio e magnésio, como mostram as reações nas Eqs. (2.14) e (2.15).



Removendo-se os teores de sulfitos de cálcio e magnésio a partir de oxidação a sulfatos deste resíduo e avaliando-se os componentes restantes, fica evidente que este resíduo tem grande teor de sulfatos de cálcio e magnésio que podem, com devido tratamento, ser substitutos de gesso. Isto permitiria a larga utilização em indústrias de

cimento como carga menos nobre (TELESCA et al., 2013). Além destas oito espécies de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ de interesse, existem inúmeras espécies químicas relevantes no R-FGD, as espécies importantes a esse trabalho estão expostas com suas respectivas massas molares, ponto de fusão, temperatura de decomposição ou desidratação e solubilidade em água na Tabela 2.1 (ROPP, 2013).

Tabela 2.1. Dados de espécies de interesse de R-FGD semi-seco.

<i>Espécie</i>	<i>Massa Molar g/mol</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>	<i>Temperatura Decomposição ou Desidratação (°C)</i>	<i>Solubilidade em Água a 20°C (g/L)</i>
<i>Mg(OH)₂</i>	58,3197	350	Desidrata a MgO 332	0,0096 0,04 (100°C)
<i>MgO</i>	40,3044	2852	---	0,086
<i>MgCO₃</i>	84,3139	350	Decomposição Térmica 350-900	0,106
<i>MgCO₃.3H₂O</i>	138,3597	165	157	0,39
<i>Mg(HCO₃)₂</i> (só em solução)	146,34	---	Decompõe-se Puro	0,77
<i>Ca(OH)₂</i>	74,093	580	Desidrata a CaO 512	1,85
<i>CaO</i>	56,0774	2613	---	Reage p/Ca(OH) ₂
<i>CaCO₃</i>	100,0869	825 (Aragonita)	Decomposição Térmica 700-820	0,013
<i>Ca(HCO₃)₂</i> (só em solução)	162,11464	---	Decompõe-se Puro	166 188 (100°C)
<i>MgSO₃</i>	104,3682			
<i>MgSO₃.6H₂O</i>	212,4599			
<i>MgSO₄</i>	120,366			351
<i>MgSO₄.7H₂O</i>	246,47	---		1130
<i>CaSO₃</i>	120,17	600	Oxida a CaSO ₄ 420°C-650	0,043
<i>CaSO₃.(1/2)H₂O</i>	129,178	---	Desidratação a 300°C-400	0,0462
<i>CaSO₄</i>	136,14	1460	---	2,1
<i>CaSO₄.2H₂O</i> (Gesso)	172,172	---	150°C Desidratação a Hemi-Hidrato	2,4
<i>CaSO₄.(1/2)H₂O</i> (Hemi-Hidrato)	145,149	---	>250 Desidratação a CaSO ₄ Anidro	2,2

2.2.2. Reutilização de Resíduo de FGD Semi-Seco

A seguir serão discutidos casos encontrados na literatura científica que abordam novas formas de reuso e alocação deste R-FGD semi-seco. Inicialmente, dois artigos de Burgess-Conforti et al. (2017, 2018) dos EUA foram avaliados. No artigo de 2017, mostrou-se que o R-FGD pode ser utilizado como material fertilizante para grama bermuda e calagem para solo. Os autores verificaram que houve aumento na disponibilidade de macronutrientes com mínimos efeitos sobre a concentração do solo, entretanto apontaram os riscos no aumento da toxicidade em utilizações em larga escala e aplicações em longo prazo.

No segundo artigo, Burgess-Conforti et al. (2018) avaliaram a utilização em longo prazo do resíduo de FGD semi-seco como fertilizante para crescimento de grama bermuda. Durante um período de um ano, foi avaliado o crescimento do plantio e as concentrações dos elementos traços tóxicos. O resíduo sólido de FGD teve impacto positivo no crescimento das plantações, entretanto também elevou as concentrações dos elementos traços tóxicos como Arsênio, Selênio, Mercúrio, etc. Desta forma, esta aplicação se torna extremamente desafiadora em longo prazo, sendo necessária mais pesquisa sobre o assunto (BURGESS-CONFORTI et al., 2018, 2019).

Outra utilização para R-FGD semi-seco foi proposta por Yu et al. (2018). Esta aplicação baseia-se na absorção de fósforo de água de rejeito pelo hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio presentes no R-FGD. A remoção de fósforo foi realizada por meio da precipitação que consistia em duas etapas: geração de fosfato de cálcio amorfo e cristalização da hidroxiapatita. A remoção máxima de fósforo foi de 79,898 mg de fósforo removido por grama de resíduo utilizado e este valor foi alcançado em corridas de 12 h e pH ácido de 2 (YU et al., 2018).

Fang et al. (2018) propuseram um tratamento novo na literatura para remoção de metais pesados tóxicos de água de rejeito de indústria de vanádio utilizando o resíduo de FGD semi-seco para o feito. Este estudo prevê uma nova utilização econômica para o resíduo de FGD semi-seco. Por utilizar um resíduo de outra indústria, este tratamento tem custo menor que um tratamento tradicional deste metal. O tratamento ocorre pela oxidação do sulfito a sulfato e redução dos metais. O sulfato de cálcio formado é removido do sistema por uma filtração, e, por um ajuste de pH, ocorre a co-precipitação dos hidróxidos dos metais Cromo e Vanádio. Parâmetros como: pH, tempo de operação, e concentração de R-FGD foram avaliados para identificação da condição ótima de

operação para remoção dos metais. A reação oxidativa foi mais eficaz em condições específicas, sendo elas: pH 2,5, tempo de operação de 10 min, e concentração de R-FGD de 29,5 g/L. As condições de remoção foram pH 7,5 e reação de 15 min. Alcançaram-se remoções de 99,99% dos metais Cromo e Vanádio nas águas tratadas. Fica evidente que o resíduo de FGD semi-seco oxidado neste tratamento é basicamente sulfato de cálcio dihidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o chamado gesso de FGD que pode ser também reutilizado, fechando completamente o ciclo deste resíduo (FANG et al., 2018).

2.2.3. Processos Oxidativos de Sulfitos do R-FGD

Processos capazes de oxidar os sulfitos presentes no R-FGD a sulfatos acrescentariam valor agregado ao resíduo, elevando-o a subproduto. Evidentemente, que um processo deve ser economicamente viável, ainda mais no caso de um resíduo industrial. Deste modo a redução do custo de transporte de matéria-prima é essencial, isto é, optando-se sempre por posicionar o tratamento oxidativo próximo à usina termelétrica geradora do resíduo, aproveitando a capacidade da usina (CRUZ et al., 2019). O CaSO_3 é completamente oxidado em 5 semanas em soluções aquosas (DALE RITCHEY et al., 1995). Em aplicações agropecuárias, foi evidenciado que o CaSO_3 foi completamente oxidado em um solo contendo misturas de R-FGD em 21 dias (LEE et al., 2007). Industrialmente, a utilização destes processos oxidativos seria muito custosa, tanto pelo tempo de oxidação, ou quantidade de água envolvida ou área de terra para disposição.

Algumas patentes citam processos de oxidação de resíduos de cinza volantes e FGD semi-seco em Reatores de Leito Fluidizado (FBR) em 350°C a 600°C com grau de oxidação máximo de 94% (ANDREASEN et al., 1982).

Angevine et al. (1992) utilizam também um FBR para oxidação de resíduo de FGD seco. Este resíduo é oxidado a temperaturas mais elevadas, 700-1000°C, e é convertido totalmente a CaSO_4 . Diferentemente da proposta de Andreasen et al. (1982), esta proposta utiliza de um separador de cinzas volantes antes do FBR. Isto reduz drasticamente o uso de energia, visto que evita o aquecimento de material inerte desnecessário e ao fim produz *pellets* de teores elevadíssimos de sulfato de cálcio. A Fig. 2.7 apresenta o esquema do processo reivindicado pela patente.

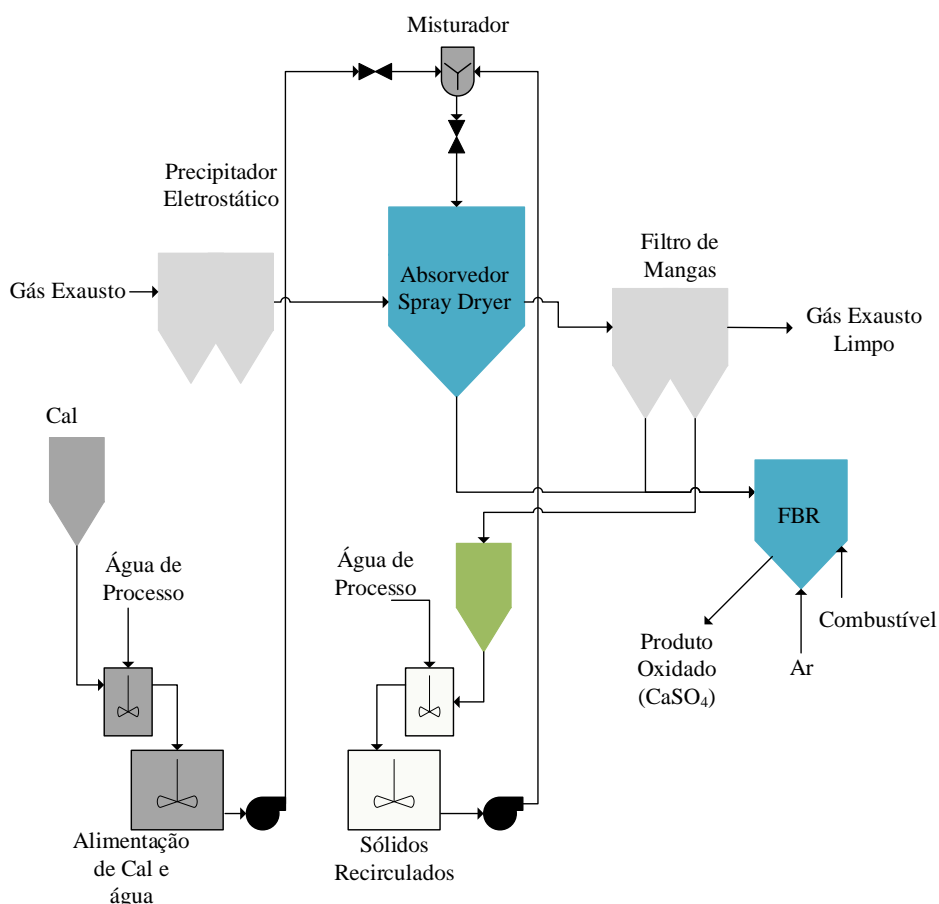


Figura 2.7. Processo de oxidação com ar quente de R-FGD seco (adaptado de Angevine et al., 1985).

Fang et al. (2018) utilizaram o R-FGD para tratamento redutor de água contaminada de Cromo e Vanádio. Entretanto, este processo é considerado muito restritivo e apenas indústrias que utilizam estes compostos poderão utilizar o R-FGD para redução destes materiais. Outro procedimento que não resolve o problema do rejeito do R-FGD em larga escala é o proposto por Ostroff e Takvoryan (1975) que utiliza ozônio para efetuar a oxidação dos sulfitos do resíduo. A presença de ozônio encareceria demais o processo industrial.

Para finalizar cabe ressaltar o artigo de de Castro et al. (2017) realizado pelo grupo de pesquisa H2CIN ao qual o autor desta dissertação está incluso. Este artigo teve como objetivo a elaboração de uma rotina de análise denominada TGA-IC, que será utilizada e explicada em uma seção posterior, e a otimização de uma unidade laboratorial de tratamento de resíduo de FGD semi-seco por oxidação seca em FBR com ar comprimido aquecido a qual serviria de base para construção da unidade piloto estudada neste trabalho (de CASTRO et al., 2017).

2.3. Métodos Analíticos para Caracterização de Resíduo de FGD Semi-Seco

A análise quantitativa de sulfitos e sulfatos de cálcio e magnésio do R-FGD é chave para avaliação de processos de tratamento deste resíduo e sua possível reutilização. Como mostrado na Tabela 2.1, o sulfito de cálcio tem solubilidade em água de 0,0462 g/L a 20°C (COHEN e ZANGEN, 1984; ROPP, 2013). Este é o principal obstáculo na maioria das análises quantitativas existentes. As técnicas mais utilizadas na literatura para esta análise são Cromatografia de Íons (IC) (de CASTRO et al., 2017; CHEN et al., 2009; FANG et al., 2018) e Análises Termogravimétricas (TGA) (ANDREASEN et al., 1982; BUECKLER e BLAINE, 2011; de CASTRO et al., 2017).

Em menor quantidade, se observa a utilização de Difractometria de Raio-X (DRX) (BISHOP et al., 2014) e análises de quantificação de enxofre total via combustão seca (CHEN et al., 2009). O IC é capaz de analisar amostras com baixíssima concentração de analito, em torno de 10 ppm. A técnica de DRX utiliza a amostra diretamente no equipamento instrumental. E a técnica TGA é direta e destrutiva, não sendo necessária nenhuma solubilização da amostra.

2.3.1. Cromatografia de Íons (IC)

A cromatografia se baseia na separação de diferentes componentes em uma amostra através de suas características físico-químicas como solubilidade, polaridade, carga, tamanho, etc. A cromatografia líquida de íons (IC) não poderia ser diferente, nela os componentes são levados por uma fase móvel e separados pela diferença de interação com uma matriz sólida (fase estacionária) que interage com íons de formas diferentes devido às forças eletrostáticas (MICHALSKI, 2018). O princípio da troca iônica é o que rege toda a cromatografia iônica. Resinas trocadoras iônicas são preparadas anexando cátions ou ânions a uma matriz de suporte. Os íons fixados podem transitar entre a fase móvel e estacionária, sendo trocados por outros de mesma carga, incluindo íons do analito. Os íons têm diferentes constantes de equilíbrio de troca iônica, isto quer dizer que apresentam diferentes afinidades com a matriz fixada. Desta forma, em uma cromatografia de íons, ocorre a separação dos íons pelo tempo de percurso no interior da coluna, íons com maior interação terão tempos mais lentos de eluição. Parâmetros como pH, tipo de eluente, quantidade de íons competidores influenciam no tempo de

retenção e seletividade de uma análise de IC (MOUSTAFA e MORSI, 2013). A Fig. 2.8 representa, de forma geral, um Cromatógrafo de Íons baseado em troca iônica.

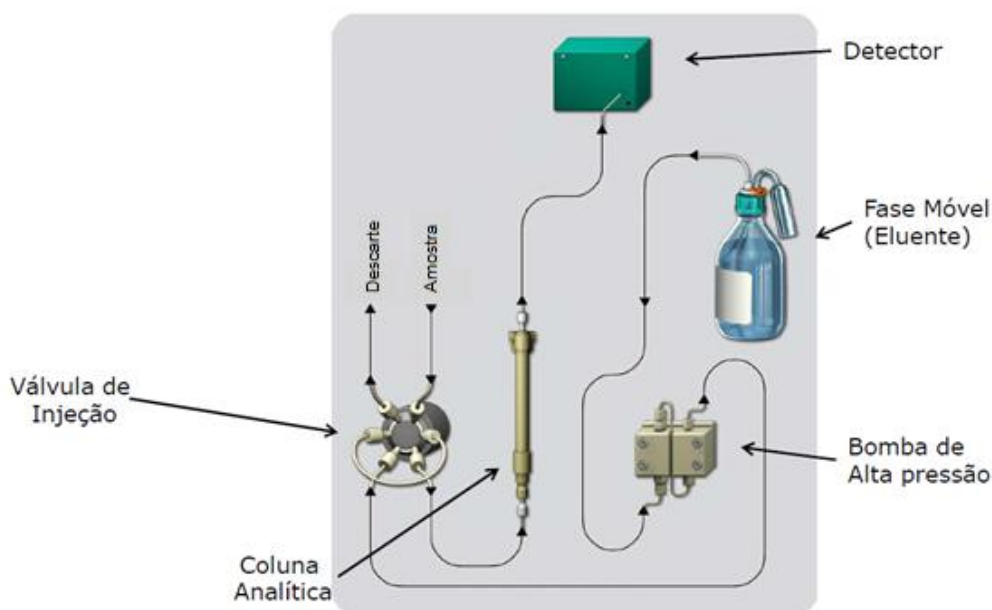


Figura 2.8. Sistema de cromatografia IC de troca iônica (adaptado de Metrohm – 930 Compact IC Flex Manual).

Para detecção das substâncias separadas pela cromatografia, existem diversas maneiras de avaliação, desde condutividade, absorção em UV-VIS, fluorescência, entre outras. Visto que os componentes possíveis nos resíduos sólidos gerarão íons com alcalinidade e acidez altas, a detecção por meio de condutividade é um modo de quantificação mais barato e que atende os requisitos para as análises posteriores que serão descritas (SMALL, 1989).

A análise de IC é capaz de mensurar os íons SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc. Entretanto, na literatura denotam-se muitos problemas em quantificar o íon sulfito em IC devido a condições desfavoráveis a sua estabilização (BÖKE et al., 2004). Outros conseguiram realizar a quantificação de forma indireta, como diferença do teor de sulfatos pelo IC e o enxofre medido por combustão seca (CHEN et al., 2009). Lindgren e Lingberg (1982) quantificaram SO_3^{2-} de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em IC pela estabilização com formaldeído. Cabe ressaltar, mais uma vez, a baixa solubilidade de $CaSO_3$ em água que limita em muito a análise direta em IC.

Uma metodologia indireta elaborada por de Castro et al. (2017) utilizou análises de IC para determinação de sulfitos em resíduos de FGD juntamente com perfis termogravimétricos do sólido. Por relações matemáticas e análises quantitativas o método alcança os teores de oito componentes principais de um R-FGD semi-seco:

$\%m/mCaSO_3 \cdot (1/2)H_2O$, $\%m/mCaSO_4 \cdot 2H_2O$, $\%m/mCa(OH)_2$, $\%m/mCaCO_3$,
 $\%m/mMgSO_3 \cdot 6H_2O$, $\%m/mMgSO_4 \cdot 6H_2O$, $\%m/mMg(OH)_2$ e $\%m/mMgCO_3 \cdot 3H_2O$.

2.3.2 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica pode ser denotada como a análise de uma alteração em uma propriedade de uma amostra que está relacionada a uma alteração de temperatura imposta (BROWN, 2001). Há diferentes tipos de análises térmicas, a mais comum é a análise da variação de massa de uma amostra em relação à temperatura chamada de análise termogravimétrica (TGA). Outra que normalmente é realizada em conjunto à TGA é a análise térmica diferencial (DTA) que avalia a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência. A última a ser citada aqui, é a calorimetria exploratória diferencial (DSC) na qual o avaliado é a diferença entre o fluxo de calor da amostra e de um material de referência (SMYKATZ-KLOSS, 1974).

No âmbito do R-FGD, se faz necessária a análise pontual de cada componente possível presente na amostra. Cada componente apresenta decomposições ou transformações térmicas em diferentes temperaturas. Segundo de Castro et al. (2017), Buckler e Blaine (2004) e Liu et al. (2009 e 2010), o R-FGD pode ser tratado via TGA. O sulfato de cálcio dihidratado presente no R-FGD, por exemplo, em uma análise TGA apresentaria uma desidratação a sulfato de cálcio anidro entre 160 e 200°C. Em atmosfera oxidante o sulfato de cálcio é oxidado a sulfato de cálcio entre 450-590°C. O carbonato de cálcio apresenta decomposição a óxido de cálcio e liberação de dióxido de carbono na faixa de 650-800°C (DRAGAN, 2018). Estas transformações térmicas podem ser visualizadas na Fig. 2.9 que representa um termograma de um resíduo de FGD semi-seco em uma análise realizada em atmosfera oxidante, com taxa de aquecimento de 15°C/min e vazão de O₂ de 15 mL/min (de CASTRO et al., 2017).

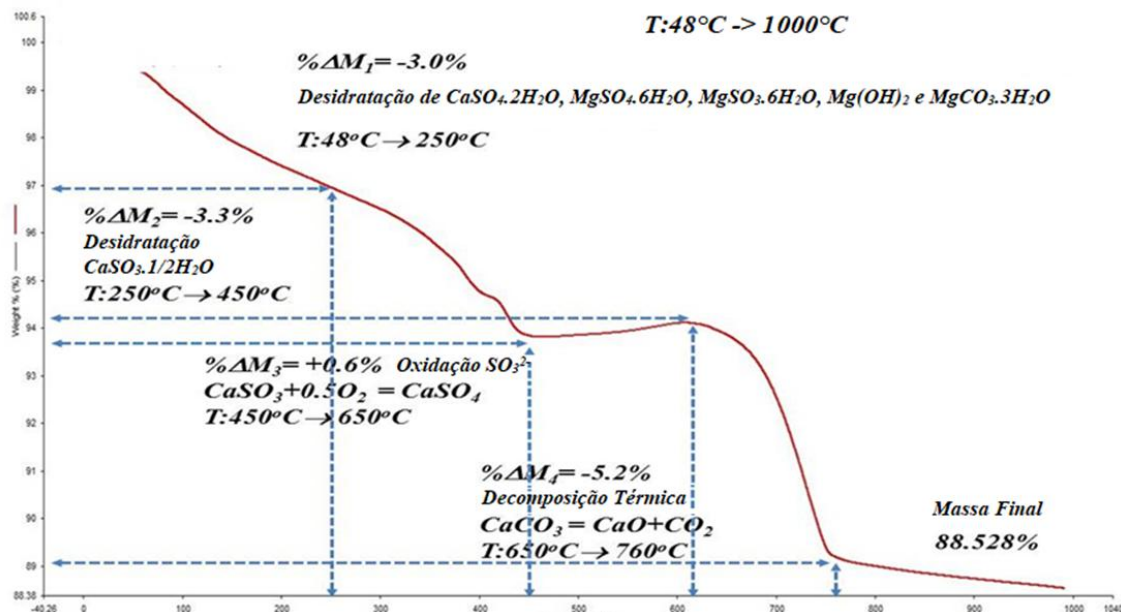


Figura 2.9. Perfil TGA de R-FGD semi-seco (adaptado de de Castro et al. (2017)).

2.3.3. Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X (DRX) é utilizada para identificação da cristalinidade de um material, seja ele orgânico ou inorgânico. Nela, um feixe de raios-X incide sobre um material e um detector mede o ângulo da difração, sendo esta difração diferente dependendo da célula unitária cristalina do material. A Fig. 2.10 apresenta um esquema do equipamento de DRX (SURYANARAYANA e NORTON, 1998).

Os planos de difração, suas respectivas distâncias interplanares e a sua densidade de átomos ao longo de cada plano cristalino são características inerentes de cada substância cristalina, isto é, o padrão difratométrico é também diferente para cada composição cristalina (ZEVIN e KIMMEL, 1995). Os procedimentos mais comuns para identificação se baseiam na busca por compostos presumivelmente presentes em uma amostra e comparação das informações cristalográficas com referências de uma ficha de banco de dados.

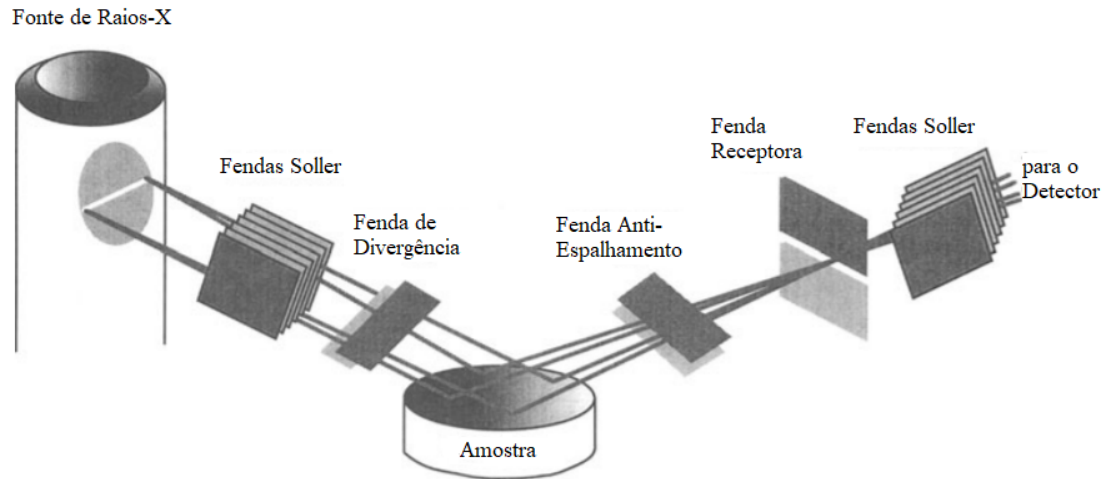


Figura 2.10. Esquema de equipamento DRX (adaptado de Suryanarayana e Norton (1998)).

Segundo Ladd e Palmer (1985), amostras compostas por diferentes tipos de fases cristalinas são gradualmente mais difíceis de analisar no equipamento DRX. Em análises quantitativas é ainda mais complexo determinar o caráter de uma amostra, visto que há outros fatores que dificultam a obtenção de resultados quantitativos com precisão e exatidão aceitáveis, tais como: orientação preferencial, microabsorção e granulação da amostra. Isto reduz a possibilidade de análises quantitativas em DRX de diversas amostras (KAHN e FRONZAGLIA, 2000).

A Fig. 2.11 apresenta um difratograma de raios-X típico de cinza volante com espécies de cálcio, nele fica evidente a baixa resolução de alguns picos e várias sobreposições de picos (ASTM-C618-85, 1985). Quantificar cinzas volantes em análise DRX é extremamente complexo, pois é evidente que a mistura de compostos sólidos geraria diversas sobreposições de picos em um DRX, além disto, o alto conteúdo de fases amorfas resulta em picos de fraca intensidade e baixa resolução (CHUNG e SMITH, 1999).

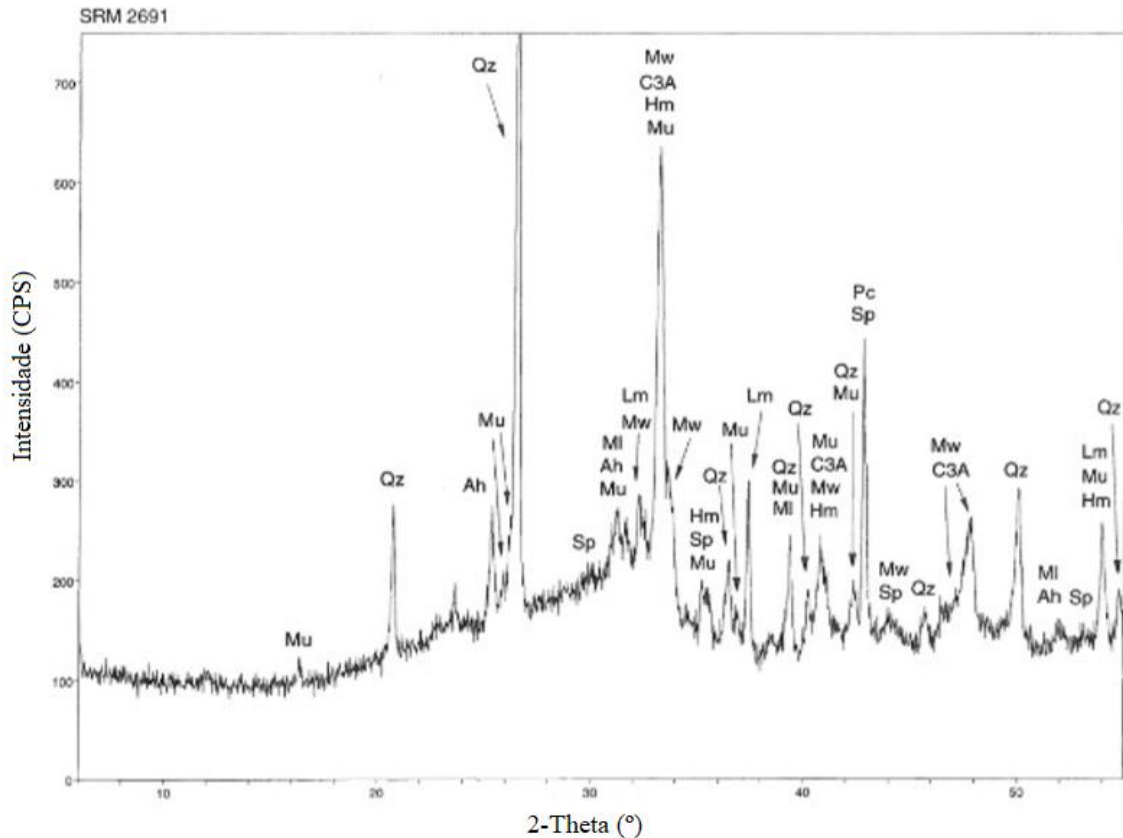


Figura 2.11. Difratoograma de raio-X de cinza volante classe C com alto conteúdo de cálcio (ASTM-C618-85, 1985).

Mesmo com esta dificuldade, alguns autores reportaram análises quantitativas e qualitativas de sulfito de cálcio por DRX. Munoz-Guillena et al. (1994) analisaram qualitativamente CaSO_3 , CaSO_4 e CaO em DRX utilizando experimentos de abatimento de SO_2 com CaO e oxidação. Cohen e Zangen (1984, 1988) quantificaram $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ e CaSO_3 sintetizados pela reação de Na_2SO_3 e CaCl_2 . Bishop et al. (2014) quantificaram diferentes formas cristalinas de CaSO_3 e CaSO_4 em amostras de terra rica em gesso. Em outro trabalho, foi reportado a análise quantitativa em DRX de CaSO_4 e CaS em experimentos de redução em estágios iniciais de oxidação do CaSO_3 , porém, foi verificado que o CaSO_4 pode não ter cristalinidade suficiente para detecção (XIAO e SONG, 2011).

O DRX só pode ser utilizado quantitativamente para análises de fases cristalinas (YANG et al., 2012). Portanto, de acordo com o estado cristalino em que se encontra o R-FGD, parte do sulfito e do sulfato pode não ser quantificada pelo DRX. CaSO_4 pode apresentar cristalinidade na forma de Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou Bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ou Anidrita (CaSO_4) ou ainda na forma amorfa (WANG e MELDRUM, 2012). O CaSO_3 pode estar na forma cristalina de Hannebachite

($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), ou amorfo (COHENA e ZANGEN, 1984, 1988; MATSUNO et al., 1984).

Telesca et al. (2013) realizaram análises qualitativas de cinzas volantes e gesso de FGD em DRX. Foi avaliada a capacidade pozzolânica destes materiais. Os difratogramas descritos nas Figs. 2.12, 2.13 e 2.14 representam, respectivamente, gesso natural, gesso de FGD e cinzas volantes. Estes perfis podem indicar qualitativamente a presença de algumas formas cristalinas na amostra como: Calcita, Anidrita, Quartzo, Hematita, entre outras.

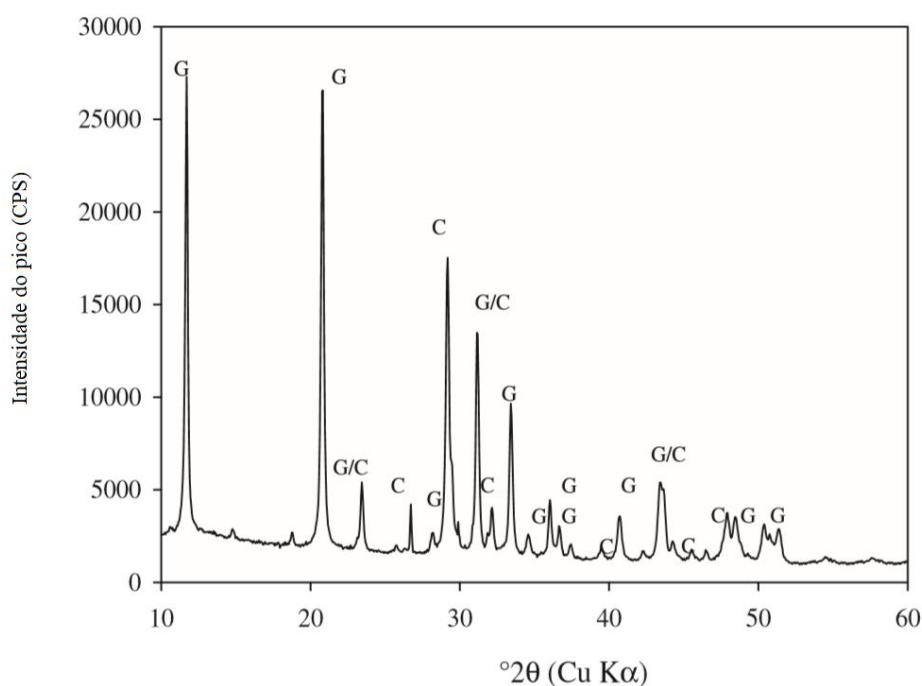


Figura 2.12. Perfil DRX para gesso natural. G: Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), C: Calcita (CaCO_3) (adaptado de Telesca et al. (2013)).

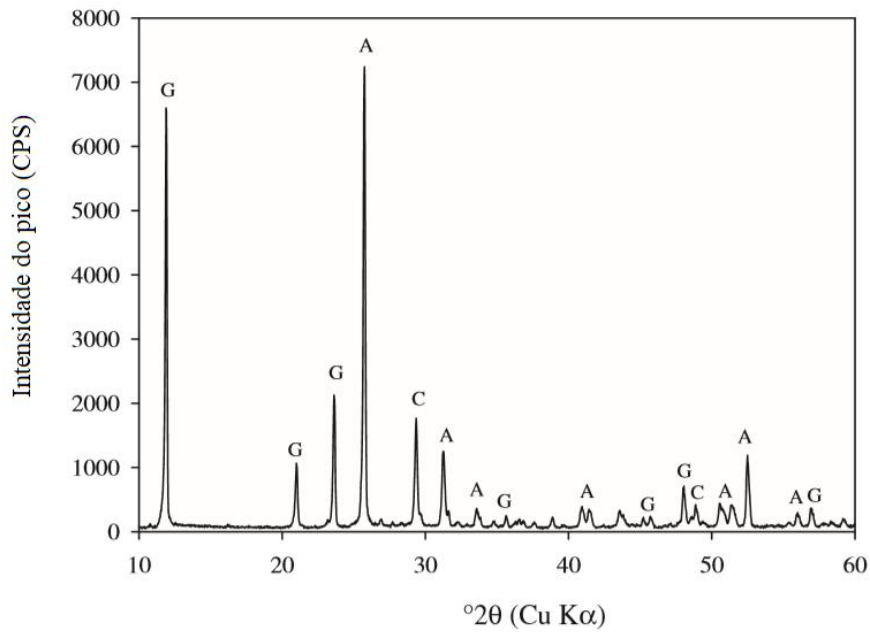


Figura 2.13. Perfil DRX para gesso de FGD. G: Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), A: Anidrita (CaSO_4), C: Calcita (CaCO_3) (adaptado de Telesca et al. (2013)).

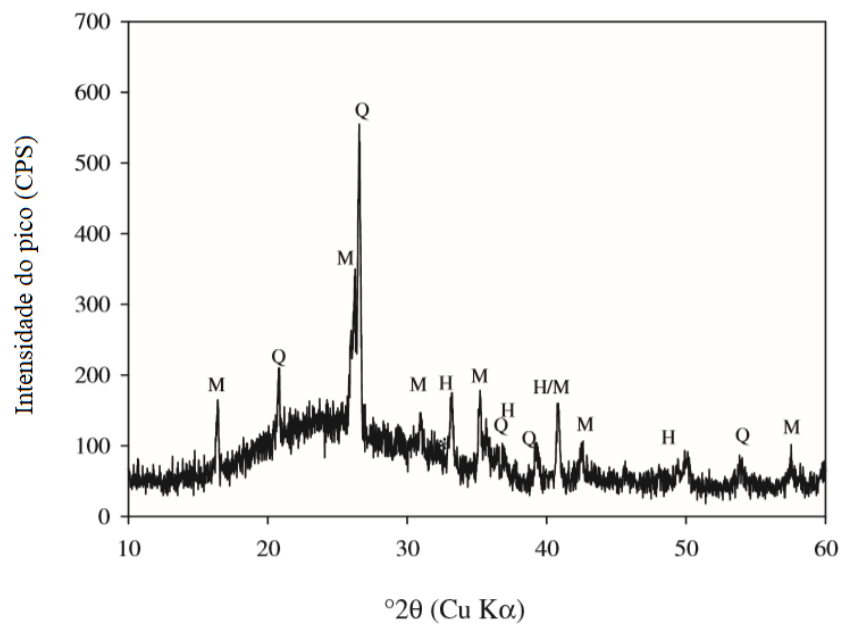


Figura 2.14. Perfil DRX para cinza volante. Q: Quartzo (SiO_2), M: Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), H: Hematita (Fe_2O_3) (adaptado de Telesca et al. (2013)).

3. OBJETIVO E RELEVÂNCIA

A elevada concentração de sulfito de cálcio em R-FGD semi-seco impede um potencial reuso e diminui consideravelmente o seu valor comercial. A Planta Piloto de Fluidização de Resíduos de FGD (PPF-FGD) foi elaborada para oxidar este componente a sulfato de cálcio e agregar valor a este rejeito.

Esta transformação da composição do R-FGD de sulfitos de cálcio a sulfato de cálcio permitirá a utilização em indústria de cimento e construção. Esta dissertação tem como objetivo a determinação dos parâmetros cinéticos de conversão de sulfitos de R-FGD semi-seco na PPF-FGD por intermédio de um planejamento estatístico de experimentos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Planta Piloto de Fluidização de Resíduo de FGD Semi-Seco (PPF-FGD)

A unidade piloto avaliada nesta dissertação foi baseada na unidade laboratorial elaborada por de Castro et al. (2017). Esta unidade foi desenvolvida para oxidação seca de sulfitos de resíduos de FGD semi-seco. Para isto, a unidade utiliza um reator operando em regime de leito fluidizado de sólidos residuais os quais reagem com o ar aquecido a temperaturas elevadas.

A Fig. 4.1 apresenta o diagrama esquematizado dos equipamentos presentes na Planta Piloto de Fluidização de resíduos de FGD (PPF-FGD). Observa-se nesta figura a presença de um Aquecedor de Ar, um reator tubular de leito fluidizado (*Fluidized Bed Reactor* – FBR), dois vasos de armazenamento, um ciclone, um economizador de calor e um filtro de ar.

Neste esquema, o aquecedor de ar gera uma corrente de ar de altíssima temperatura que proporciona a fluidização e oxidação do resíduo sólido contido no reator. O ar percorre a totalidade do reator e na saída atravessa um ciclone para remoção de R-FGD carregado com o ar aquecido. O ar ainda quente proveniente do ciclone percorre um trocador de calor, chamado de economizador, que transfere calor para o ar frio que entrará na base do aquecedor. O ar resfriado por fim entra em um lavador de exausto, ou seja, um recipiente com água que retêm todo o pó que ainda poderia estar sendo carregado. No topo deste lavador o ar é expelido no ambiente, resfriado e limpo.

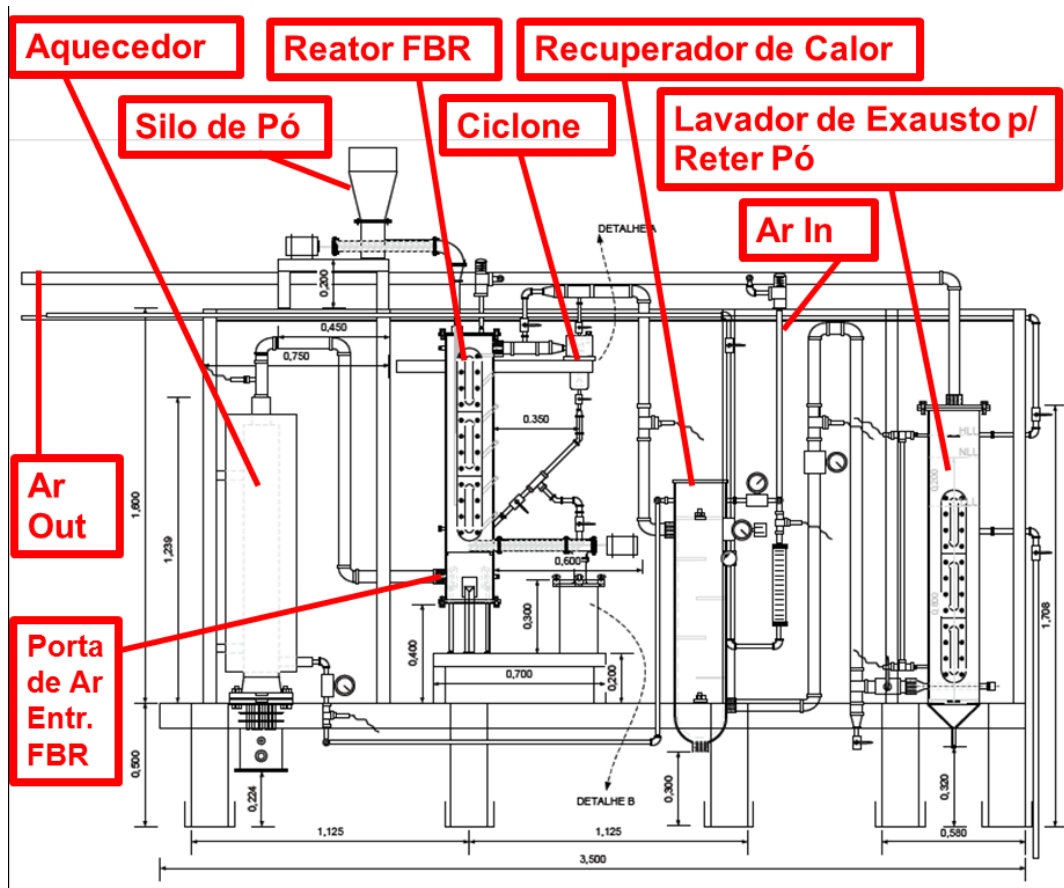


Figura 4.1. Planta piloto de fluidização de R-FGD v.1 (PPF-FGD-1).

A adequação da operação desta unidade foi realizada por Rodrigues (2018). A estrutura da PPF-FGD foi modificada por cinco vezes para que a temperatura ideal de oxidação fosse alcançada na zona de reação. As novas seções apresentam um resumo das cinco versões (PPF-FGD-1 a PPF-FGD-5) e suas respectivas performances dentro da zona de reação.

4.1.1. Descrição da Configuração PPF-FGD-1

A primeira configuração da planta, denominada PPF-FGD-1, foi realmente o *upscale* da unidade laboratorial. A unidade tem o reator onde acontece a reação dos sulfitos presentes no R-FGD com ar comprimido aquecido. O ar comprimido é injetado na base de um aquecedor elétrico de ar para circular entre

,0

as resistências e ao sair pelo topo, aquecido, percorre dutos até promover a fluidização e oxidação dos sulfitos do R-FGD presentes no Reator FBR. O ar continua seu caminho pela unidade, entra no ciclone para retirada da maioria do material sólido

carregado junto com o fluxo de ar. O recuperador de calor vem logo após o ciclone, nele o ar quente troca calor com o ar frio para promover recuperação energética do processo. Por fim, o ar exausto do recuperador atravessa uma coluna de água no lavador final para reter qualquer sólido sobressalente que estivesse no fluxo de ar, prevenindo a emissão de nuvens de poeira na atmosfera, e resfriando totalmente o ar exausto.

A Fig. 4.2 consiste numa fotografia em campo panorâmico da PPF-FGD-1 completa desde o aquecedor à esquerda, ao lavador de exausto à direita. Nesta unidade foi utilizado um aquecedor de ar TECHNOHEAT – TCH, 4,5KW X 380V cuja limitação de temperatura de operação é 1100°C, instalado verticalmente. O ar percorria então 1,5 m de tubo INOX 2” com três curvas de 90° e conexões diversas. O isolamento do aquecedor era original do projeto de fabricação, enquanto o FBR era isolado por uma coluna de ar estagnado entre chapas de alumínio (jaqueta de alumínio) e a tubulação INOX 2” não apresentava isolamento.

As fotografias de determinados setores da planta piloto em detalhe estão expostas nas Figs. 4.3 a 4.10. A Fig. 4.4 apresenta a imagem do reator FBR com sua jaqueta de alumínio de ar estagnado, contendo também o ciclone na área superior direita, o silo de carga no topo da imagem com o motor elétrico e por fim ainda demonstra na região inferior direita da imagem do primeiro plano a rosca de descarga juntamente ao seu motor elétrico. A Fig. 4.5 representa o economizador energético, o Rotâmetro para medir a vazão de ar comprimido frio de entrada e os manômetros mecânicos e eletrônicos.

O controle e automação da PPF-FGD-1 são demonstrados nas Figs. 4.11, 4.12 e 4.13. A Fig. 4.11 denota o controle manual de alimentação de ar da PPF-FGD-1, nela estando o Regulador de Pressão com manômetro para ajuste manual de pressão do ar de alimentação (entre 1,8 - 2,5 bar); e a Válvula Agulha FV-01 para ajuste manual da vazão de ar comprimido na PPF-FGD-1 (entre 5000-15000 NL/h). Com relação à automação, a Fig. 4.12 exhibe o Painel de Comando do Aquecedor de Ar da PPF-FGD-1 onde se regulam os *Setpoints* deste equipamento, na Fig. 4.12 têm-se: (A) Vista Externa; (B) Vista Interna. Na Fig. 4.13 são demonstradas várias imagens do Quadro de Automação (CLP) da PPF-FGD-1: (A) Visão Externa do Quadro de Automação PPF-FGD-1; (B) Visão Interna do CLP da PPF-FGD-1, com o módulo CLP ABB no setor Central-direito do Quadro de Automação e os inversores de Frequência para regular a rotação (RPM) dos motores de acionamento das roscas de carga e descarga dos R-FGD no setor inferior esquerdo do Quadro de Operação; (C) Vista Externa com a Interface

Homem-Máquina (IHM) ligada; e (D) Vista Externa do visor detalhado da IHM que mostra o pequeno P&ID da PPF-FGD-1 no qual podem ser visualizados os valores instantâneos de diversas variáveis de processo monitoradas da PPF-FGD-1.

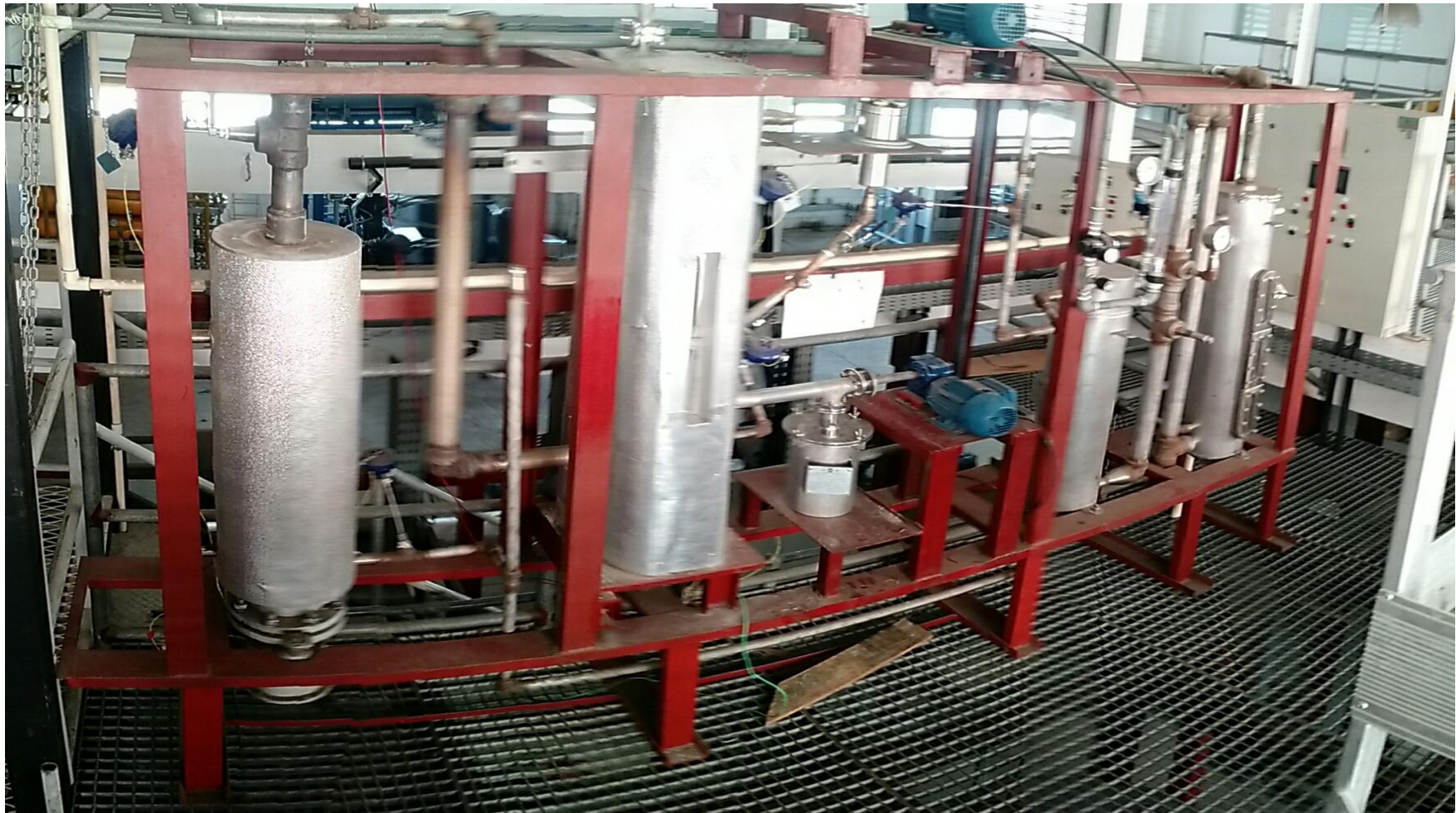


Figura 4.2. Configuração PPF-FGD-1: aquecedor com isolamento de fábrica à esquerda e FBR com jaqueta de ar.



Figura 4.3. PPF-FGD-1: aquecedor de ar com isolamento de fábrica, saída de ar quente no topo.



Figura 4.4. PPF-FGD-1: reator FBR com jaqueta de ar estagnado para isolamento térmico. Incluso ciclone de saída no alto à direita, silo de topo com rosca de carga de R-FGD e rosca de retirada de R-FGD no fundo.



Figura 4.5. PPF-FGD-1: recuperador de calor (economizador) de gás exausto para pré-aquecer ar frio de carga com exausto quente do ciclone do FBR. Inclusos rotômetro de ar frio de carga, sensores de temperatura e pressão.



Figura 4.6. PPF-FGD-1: vaso de lavagem com recheio Pall-Ring 5/8" para gás exausto vindo do recuperador de calor para reter sólidos volantes e ajustar a temperatura do gás final para a atmosfera.

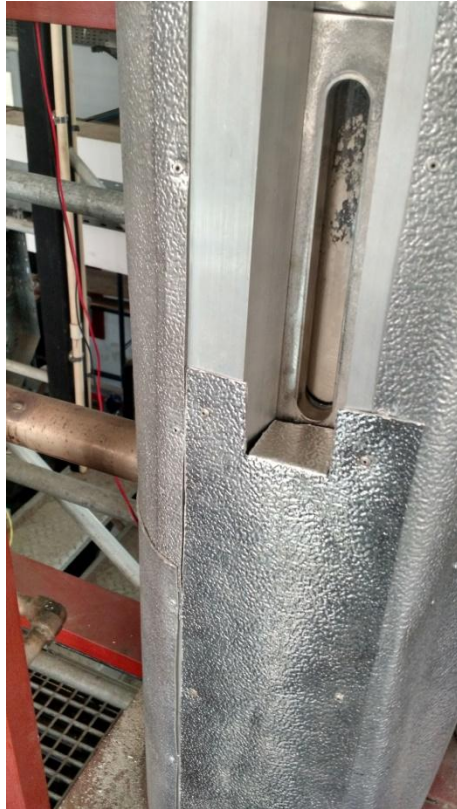


Figura 4.7. PPF-FG-1: janela inferior do FBR sendo visto R-FGD no interior.



Figura 4.8. PPF-FG-1: tubulações de água e indicador de nível do vaso de lavagem de gás exausto. Incluso o tubo de inox 2" no topo por onde sai o gás final frio para a atmosfera

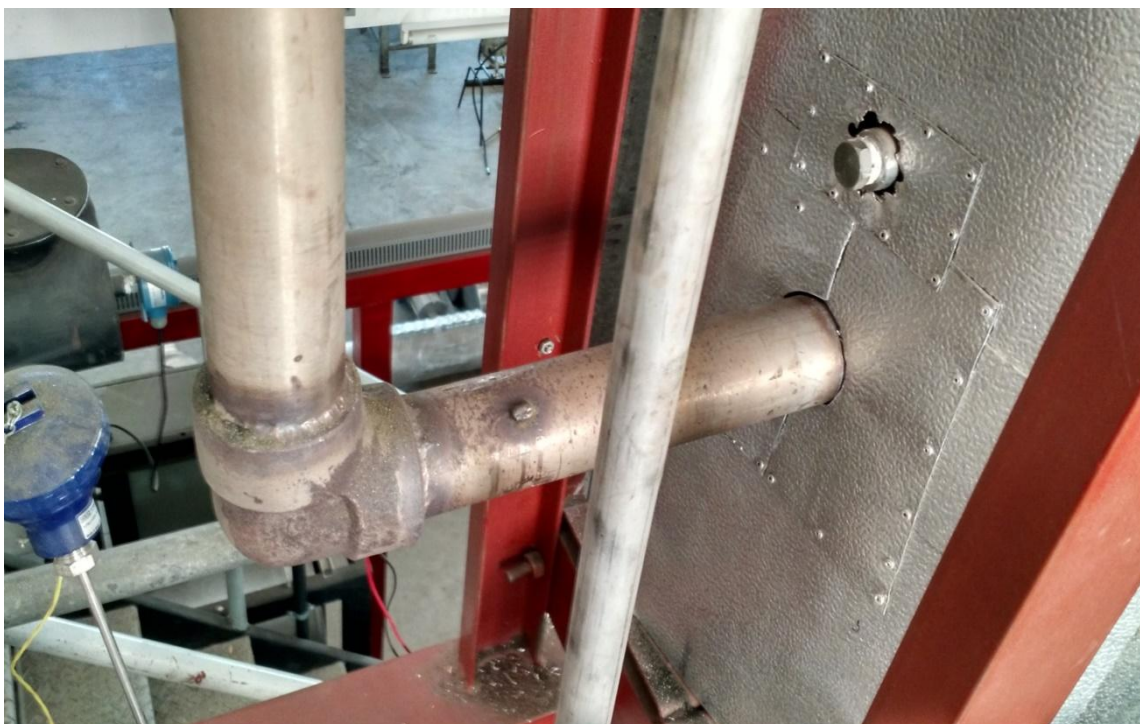


Figura 4.9. PPF-FG-1: entrada 2" de ar quente do aquecedor na lateral do FBR usando mais uma Curva 90°. Logo acima no FBR localiza-se o disco de inox sinterizado para distribuição de ar quente sobre R-FGD fluidizado.



Figura 4.10. PPF-FG-1: entrada 2" de ar comprimido frio na base do aquecedor com sensor de temperatura (TT-01) enquadrado.

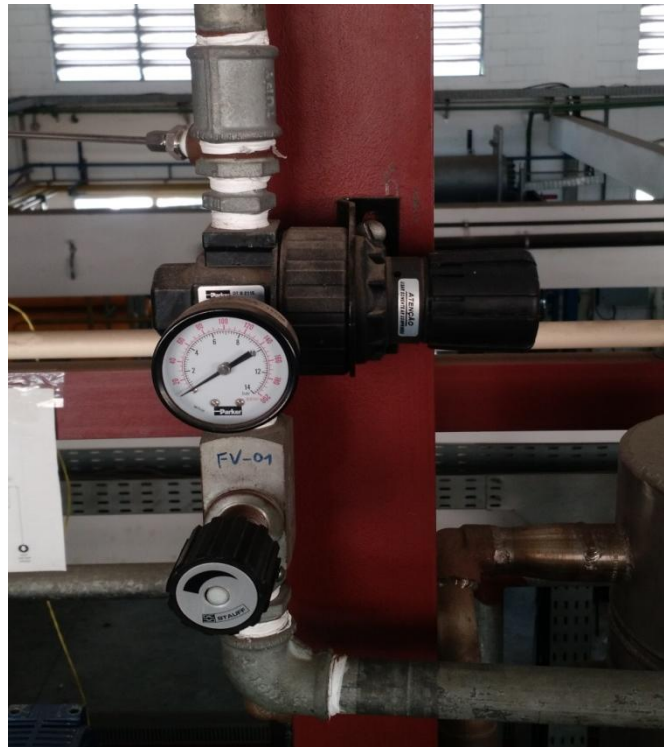
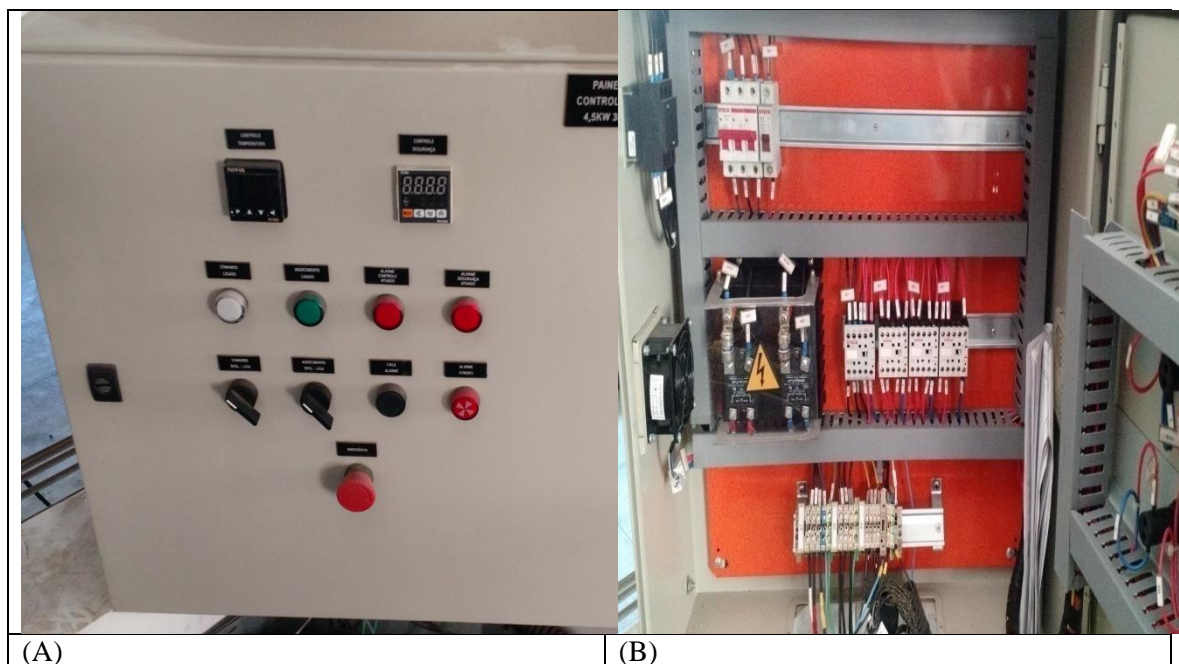
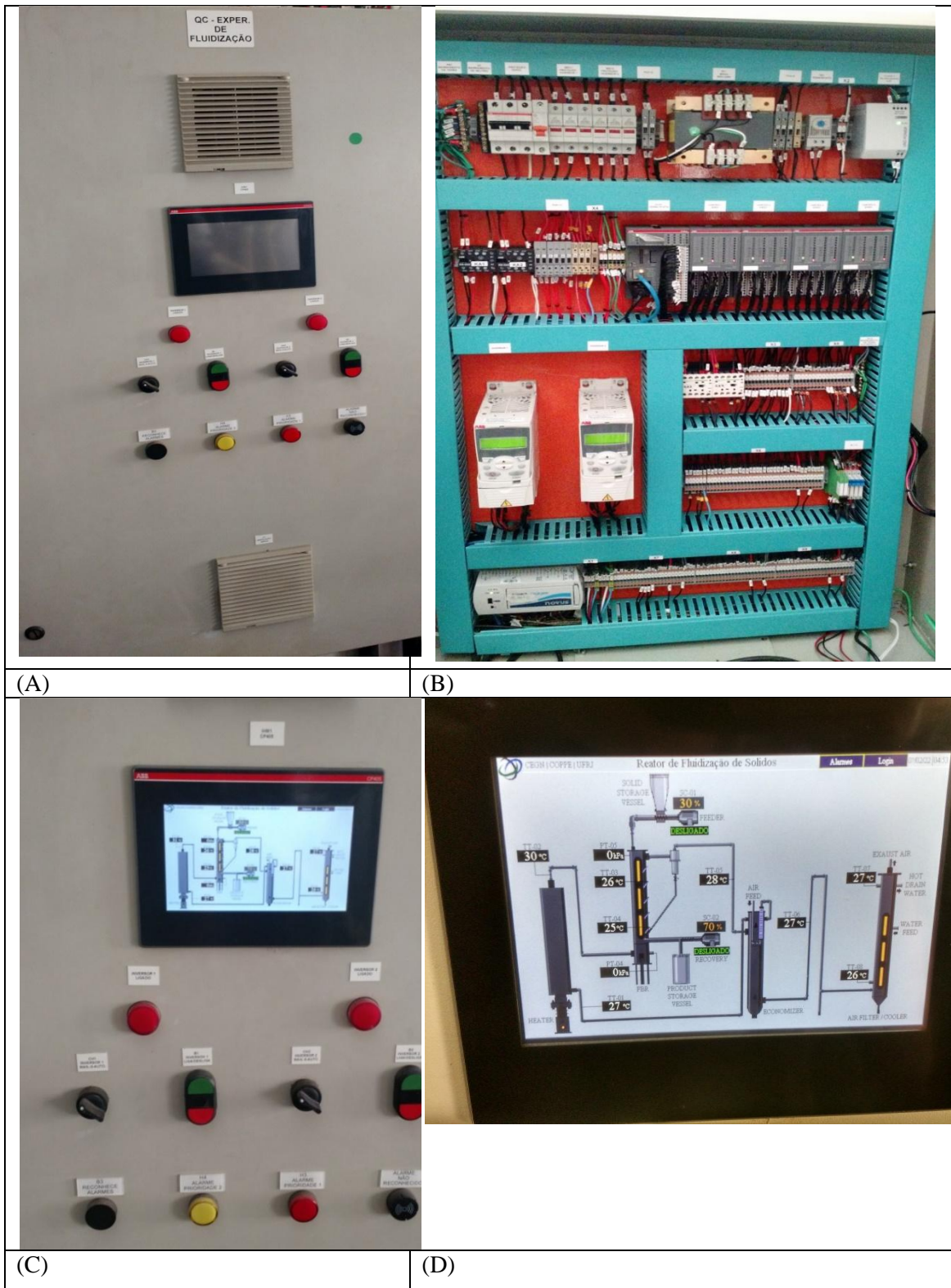


Figura 4.11. PPF-FG-1: regulador de pressão de ar comprimido e da válvula agulha FV-01 ambos para controle da alimentação de ar.



**Figura 4.12. PPF-FG-1: painel de comando do aquecedor de ar
(A) vista externa; (B) vista interna.**



(A)

(B)

(C)

(D)

Figura 4.13. Quadro de automação PPF-FGD-1: (A) vista externa; (B) vista interna, onde a sudoeste os dois inversores de frequência dos motores elétricos das roscas de carga/retirada de R-FGD; (C) vista externa com IHM ativa; (D) imagem IHM com o P&ID PPF-FGD-1.

4.1.2. Configuração PPF-FGD-2

A configuração PPF-FGD-1 não atendeu aos requisitos operacionais de temperatura dentro do reator FBR, ela apresentou baixa temperatura na zona de reação (TZR). Foi iniciado, então, um programa de recondicionamento da estrutura da PPF-FGD, buscando alcançar a maior eficiência térmica e atingir o alvo de 500°C dentro da zona de reação do reator FBR.

Pelos resultados preliminares, percebeu-se que a perda de temperatura da saída do aquecedor até a chegada do reator era incrivelmente grande, portanto a primeira tentativa de melhoria de desempenho no FBR foi denominada de PPF-FGD-2. Esta mudança consistia na adição de um agregado espesso de isolamento térmico de lã de vidro ao longo de toda a tubulação de 2" (1,5m) que conduz ar quente ao reator. Além disto, envolveu-se o aquecedor de ar com novo isolamento composto por lã de vidro sobre o isolamento original de fábrica, e o FBR foi mantido com a sua jaqueta de ar estagnado. A Fig. 4.14 demonstra a fotografia das mudanças nos isolamentos térmicos realizados na PPF-FGD-2. A Fig. 4.15 exhibe também os novos isolamentos. A Fig. 4.16 é uma representação geral da PPF-FGD-2.

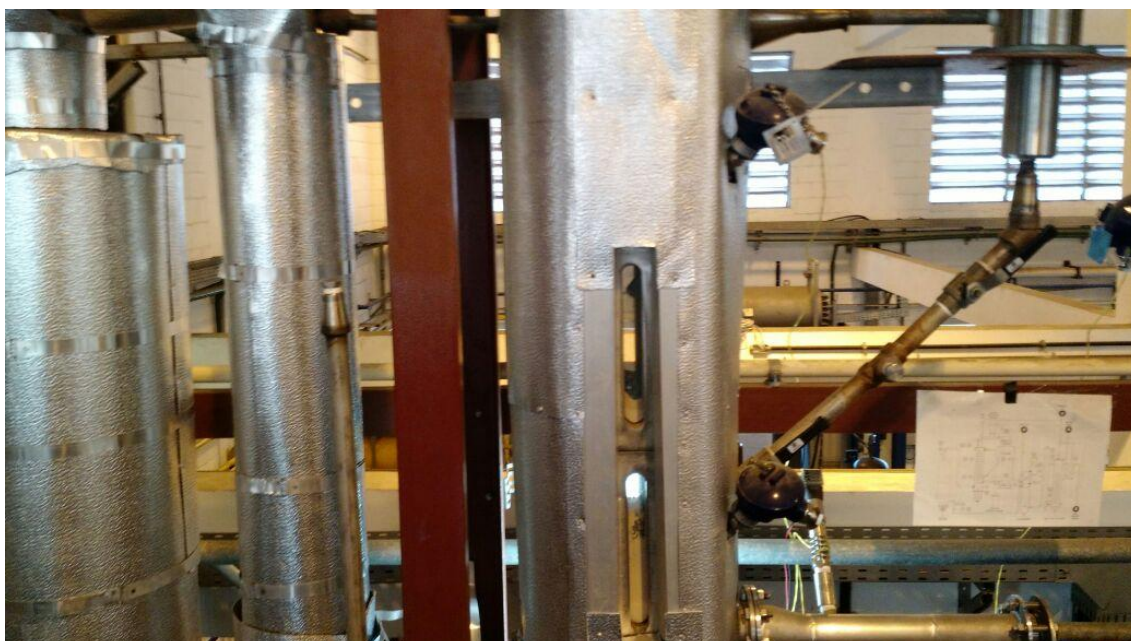


Figura 4.14. PPF-FGD-2: implementação de novas jaquetas de isolamento térmico com lã de vidro sobre o aquecedor de ar e sobre a linha de 2" entre o aquecedor e o FBR, este ainda com jaqueta de ar estagnado.



Figura 4.15. PPF-FGD-2: implementação de novas jaquetas de isolamento térmico com lã de vidro no aquecedor de ar e na linha de 2" aquecedor-FBR.



Figura 4.16. PPF-FGD-2: PPF-FGD-2 após implementação de novas jaquetas de isolamento com lã de vidro no aquecedor de ar e na linha 2" aquecedor-FBR.

Os resultados foram apenas um pouco melhores que a PPF-FGD-1, neste caso atingiu-se cerca de $TZR=280^{\circ}C$ na zona de reação, na base do FBR, com o máximo de vazão de ar possível (15000 NL/h). Embora haja aumento de $56^{\circ}C$ em relação à

primeira estruturação, a literatura e os testes de conversão de R-FGD no FBR mostraram conversões baixíssimas de CaSO_3 a CaSO_4 nesta faixa de temperatura (ANGEVINE et al., 1985).

4.1.3. Configuração PPF-FGD-3

Com os resultados obtidos após inserção de novos isolamentos na planta PPF-FGD, percebeu-se que a mudança estrutural deveria ser mais impactante ou todo investimento seria inútil. Primeiramente, cogitou-se a adição de mais camadas de isolamento para um aumento significativo na temperatura da zona de reação do FBR, todavia havia impedimento físico na adição de isolamento na área da planta PPF-FGD-2, uma nova camada seria de impossível aplicação. Logo, foi proposta, inicialmente, uma mudança no aquecedor de ar, porém, isto implicaria em custos altos adicionais, e, de forma geral, o aquecedor de ar era capaz de alcançar o *setpoint* estipulado de saída de ar comprimido em diferentes vazões.

Desta forma, foi necessária uma mudança estrutural drástica. Esta nova configuração difere significativamente das duas anteriores, nela seria realizada a mudança da posição do aquecedor para a horizontal. Isto acarretaria na retirada de tubulações e soldas INOX 316L, conexões INOX 316L e todas as jaquetas térmicas de lã de vidro e alumínio adicionados à PPF-FGD-2 e rearranjá-los e ressoldá-los na nova conformação denominada PPF-FGD-3.

Como era visto nas configurações anteriores, PPF-FGD-1 e PPF-FGD-2, a perda térmica da saída do aquecedor até a entrada do fundo do reator era enorme, por isto, este percurso deveria ser reduzido para evitar ao máximo a perda térmica com o ambiente pela troca de calor entre ambiente e superfície da tubulação. Isto diminuiria ao mínimo o comprimento de tubulação 2" INOX 316L e evitaria curvas na tubulação. Este arranjo removeria praticamente toda a tubulação 2" INOX.

A possibilidade desta mudança foi garantida pela configuração do projeto do próprio aquecedor. Este tem cerca de 70 kg de massa e dispõe de dois pontos fortes de sustentação ao longo do eixo e expostos fora da carcaça de isolamento para fixação. Estes pontos fortes foram fixados para suspender o aquecedor em posição horizontal estável.

Após a devida fixação e correção, a PPF-FGD-3 permanecia com o isolamento do projeto do aquecedor de ar. A saída de ar na lateral do aquecedor (composta por tubo

INOX 2", uma conexão em Tê INOX 2" x 1/4" para inserção do termopar TT-02) ficou sem isolamento e o FBR continuou com sua jaqueta de alumínio de ar estagnado.

O teste foi realizado durante 390 min de duração com a mesma carga R-FGD já adicionada no teste PPF-FGD-2 para economizar resíduo sólido de FGD, o qual seria necessário no planejamento experimental. As mudanças permitiram alcançar, no tempo total de corrida, 450°C dentro da zona de reação do FBR, uma temperatura recorde na planta PPF-FGD. Deste modo houve um salto de 174°C na temperatura em relação à PPF-FGD-2, um ótimo resultado visto à dificuldade da alteração da configuração. Entretanto, 450°C consiste apenas no início da faixa térmica de oxidação do CaSO₃, todavia isto, sem sombra de dúvida, permitia uma conversão muito mais razoável do que a configuração anterior.

4.1.4. Configuração PPF-FGD-4

Todo o ganho proporcionado pela configuração PPF-FGD-3 foi razoável. Conseguiu-se atingir em *TZR* a base da faixa térmica de conversão de sulfitos a sulfatos. Entretanto, seria desejável aumentar-se ainda mais a *TZR* no FBR.

Em termos estruturais a PPF-FGD-3 foi a última alteração do projeto de deslocamento de ar. Porém, algo não tão drástico poderia ser realizado gerando ganhos significativos. Investiu-se, portanto, em um novo tipo de isolamento térmico.

Foram adquiridos 4m² de Manta de Fibra cerâmica NUTEC IBAR HP-8-1 (densidade 128kg/m³, espessura 25,40mm). Um isolamento de fácil aplicação e mais seguro que a lã de vidro utilizada anteriormente. Esta manta cerâmica foi aplicada sobre algumas áreas, primeiramente realizou-se um isolamento no pequeno tubo INOX 2" e em todas as conexões INOX 2" deste trecho entre o aquecedor e o FBR; e por fim mudou-se o isolamento do FBR, a jaqueta de ar estagnado foi desmontada e preenchida com manta cerâmica. A Fig. 4.17 mostra a etapa de preenchimento de manta cerâmica à jaqueta de alumínio. Na Fig. 4.18 tem-se a fotografia da manta cerâmica sobre a tubulação INOX 2" e suas conexões. Percebe-se nestas imagens que o Tê 2" X 1/4" ficou apontado para baixo, onde seria conectado o termopar TT-02 e os fios seriam levados para baixo, afastando-se das zonas quentes de forma mais eficaz do que na configuração PPF-FGD-2.

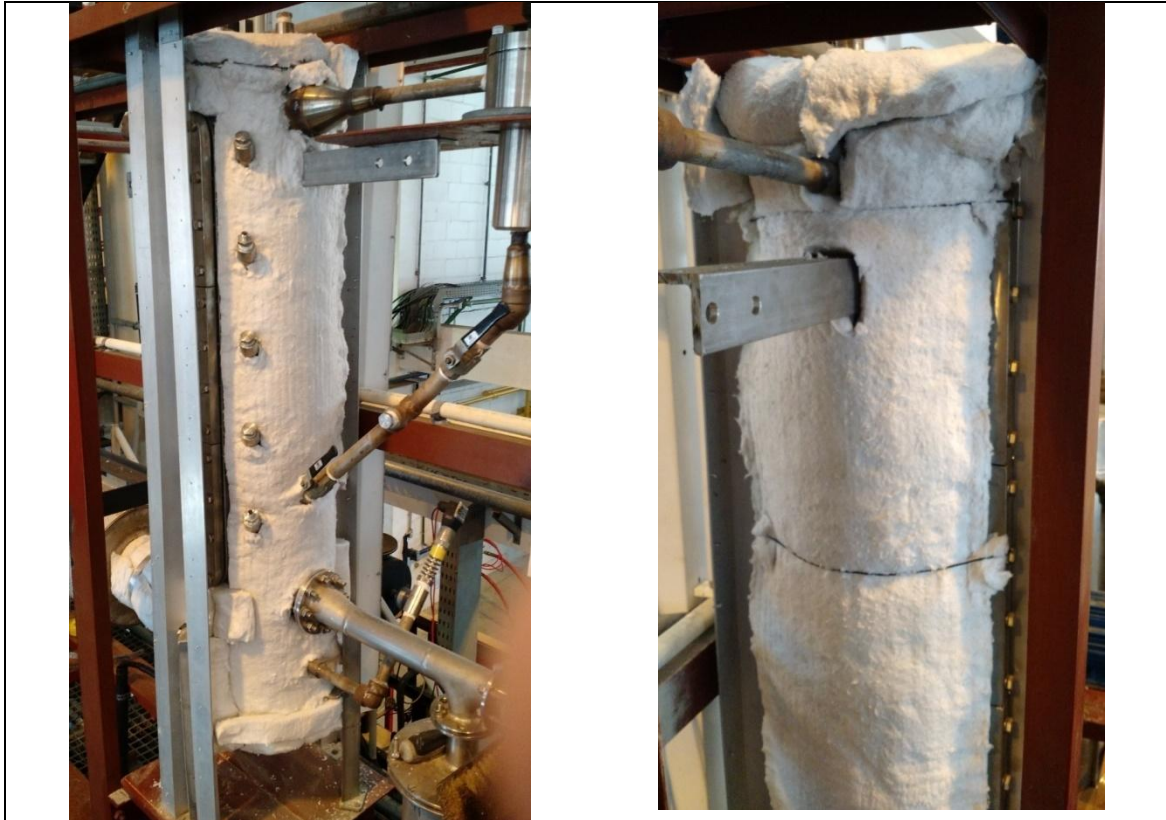


Figura 4.17. PPF-FGD-4: aplicação de manta cerâmica no FBR. As duas metades foram fixadas com fitas de alumínio.

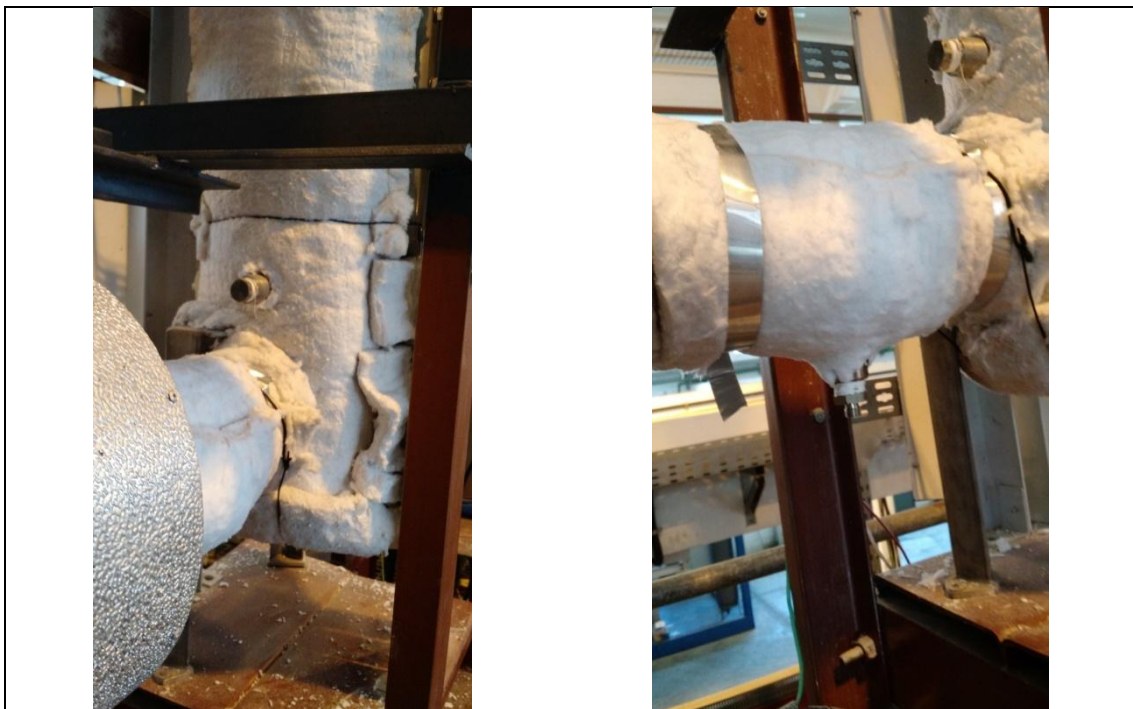
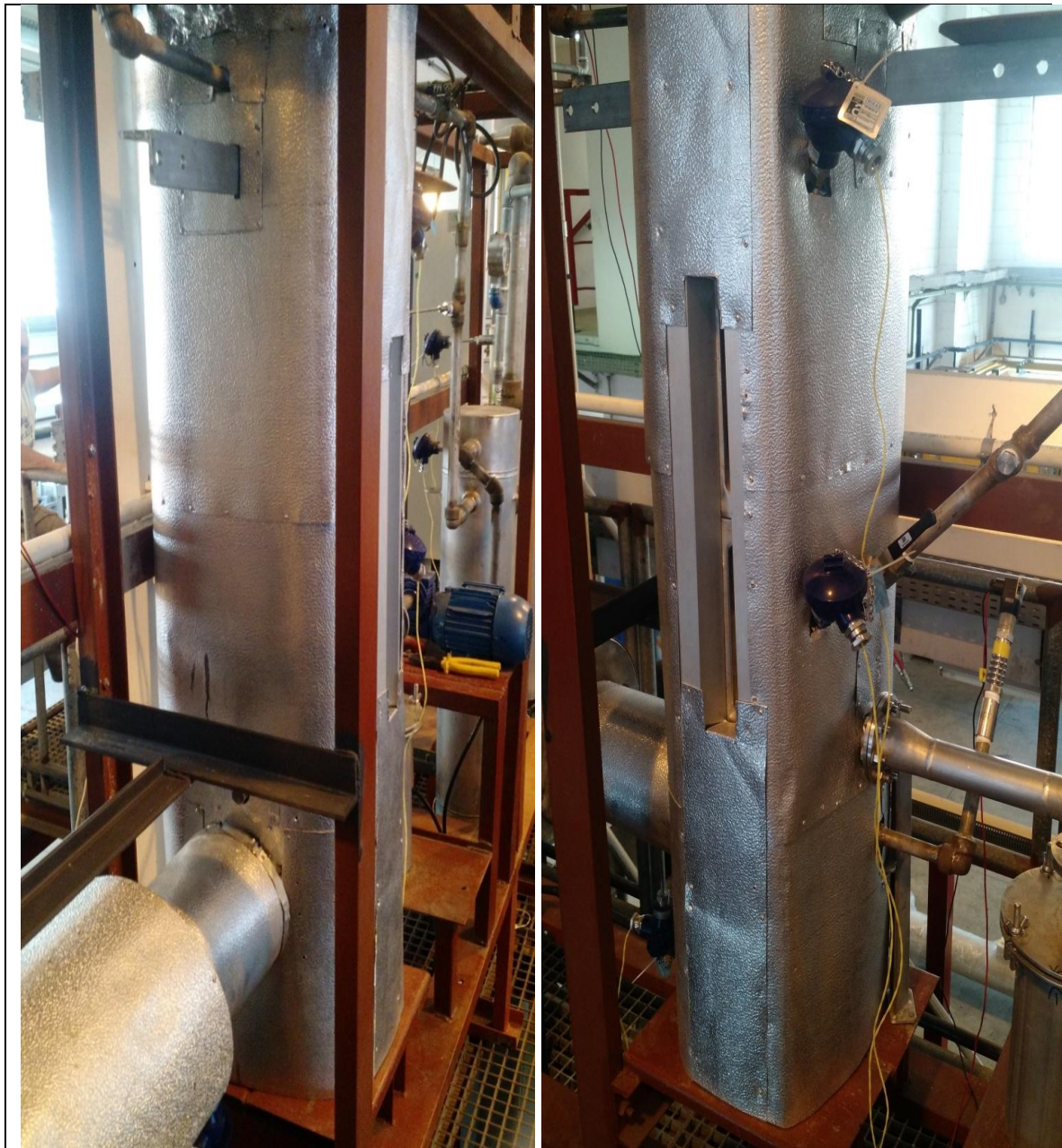


Figura 4.18. PPF-FGD-4: aplicação de manta cerâmica na ligação aquecedor-FBR. Em destaque a saída do Tê 2" x 1/4" para instalação do termopar TT-02.

A Fig. 4.19 representa a reaplicação das jaquetas de alumínio sobre o FBR e a manta cerâmica.



A

B

Figura 4.19. PPF-FGD-4: isolamento térmico final do FBR com jaqueta de alumínio com manta cerâmica; (A) lado esquerdo do FBR com o aquecedor de ar horizontalmente acoplado ao FBR com o isolamento térmico do FBR e da ligação aquecedor-FBR jaquetados e cintados com chapas e fitas de alumínio; (B) vista do lado direito do FBR igualmente jaquetado e cintado, com os terminais de termopares e fios instalados, além da saída de R-FGD pela rosca de fundo.

Logo após aplicação dos isolamentos, foram realizados testes térmicos para verificar o real impacto das aplicações. O teste principal foi realizado com vazão de ar comprimido a 8000 NL/h ao longo de 5h de operação. *Setpoints* da saída do aquecedor de 700°C e limite de segurança de 850°C. Percebeu-se neste teste que a temperatura

dentro do reator FBR na zona de reação atingiu um valor extremamente alto e aceitável para oxidação de sulfitos de 520°C.

4.1.5. Configuração PPF-FGD-5

Enfim foi alcançado a temperatura *TZR* adequada de conversão de CaSO_3 na zona de fluidização do FBR. Todavia, foi verificado na PPF-FGD-4 que a superfície da jaqueta de alumínio encontrava-se com uma temperatura demasiadamente elevada. Ainda havia uma grande disponibilidade de manta cerâmica então foi proposto um novo isolamento com manta cerâmica e uma nova jaqueta de alumínio sobre a já aplicada formando o que foi nomeado como Jaqueta dupla de isolamento térmico, transformando o FBR em FBR de Duplo Isolamento (FBR-DI).

Na Fig. 4.20 observa-se o novo isolamento aplicado no FBR. A Fig. 4.21 exhibe o aquecedor de ar fixo pelos pontos de suspensão à viga L 2" X ¼", explicados na seção 4.1.3 e o FBR-DI. E por fim a Fig. 4.22 representa uma imagem em campo panorâmico da PPF-FGD-5 completa, desde o aquecedor, à esquerda, ao lavador, à direita. O diagrama de equipamentos modificado está denotado na Fig. 4.23.



Figura 4.20. PPF-FGD-5: FBR-DI com seu duplo isolamento. Acoplamento à esquerda do aquecedor de ar horizontal e à direita o ciclone de topo, a rosca de retirada de R-FGD de fundo com o vaso de tratamento e termopares do FBR-DI.



Figura 4.21. PPF-FGD-5: novo FBR-DI com duplo isolamento, acoplado à esquerda ao aquecedor de ar horizontal com ligação ao FBR-DI dotada de manta cerâmica. Suspensão horizontal do aquecedor com viga 2" x 1/4" de aço-carbono.



Figura 4.22. PPF-FGD-5: imagem panorâmica da configuração PPF-FGD-5.

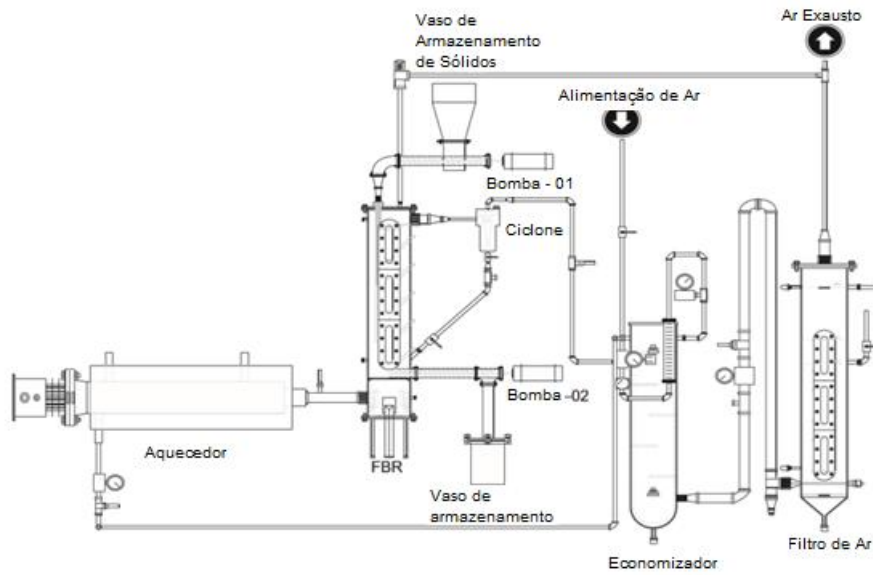


Figura 4.23. Diagrama da planta piloto de fluidização de R-FGD (PPF-FGD).

A avaliação desta nova configuração concluiu que ela não gerou impacto na temperatura TZR do FBR-DI, porém ela foi bem-sucedida no aumento da segurança de operação. A radiação térmica emitida pelo FBR foi muito menor, e a temperatura da superfície também estava menor em relação ao isolamento simples PPF-FGD-4. Portanto, esta configuração foi até o momento a melhor configuração operacional da PPF-FGD (RODRIGUES, 2018).

4.2. Cromatografia de Íons

O laboratório onde foram realizados todos os testes dispunha de dois cromatógrafos IC METROHM Flex 930, um deles para um sistema de análise aniônica e outro para análise catiônica.

A utilização do equipamento requer certas precauções para aumentar a reprodutibilidade e evitar danos ao equipamento, como:

- Os capilares estejam devidamente imersos no eluente e sem nenhum vazamento;
- A cal sodada esteja sempre em estado adequado para uso, para que o equipamento consiga remover a umidade;
- Verificar se a quantidade de eluente seja suficiente para finalização de todas as análises.

Além destas precauções, antes de injetar a amostra faz-se necessária a purga para garantir que a bomba do equipamento fique totalmente cheia de eluente evitando uma possível falha na inicialização por presença de bolhas em capilares e aumento da pressão interna do sistema e danificando o pistão presente na bomba.

Após a purga, o equipamento está pronto para uso e pode se dar início à formação da linha de base. O fabricante recomenda uma estabilização da linha de base por 30 minutos, garantindo assim que todo equipamento está apto para a amostra.

4.2.1. Cromatografia IC para Ânions

O sistema montado no cromatógrafo IC METROHM Flex 930 usado para análise de ânions é composto por uma coluna de troca aniônica, um condutivímetro sensível como detector e além de fazer uso da técnica de supressão química.

O objetivo da supressão química é aumentar a resolução do cromatograma. Neste caso o agente supressor é colocado entre a coluna de separação e o detector, agindo quimicamente na amostra e no eluente. Este sistema consiste em um pequeno rotor contendo três cartuchos de resina trocadora catiônica. Enquanto o primeiro cartucho é utilizado na supressão, o segundo é regenerado e o terceiro é enxaguado com ácido sulfúrico, vide Fig. 4.24. Sabendo que se trata de uma resina de troca catiônica, a reação da Eq. (4.1) mostra como esta supressão agiria sobre um eluente salino.



Esta modificação pode resultar em uma redução da condutividade da linha de base e/ou aumento da sensibilidade aos analitos. A utilização da supressão química é extremamente eficaz na avaliação de amostras de R-FGD devido à majoritária presença de sais.

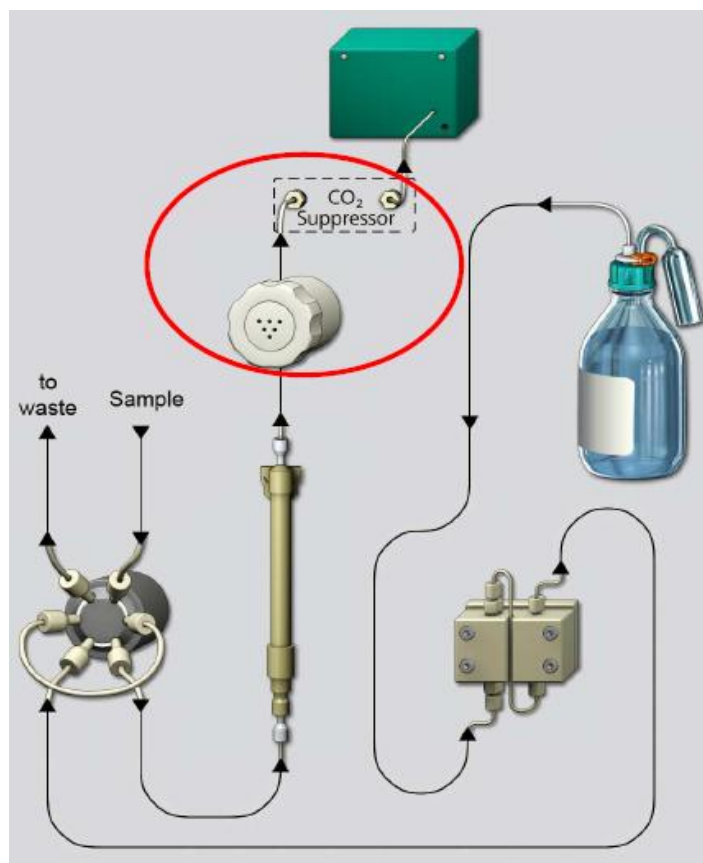


Figura 4.24. Esquema de cromatografia IC de troca iônica com o supressor químico integrado.

Com a utilização da supressão química, a escolha do eluente deve ser feita de forma eficaz para que haja aproveitamento desta técnica. Nas análises Aniônicas realizadas para esta dissertação no IC foram escolhidos carbonatos e/ou bicarbonatos alcalinos, pois estes formam, na supressão química, ácido carbônico que tem baixa dissociação e, por isto, tem baixa condutividade e conseqüentemente obtém-se cromatógrafos com linhas de base mais baixas em condutividade.

A coluna utilizada foi a “Metrosep A Supp 5 – 150/4.0 (6.1006.520), caracterizada pela grande seletividade. O substrato (conteúdo) desta coluna é o álcool polivinílico com grupos amônio quaternário. Esta coluna é indicada para identificação de ânions como Fluoreto (F⁻), Cloreto (Cl⁻), Brometo (Br⁻), Iodeto (I⁻) e Sulfato (SO₄⁻²). A Fig. 4.25 representa de forma geral a composição do substrato (álcool polivinílico) com grupos amônio quaternários.

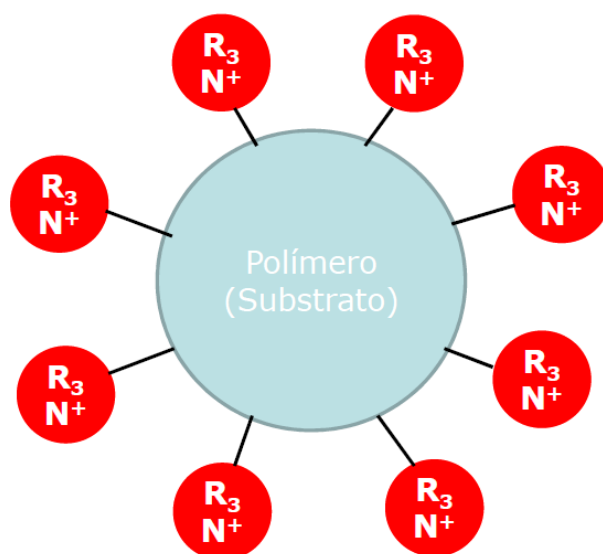


Figura 4.25. Esquema de um trocador aniônico.

4.2.2. Cromatografia IC para Cátions

O segundo cromatógrafo IC METROHM Flex 930 foi utilizado com um sistema para análise de cátions. O sistema do equipamento é altamente eficaz na determinação de íons de metais alcalinos, alcalinos-terrosos e amônio por meio do detector de condutividade.

Este sistema não utiliza a técnica de supressão química para aumentar a sensibilidade do equipamento. Desta forma, é indicada a utilização de eluentes orgânicos, como ácidos orgânicos fracos, juntamente com ácidos fortes (ácidos clorídrico ou nítrico) para diferenciar os tempos de retenção dos analitos de interesse e gerar um cromatograma adequado.

Além destes componentes, o eluente também é composto por agentes complexantes como o ácido 2.6-piridionodicarboxílico (PDCA) e o éter coroa 18 Crown-6, para que haja aumento na separação dos cátions dentro da coluna. Estes complexantes atuam com alguns cátions modificando o tempo de retenção destes, isto gera picos mais definidos e mais separados no cromatograma.

Este cromatógrafo é equipado com uma coluna “Metrosep C 4 – 250/4.0 (6.1050.430) capaz de determinar uma gama grande de cátions, sendo a mais abrangente da série C 4. A coluna contém um substrato de sílica gel com grupos carboxila. Ela abrange os cátions: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} ,

Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e etanolaminas (Exemplo: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) e Metil-Dietanolamina (MDEA)) .Uma pequena ilustração da coluna está demonstrada na Fig. 4.26.

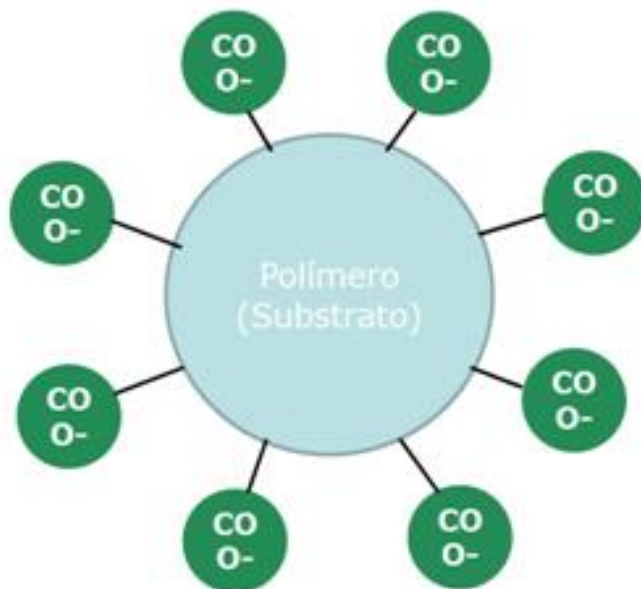


Figura 4.26. Ilustração do conteúdo da coluna trocadora catiônica.

4.3. Análises Termogravimétricas

Neste trabalho foi utilizado o equipamento TGA Perkin Elmer STA 6000, que oferece análises simultâneas da variação da massa (TGA) e do fluxo de calor (DSC). Este equipamento é equipado com um sensor SaTurnA que avalia simultaneamente TGA e DSC. Ele foi projetado com o anel de referência extremamente próximo ao suporte da amostra, vide Fig. 4.27, o que aumenta a sensibilidade dos dados gerados de DSC. A faixa de temperatura da análise deste equipamento é de 15°C a 1000°C. As corridas deste trabalho foram operadas com 15°C/min de taxa de aquecimento, cobrindo a faixa de temperatura de 35°C a 990°C. E com vazão de ar sintético na amostra de 20 mL/min.

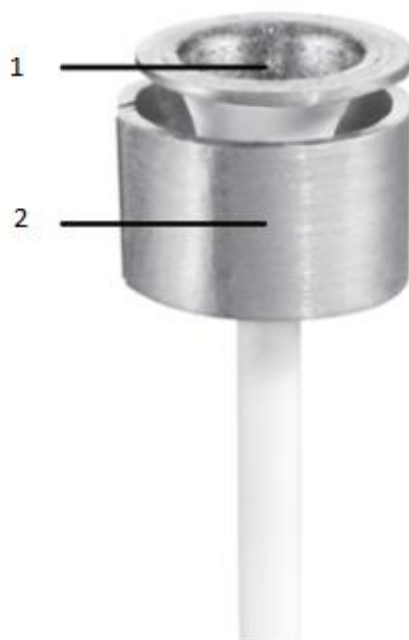


Figura 4.27. Sensor SaTurnA: anel de referência (2) próximo ao suporte da amostra (1).

4.4. Metodologia TGA-IC para Análise de R-FGD

Como já dito, os R-FGD semi-seco se caracterizam por possuir os seguintes compostos em média (LIU et al., 2009; ZAREMBA et al., 2008):

- Sílica, Silicatos, Aluminossilicatos, Óxidos de Fe, Ti: 50% m/m a 60% m/m;
- Sulfitos de Ca^{2+} e Mg^{2+} : 10% m/m a 20% m/m;
- Sulfatos de Ca^{2+} e Mg^{2+} : 4% m/m a 6 % m/m;
- Carbonatos de Ca^{2+} e Mg^{2+} : 10% m/m a 15% m/m;
- Hidróxidos de Ca^{2+} e Mg^{2+} : 3% m/m a 6% m/m;

Analisando-se estas composições se torna evidente que as cinzas volantes representam metade da massa do R-FGD, todavia este material tem potencial para carga em cimento e serão inertes na maioria das análises realizadas posteriormente. Os sulfitos, sulfatos e hidróxidos, que em solução formariam íons: Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} e OH^{-1} , são os alvos da nossa metodologia.

A metodologia descrita a partir de agora foi elaborada para determinação dos oito componentes de interesse do sólido residual de FGD semi-seco. Estes foram descritos na seção 2.2.1, sendo eles: $\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Esta metodologia utiliza as técnicas instrumentais laboratoriais de termogravimetria (TGA) e cromatografia de íons (IC). A Metodologia TGA-IC consiste em três etapas:

- Etapa 1: Abertura ácida da amostra sólida de resíduo de FGD (R-FGD) semi-seco – dissolução de sais insolúveis alcalinos e solubilização de sais solúveis – e determinação dos teores de íons solubilizados via cromatografia de íons (IC);
- Etapa 2: Obtenção das perfis termogravimétricos (TGA) do R-FGD;
- Etapa 3: Utilização de relações numéricas para cálculo da concentração dos 8 componentes principais no resíduo sólido.

O procedimento completo destas etapas será completamente descrito nas seções que virão a seguir. Todo o procedimento laboratorial explicado abaixo foi realizado em triplicata para cada amostra gerada.

4.4.1. TGA-IC Etapa 1: Abertura da Amostra e Análises IC

Dois gramas do resíduo sólido de FGD semi-seco (M_iF2), primeiramente, foram pesados quantitativamente em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Esta amostra foi aberta por 10 mL de ácido clorídrico (HCl) 2 mol/L sob agitação e temperatura de 60°C por 15 minutos. Cabe ressaltar que a quantidade de mols de HCl adicionado está em excesso para dissolução total dos sais presentes, isto foi comprovado por testes preliminares com diferentes volumes de HCl 2 mol/L e também pode ser aferido pela estequiometria das reações do R-FGD, isto é, baseado na concentração de sais estimada pelo o que é esperado segundo a literatura. Em média a concentração total de ânions sulfito e carbonato em resíduos sólidos de FGD é aproximadamente 20% w/w, logo têm-se em média 0,4g destes componentes em 2g de massa pesada. As massas molares dos componentes ditos acima são muito próximas ($CaSO_3 \approx 120g/mol$, $MgSO_3 \approx 104g/mol$, $CaCO_3 \approx 100g/mol$, $MgCO_3 \approx 84g/mol$) pode-se utilizar 100 g/mol como base de cálculo, logo obtem-se $0,4/100 \approx 0,004$ mol destes componentes a serem reagidos, necessitando apenas de 0,008 mol de HCl. Fica evidente que o ácido adicionado é suficiente então para total solubilização destas espécies.

A partir daí, foram acrescidos 150 mL de água ultrapura sob contínua agitação e temperatura de 60°C por 30 minutos para dissolução total dos sais alcalinos da amostra. Cada réplica foi neutralizada com hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol/L para adequação na faixa de pH das colunas do cromatógrafo.

Após resfriamento, realizou-se uma filtração a vácuo, com funil de Büchner, utilizando água ultrapura para lavagem do sólido e remoção completa dos sais solúveis de cálcio e magnésio e separação apenas do sólido inerte insolúvel. A solução resultante foi avolumada a 500,00 mL ($V_A=500 mL$) em balão volumétrico. Esta solução mãe apresentava concentrações extremamente elevadas para o cromatógrafo de íons, portanto foi realizada uma diluição. Para tal, retirou-se uma alíquota de 20,00 mL ($V_B=20mL$) com auxílio de pipeta volumétrica da solução mãe contida no balão volumétrico de 500,00 mL e adicionou-se a outro balão volumétrico de 1000,00 mL ($V_C=1L$). Avolumou-se este balão com água ultrapura, homogeneizando a solução. A partir destas soluções foram realizadas as injeções nos equipamentos de IC de cátions e ânions a fim de obter os teores totais de Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} . A Fig. 4.28 mostra diagrama de blocos acerca da Etapa 1 de TGA-IC, iniciando-se pela pesagem de R-FGD até a obtenção dos teores em IC.

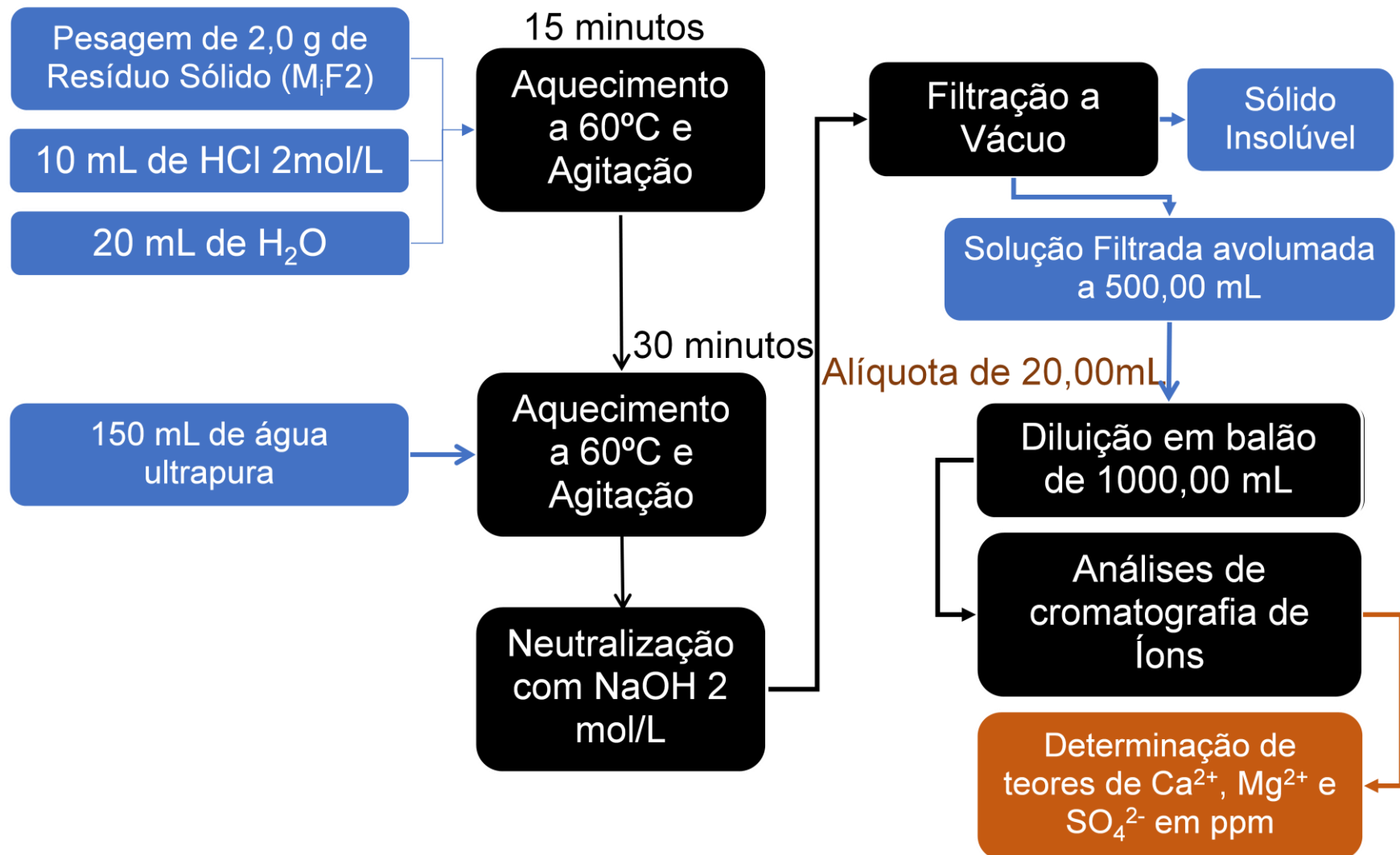


Figura 4.28. Diagrama de blocos da Etapa 1 TGA-IC.

Os procedimentos preparatórios explicados na seção 4.2 foram realizados para estabilizar o equipamento e garantir reprodutibilidade nas análises posteriores. Assim que estabilizado, o equipamento estava apto à injeção das amostras. Antes da injeção todas as soluções foram filtradas duplamente em membrana MCE 0,45 μm para prevenir qualquer entupimento nos capilares e na coluna de cromatografia, tanto para cátions quanto para ânions.

Obtidos os teores dos íons desejados nestas análises, em partes por milhão (ppm), foram realizados cálculos para conversão dos teores percentuais mássicos de Cálcio ($\%m/m_{Ca}$), Magnésio ($\%m/m_{Mg}$) e Sulfato ($\%m/m_{SO_4}$) nos resíduos sólidos de FGD. Utilizando-se as Eqs. (4.2), (4.3) e (4.4) pode-se converter os dados obtidos das análises IC em ppm para teores $\%m/m$ destas espécies.

$$\%m/m_{Ca} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right) \times \left(\frac{ppm_{Ca} \times V_C}{MiF2 \times 1000}\right) \times 100 \quad (4.2)$$

$$\%m/m_{Mg} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right) \times \left(\frac{ppm_{Mg} \times V_C}{MiF2 \times 1000}\right) \times 100 \quad (4.3)$$

$$\%m/m_{SO_4} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right) \times \left(\frac{ppm_{SO_4} \times V_C}{MiF2 \times 1000}\right) \times 100 \quad (4.4)$$

Onde, $V_A = 500,00 \text{ mL}$, $V_B = 20,00 \text{ mL}$ e $V_C = 1\text{L}$.

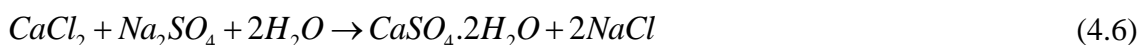
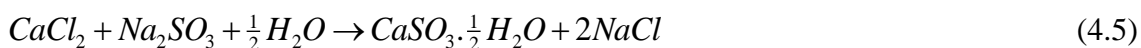
4.4.2. TGA-IC Etapa 2: Determinação dos Perfis TGA

Esta etapa tem a finalidade de identificação de perfis termogravimétricos do resíduo sólido de FGD semi-seco. A análise foi realizada no equipamento Perkin Elmer STA 6000 de termogravimetria, descrito na seção 4.3. O material sólido residual do processo de FGD semi-seco é composto por diversas espécies químicas as quais apresentam diferentes transformações térmicas.

Para análise dos perfis termogravimétricos do resíduo sólido, era necessária obtenção dos perfis termogravimétricos dos componentes padrão puros presentes num resíduo sólido de FGD semi-seco. Alguns destes componentes não são comercializáveis e/ou inexistem como padrão devido a sua dificuldade de produção ou baixa pureza. Deste modo, foram sintetizadas quantidades razoáveis de espécies de $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apropriadas às análises de TGA. Infelizmente, as espécies

correspondentes de Mg^{2+} não foram sintetizadas pela falta de disponibilidade de reagentes primários de Mg^{2+} como $MgCl_2$ no laboratório H2CIN. Logo a seguir serão expostos a disponibilidade dos compostos e os procedimentos para síntese deste.

- Sulfito de Cálcio hemi-hidratado $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$: Item não existente no Mercado, foi produzido a partir da reação da Eq. (4.5), recolhendo o composto por precipitação, filtração e lavagem pra remoção de cloreto de sódio ($NaCl$). Infelizmente, o reagente Na_2SO_3 é instável quimicamente e facilmente oxidado pelo O_2 do ambiente, apresentando alto teor de Na_2SO_4 ($>5\%m/m$), isto gerará a precipitação conjunta de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ formado pela Eq. (4.6). Logo o resultado final pode ser uma mistura de sólidos de $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$ e $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.



- Carbonato de Cálcio $CaCO_3$: Item disponível no Mercado, porém indisponível no laboratório. Sendo necessária a produção a partir da Eq. (4.7), recolhendo-se o $CaCO_3$ após precipitação, filtração e lavagem para remoção de $NaCl$. As purezas de $CaCl_2$ e de Na_2CO_3 são altas, próximas as $97\%m/m$ e os contaminantes são solúveis, fazendo que o $CaCO_3$ produzido seja pelo menos $97\%m/m$ puro.



- Sulfato de Cálcio dihidratado $CaSO_4 \cdot 2H_2O$: Item disponível no mercado, porém indisponível no laboratório, sendo necessária a produção a partir da Eq. (4.6), recolhendo-se o $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ após precipitação, filtração e lavagem para remoção de $NaCl$. As purezas de $CaCl_2$ e Na_2SO_4 são altas, próximas a $96\%m/m$ e os contaminantes devem ser solúveis, fazendo que o $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ produzido seja pelo menos $97\%m/m$ puro. Todavia, neste caso a reação ainda pode produzir também alguma parcela de $CaSO_4$ anidro, espécie que apesar de anidra é muito favorecida pela alta concentração de $NaCl$ e altas temperaturas acima de $40^\circ C$ que são usadas no processo de reação, e uma outra parcela de $Ca(OH)_2$, produzida pela fase de neutralização do excesso ácido com hidróxido de sódio ($NaOH$). Por estas parcelas,

o teor de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitado seja talvez ainda inferior a 96% m/m, contaminado por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaSO_4 anidro.

Os perfis termogravimétricos obtidos no laboratório H2CIN foram realizados em atmosfera oxidante de Ar sintético com elevada pureza, sob vazão de ar de 20,0 ml/min, com razão de aquecimento de 15,00 °C/min e alcance de operação de 35°C a 990°C. Utilizando a termogravimetria derivada (DTG) como a principal forma de determinação da faixa de temperatura de início e fim das transformações térmicas dos R-FGD tratados.

A Tabela 4.3 demonstra as diferentes transformações para cada tipo possível de espécie presente no resíduo de FGD, esta tabela informa as transformações das espécies em pressão ambiente, o que indica que haverá mudanças na faixa destas transformações em um equipamento onde a pressão é variável. A Tabela 4.4 apresenta a massa molar de alguns elementos presentes nestas espécies que serão utilizadas para futuros cálculos. Nas Figs. 4.29, 4.30 e 4.31 estão dispostas os perfis TGA, respectivamente, de $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presentes no laboratório. As outras Figs. 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37 denotam os perfis TGA retirados de Földvári (2011) para amostras minerais com espécies de interesse deste estudo.

Tabela 4.3. Características de transformações térmicas de espécies de R-FGD.

Espécie Química	Massa Molar (g/mol)	Faixa Térmica Transformação		Variação de Massa a Ocorrer		Tipo de Transformação
		T1 (°C)	T2 (°C)	(g/mol)	(%w/w)	
CaSO₃·(1/2)H₂O						
CaSO ₃ ·(1/2)H ₂ O	129.178	300	400	-9.008	-6.973% R. CaSO ₃ ·1/2H ₂ O	Desidratada a CaSO ₃
CaSO ₃	120.17	420	650	+15.97	+13.2895% R. CaSO ₃	Oxida a CaSO ₄
CaSO ₃	120.17	420	650	+15.97	+12.3628% R. CaSO ₃ ·1/2H ₂ O	Oxida a CaSO ₄
CaSO ₃ ·(1/2)H ₂ O	129.18	300	650	-9.008 +15.97	+5.3895% R. CaSO ₃ ·1/2H ₂ O	Desidr. + Oxid. a CaSO ₄
CaSO ₄	136.14	---	---	---	---	---
MgSO₃·6H₂O						
MgSO ₃ ·6H ₂ O	212.46	40	100	-54.046	-25.4382% R. MgSO ₃ ·6H ₂ O	Desidratada a MgSO ₃ ·3H ₂ O
MgSO ₃ ·3H ₂ O	158.4140	100	300	-54.046	-25.4382% R. MgSO ₃ ·6H ₂ O	Desidratada a MgSO ₃
MgSO ₃ ·6H ₂ O	212.4599	100	300	-54.046 -54.045	-50.8764% R. MgSO ₃ ·6H ₂ O	Desidratada a MgSO ₃
MgSO ₃	104.3682	420	650	+15.97	+15.3016% R. MgSO ₃	Oxida a MgSO ₄
MgSO ₃	104.3682	420	650	+15.97	+7.5167% R. MgSO ₃ ·6H ₂ O	Oxida a MgSO ₄
MgSO ₃ ·6H ₂ O	212.4599	420	650	-54.046 -54.046 +15.97	-43.3596% R. MgSO ₃ ·6H ₂ O	Desidr. + Oxid. a MgSO ₄
MgSO ₄	120.3676	---	---	---	---	---
CaCO₃						
CaCO ₃	100.0869	600	810	-44.009	-43.9713% R. CaCO ₃	Decompõe a CaO + CO ₂
CaO	56.0774	---	---	---	---	---
MgCO₃·3H₂O						
MgCO ₃ ·3H ₂ O	138.3597	157	157	-54.046	-39.0618% R. MgCO ₃ ·3H ₂ O	Desidratada a MgCO ₃
MgCO ₃	84.3139	350	650	-44.009	-52.1972% R. MgCO ₃	Decompõe a MgO + CO ₂
MgCO ₃	84.3139	350	650	-44.009	-31.8080% R. MgCO ₃ ·3H ₂ O	Decompõe a MgO + CO ₂
MgCO ₃ ·3H ₂ O	138.3597	157	650	-54.046 -44.009	-70.8698% R. MgCO ₃ ·3H ₂ O	Desidr. + Decomp. a MgO + CO ₂
MgO	40.3044	---	---	---	---	---
MgSO₄·6H₂O						
MgSO ₄ ·6H ₂ O	228.4593	100	250	-90.076	-39.4278% R. MgSO ₄ ·6H ₂ O	Desidratada a MgSO ₄ ·H ₂ O
MgSO ₄ ·H ₂ O	138.3829	350	350	-18.015	-7.8856% R. MgSO ₄ ·6H ₂ O	Desidratada a MgSO ₄
MgSO ₄ ·6H ₂ O	228.4593	100	350	-90.076 -18.015	-47.3134% R. MgSO ₄ ·6H ₂ O	Desidratada a MgSO ₄

$MgSO_4$	120.3676	1000*		-80.092	-35.0575% R. $MgSO_4.6H_2O$	Decompõe a $MgO+SO_3$
MgO	40.3044	---	---	---	---	---
$CaSO_4.2H_2O$						
$CaSO_4.2H_2O$	172.172	100	170	-27.023	-15.6954% R. $CaSO_4.2H_2O$	Desidrata a $CaSO_4.1/2H_2O$
$CaSO_4.(1/2)H_2O$	145.149	170	200	-9.009	-6.2067% R. $CaSO_4.1/2H_2O$	Desidrata a $CaSO_4$
$CaSO_4.(1/2)H_2O$	145.149	170	200	-9.009	-5.2326% R. $CaSO_4.2H_2O$	Desidrata a $CaSO_4$
$CaSO_4.2H_2O$	172.172	100	200	-27.023 -9.009	-20.9279% R. $CaSO_4.2H_2O$	Desidrata a $CaSO_4$
$CaSO_4$	136.14	---	---	---	---	---
$Ca(OH)_2$						
$Ca(OH)_2$	74.093	512*		-18.016	-24.3149% R. $Ca(OH)_2$	Desidroxilação a CaO
CaO	56.0774	---	---	---	---	---
$Mg(OH)_2$						
$Mg(OH)_2$	58.3197	332*		-18.015	-30.8906% R. $Mg(OH)_2$	Desidroxilação a MgO
MgO	40.3044	---	---	---	---	---

*A partir desta temperatura toda a transformação térmica desta espécie foi finalizada.

Tabela 4.4. Massa molar de grupos funcionais de espécies de interesse.

<i>Espécie</i>	<i>Massa Molar (g/mol)</i>
Ca^{2+}	40.078
Mg^{2+}	24.305
SO_4^{2-}	96.0626
SO_3^{2-}	80.0632
OH	17.0075
H_2O	18.01528

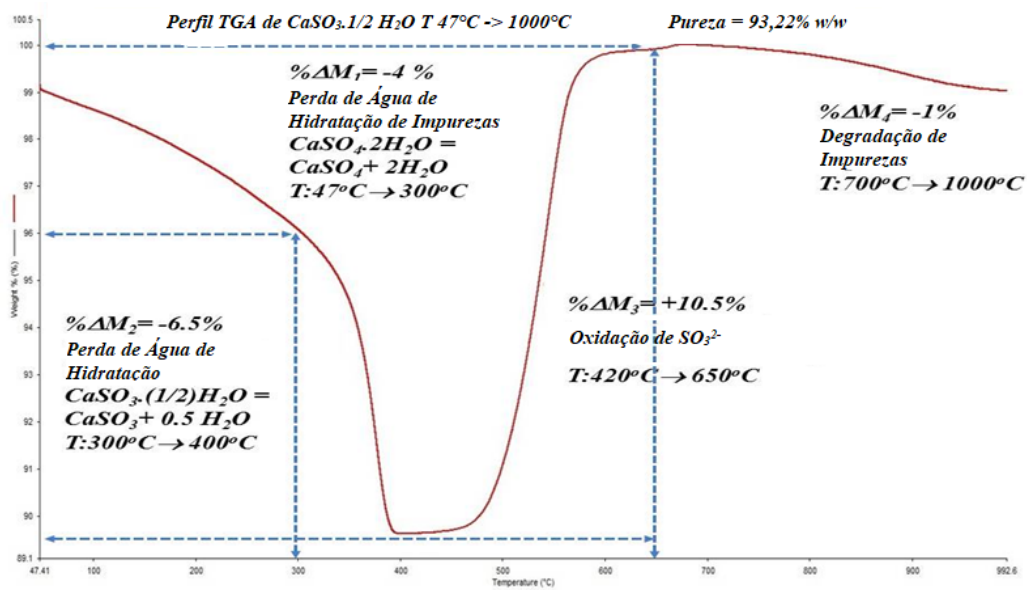


Figura 4.29. Curva TGA: $\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$ sintetizado no laboratório [atmosfera oxidante].

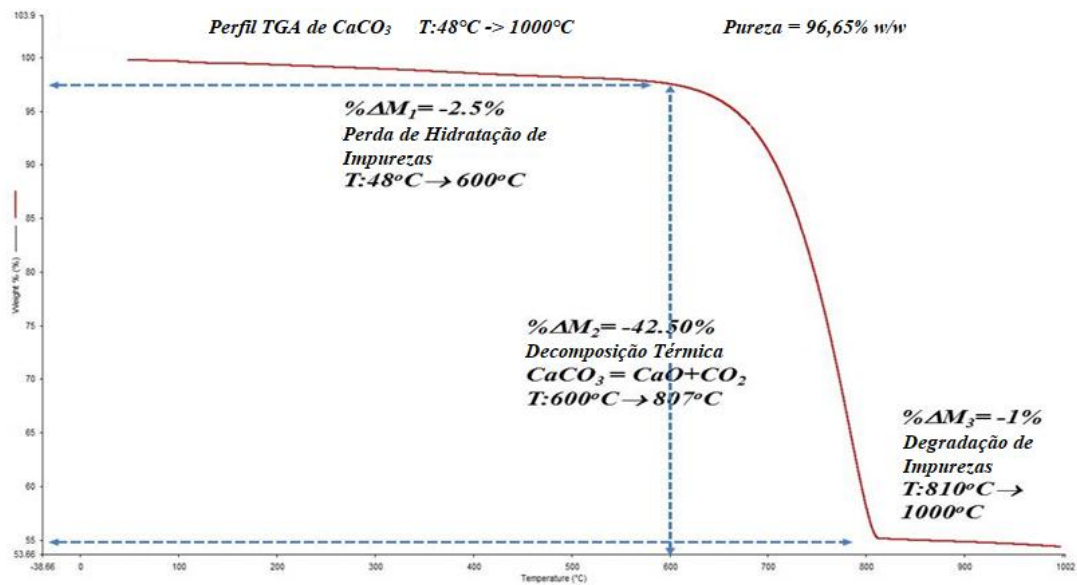


Figura 4.30. Curva TGA: CaCO_3 sintetizado no laboratório [atmosfera oxidante].

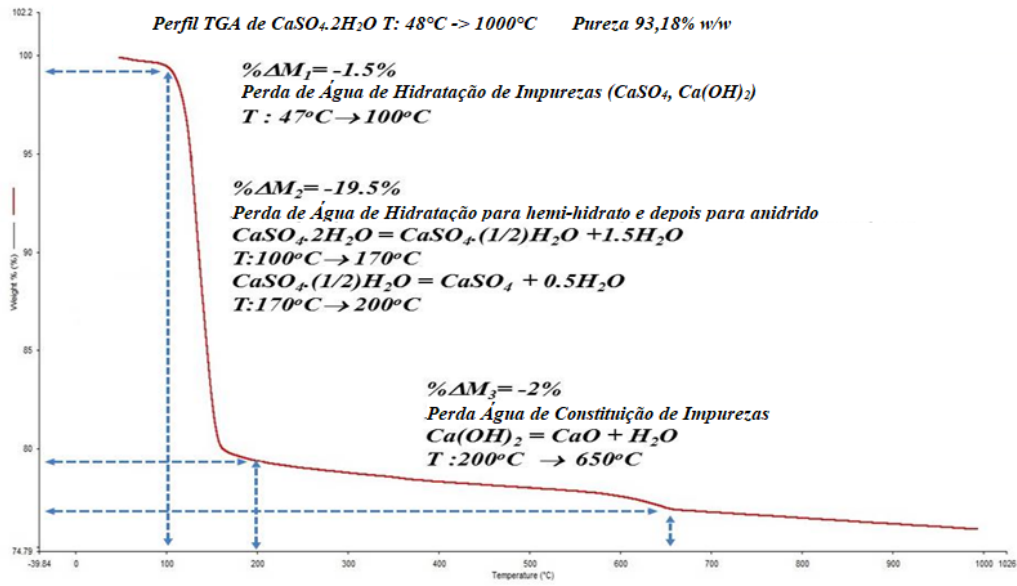
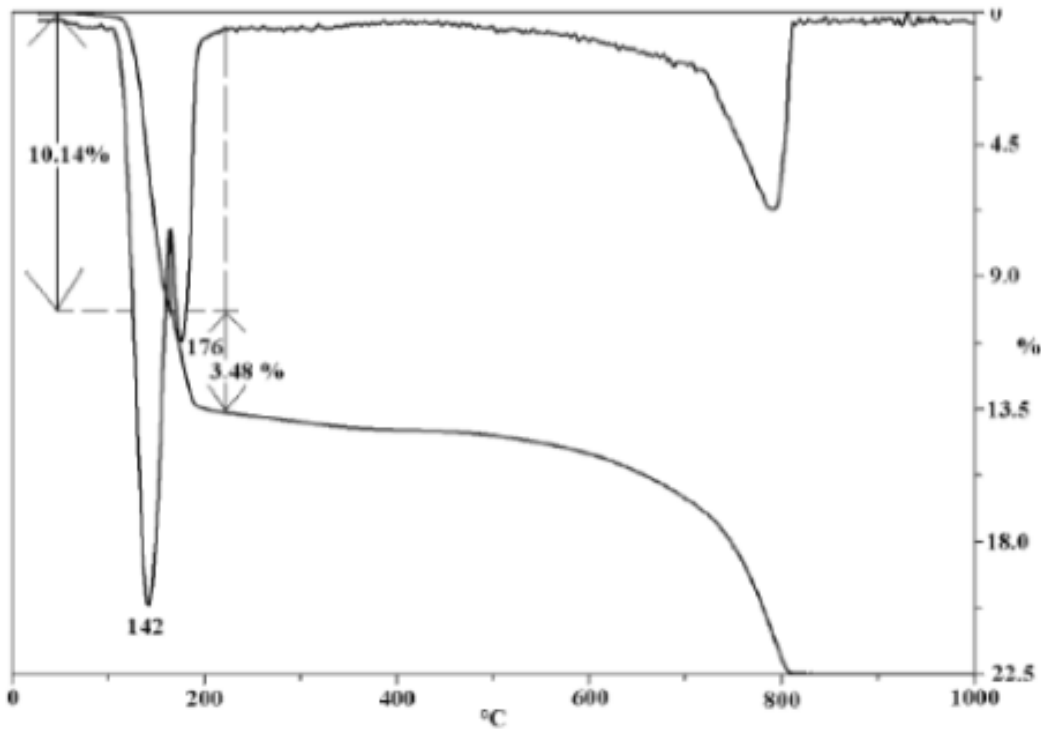
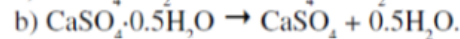
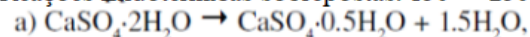


Figura 4.31. Curva TGA: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizado [atmosfera oxidante].



Reações Endotérmicas sobrepostas: 150 → 250°C

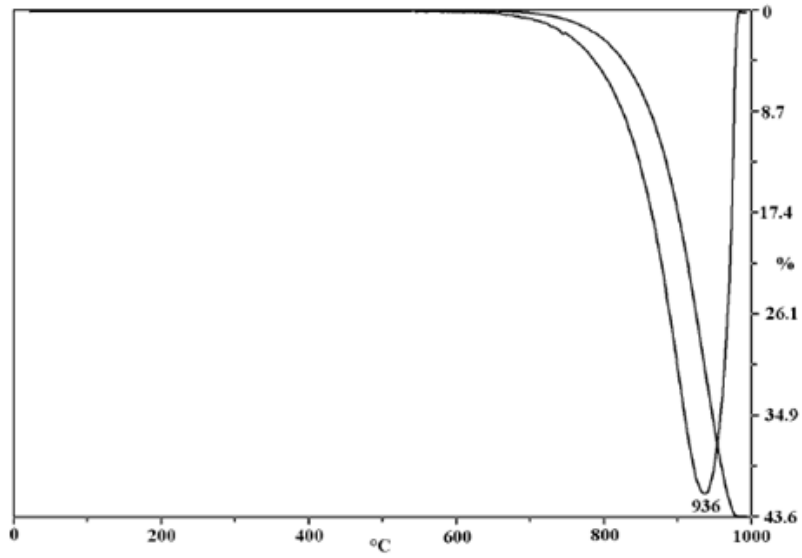


Massa de Amostra: 77.8 mg

Taxa de Aquecim.: 10 °C/min

Calcita presente
como Impureza

Figura 4.32. Perfil TGA: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Földvári, 2011) [atmosfera oxidante, Ca(OH)_2 contaminante].



Massa de Amostra: 193,9mg
 Taxa de Aquecim.: 10°C/min

Figura 4.33. Perfil TGA: CaCO₃ Calcite (Földvári, 2011) [atmosfera oxidante].

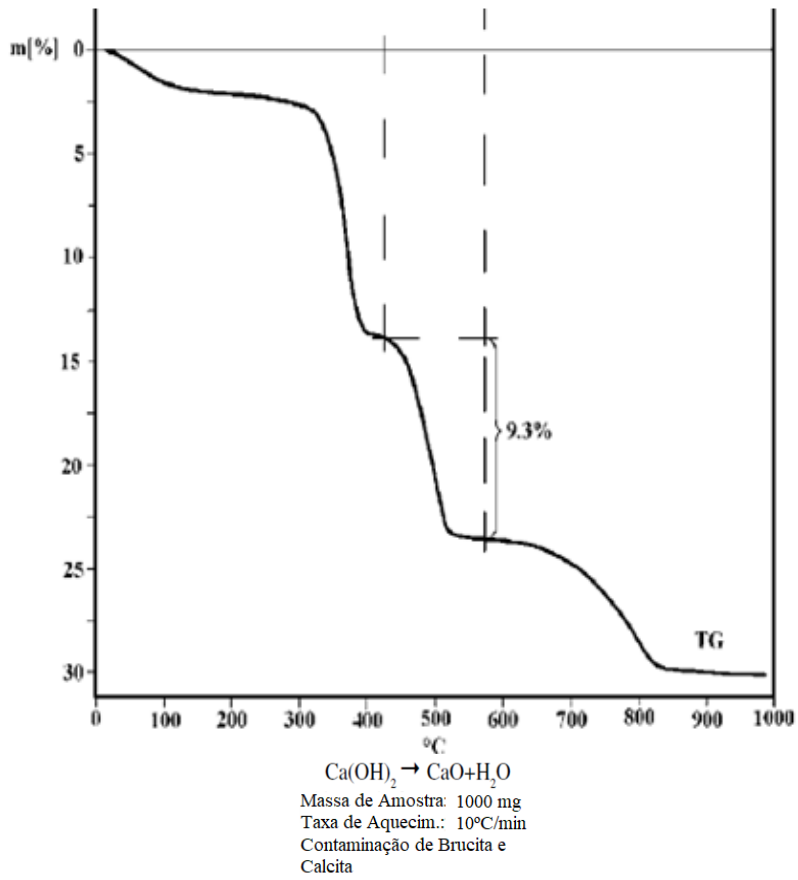


Figura 4.34. Perfil TGA: Ca(OH)₂ Portlandite (Földvári, 2011) [atmosfera oxidante].

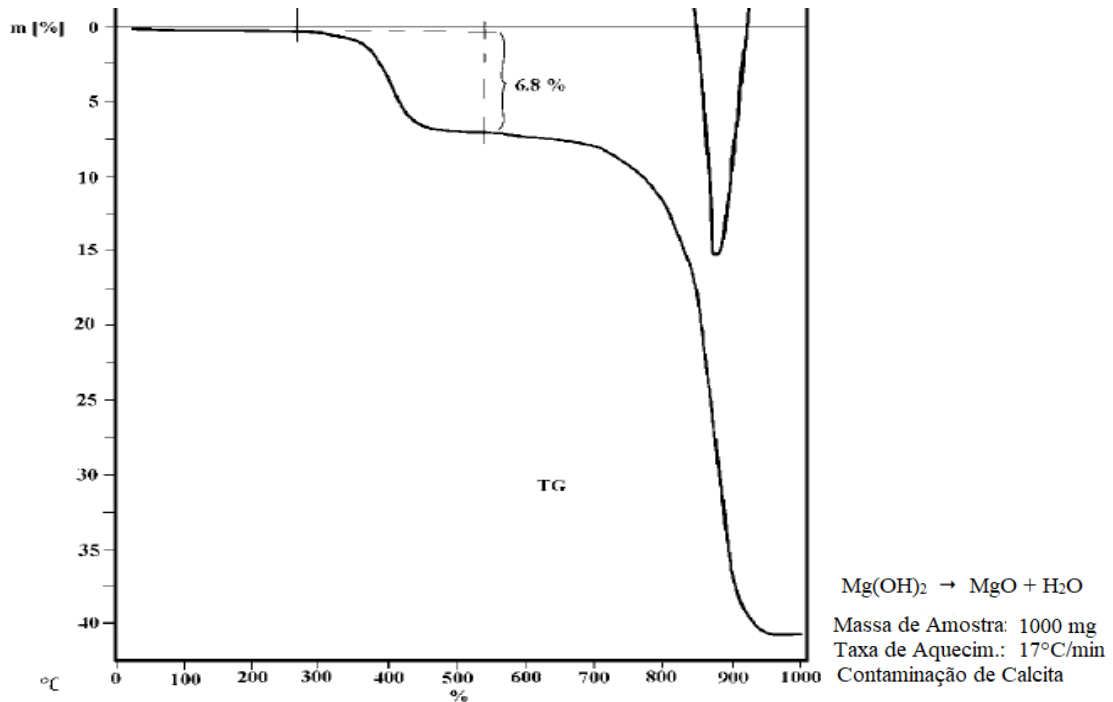
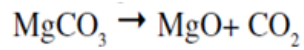
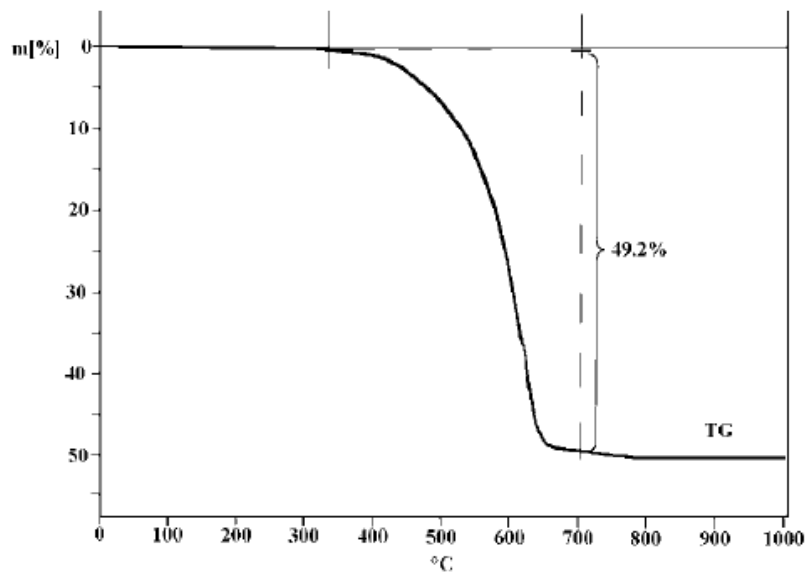


Figura 4.35. Perfil TGA: Mg(OH)_2 Brucite (Földvári, 2011) [atmosfera oxidante].



Massa de Amostra: 900 mg
 Taxa de Aquecim.: 10°C/min

Figura 4.36. Perfil TGA: MgCO_3 Magnesite (Földvári, 2011) [atmosfera oxidante].

Analisando os perfis TGA de Földvári (2011) podem-se ressaltar alguns pontos importantes para análise dos compostos sintetizados em laboratório.

- Fig. 4.32 – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Gypsum: Desidrata em $150\text{-}250^\circ\text{C}$ $\Delta = -13,62\%$, Pureza = $13,62/20,9279 = 65,08\%$
- Fig. 4.33 – CaCO_3 Calcite: Decompõe em $700\text{-}800^\circ\text{C}$ $\Delta = -43,56\%$, Pureza = $43,56/43,9713 = 99,1\%$
- Fig. 4.34 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Portlandite: Decompõe em $480\text{-}620^\circ\text{C}$ $\Delta = -9,3\%$, Pureza = $9,3/24,3149 = 38,25\%$
- Fig. 4.35 – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Brucite: Decompõe em $350\text{-}450^\circ\text{C}$ $\Delta = -6,8\%$, Pureza = $6,8/30,891 = 22,01\%$
- Fig. 4.36 – MgCO_3 Magnesite: Decompõe em $500\text{-}650^\circ\text{C}$ $\Delta = -49,2\%$, Pureza = $49,2/52,197 = 94,26\%$

Em seguida podem-se destacar os pontos importantes dos perfis produzidos no laboratório, Figs. 4.29, 4.30 e 4.31.

• **Processamento TGA para $\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$ – Fig. 4.29**

Fração de Pureza em $\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$: X .

Fração de Impureza $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Y .

Mínima massa fracional observada no TGA = $89,5\%$.

Perda de Massa em Desidratação (Tabela 4.3) = $6,973\%$.

Perda Fracional de massa da Impureza $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\Delta Y = 0,04$.

As Eqs. (4.8a) e (4.8b) dão a pureza de $\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$ em $X = 0,9322$ ou $93,22\%m/m$.

$$\begin{cases} X + Y = 1 \\ (1 - 0,06973) * X + Y - \Delta Y = 0,895 \end{cases} \quad (4.8a)$$

$$1 - 0,06973X - 0,04 = 0,895 \rightarrow X = \frac{0,96 - 0,895}{0,06973} \rightarrow X = 0,9322 \quad (4.8b)$$

- **Processamento TGA para CaSO₃ – Fig. 4.29**

Fração de Pureza na Amostra em CaSO₃: $W = 0,9322 * 120,17 / 129,178 = 0,8672$.

Ganho % de Massa por Oxidação a CaSO₄ (Tabela 4.3) = $13,2895 \%m/m$.

Ganho Teórico de Massa por Oxidação a CaSO₄: $0,132895 * 0,8672 = 0,1153$.

Ganho Observado de Massa por Oxidação a CaSO₄: $0,1050$.

Conversão de CaSO₃ a CaSO₄ = $0,1050 / 0,1153 \rightarrow$ *Conversão de 91,07%*.

- **Processamento TGA para CaCO₃ – Fig. 4.30**

Fração de Pureza em CaCO₃: X

Fração de Impurezas: Y

Mínima Massa Fracional no TGA a 810°C = $0,55$

Perda de Massa em Decomposição Térmica a 810°C (Tabela 4.3) = $43,9713\%$.

Perda Fracional de Massa da Impureza: $\Delta Y = 0,025$ (Fig. 4.30).

As Eqs. (4.9a) e (4.9b) dão a Pureza de CaCO₃ em $X = 0,9665$ ou $96,65\%m/m$.

$$\begin{cases} X + Y = 1 \\ (1 - 0,439713) * X + Y - \Delta Y = 0,55 \end{cases} \quad (4.9a)$$

$$1 - 0,439713X - 0,025 = 0,55 \rightarrow X = \frac{0,975 - 0,55}{0,439713} \rightarrow X = 0,9665 \quad (4.9b)$$

- **Processamento TGA para CaSO₄.2H₂O – Fig. 4.31**

Fração de Pureza em CaSO₄.2H₂O: X

Fração de Impurezas: Y

Mínima Massa Fracional no TGA a 200°C = $0,79$.

Perda de Massa em desidratação a CaSO₄ a 170°C-200°C (Tabela 4.3) = $20,9279\%$.

Perda Fracional de Massa da Impureza: $\Delta Y = 0,015$ (Fig. 4.31).

As Eqs. (4.10a) e (4.10b) dão a Pureza de CaSO₄.2H₂O em $X = 0,9318$ ou $93,18\%m/m$.

$$\begin{cases} X + Y = 1 \\ (1 - 0,209279) * X + Y - \Delta Y = 0,79 \end{cases} \quad (4.10a)$$

$$1 - 0,209279X - 0,015 = 0,79 \rightarrow X = \frac{0,985 - 0,79}{0,209279} \rightarrow X = 0,9318 \quad (4.10b)$$

4.4.3. TGA-IC Etapa 3: Relações para Teores das 8 Espécies $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ em R-FGD

Esta é uma etapa de cálculos a partir das análises realizadas nas etapas anteriores. Recapitulando, após as duas etapas passadas se têm em mãos as concentrações totais de íons Cálcio, Magnésio e Sulfato a partir de sais básicos e/ou solúveis; e o perfil termogravimétrico da amostra do sólido residual de resíduo de FGD semi-seco.

Para exemplificar-se esta etapa, utilizou-se um termograma de R-FGD semi-seco disponível no laboratório H2CIN não tratado. Este sólido foi analisado nas Etapas 1 e 2. Na etapa 1, foram obtidos, com IC os valores $\%m/m\text{Ca}^{2+} = 14,728\%m/m$, $\%m/m\text{Mg}^{2+} = 0,362\%m/m$ e $\%m/m\text{SO}_4^{2-} = 2,746\%m/m$. O perfil TGA com as variações de massa para cada faixa de temperatura está na Fig. 4.37 (RODRIGUES, 2018).

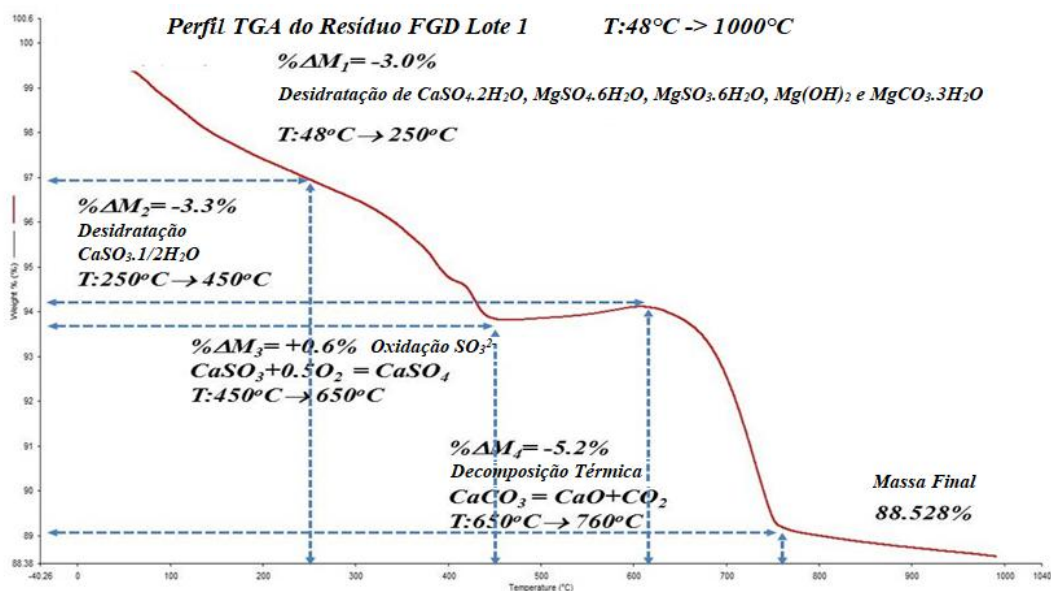


Figura 4.37. Perfil TGA do Lote 1 de R-FGD semi-seco.

Neste perfil, pode-se observar qualitativamente a presença das espécies $\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostradas no Item 4.4.2. De acordo com a faixa térmica pode-se quantificar alguns componentes, gerando informações importantes.

Doravante as relações numéricas podem ser exemplificadas. Primeiramente, serão denotadas matematicamente as hipóteses das frações mássicas dos componentes:

$$\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O} = X_1 \text{ (Fração na Amostra)}$$

$$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = X_2 \text{ (Fração na Amostra)} \quad X_2 = 0,083 \times X_1^* \quad (4.11a)$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = Y_1 \text{ (Fração na Amostra)}$$

$$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = Y_2 \text{ (Fração na Amostra)} \quad Y_2 = 0,07 \times Y_1^* \quad (4.11b)$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = Z_1 \text{ (Fração na Amostra)}$$

$$\text{Mg(OH)}_2 = Z_2 \text{ (Fração na Amostra)}, \quad Z_2 = 0,05 \times Z_1^* \quad (4.11c)$$

$$\text{CaCO}_3 = W_1 \text{ (Fração na Amostra)}$$

$$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = W_2 \text{ (Fração na Amostra)}, \quad W_2 = 0,07 \times W_1^* \quad (4.11d)$$

* Admitindo 5%*m/m* MgO na Carga CaO+MgO para Leite de Cal FGD (LIU et al., 2009).

Nas Eqs. (4.11) as frações mássicas de compostos de magnésio foram deduzidas a partir de uma relação entre as concentrações de cálcio e magnésio presentes no leite de cal dentro do FGD. As transformações descritas na Fig. 4.37 foram denotadas nas Eqs. (4.12), (4.13), (4.14) e (4.15).

▪ **Desidratação [100°C - 250°C]: Variação de Massa (% ΔM_1) = - 3%**

$$X_1 * 0,209279 + W_2 * 0,390618 + Y_2 * 0,394278 + X_2 * 0,508764 = 0,03 \quad (4.12)$$

▪ **Desidratação [250°C - 450°C]: Variação de Massa (% ΔM_2) = - 3.3%**

$$X_1 * 0,06973 + Z_2 * 0,308906 + Y_2 * 0,078856 = 0,033 \quad (4.13)$$

▪ **Oxidação [450°C - 620°C]: Variação de Massa (% ΔM_3) = +0.6%**

$$X_1 * 0,123628 + X_2 * 0,075167 - Z_1 * 0,243149 - W_2 * 0,318080 = 0,006 \quad (4.14)$$

▪ **Decomposição [650°C - 760°C]: Variação de Massa (% ΔM_4) = - 5.2%**

$$W_1 * 0,439713 = 0,052 \quad (4.15)$$

As hipóteses assumidas acima e os perfis TGA são incapazes de determinar com eficiência os teores X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 , W_1 , W_2 , visto que as hipóteses (4.11), e as Eqs. (4.12) a (4.15) deveriam ter maior grau de consistência. A razão é a grande incerteza a respeito das restrições de desidratação, visto que provavelmente há outras espécies passíveis de desidratação que não foram utilizadas para determinação, como óxidos de titânio e ferro, além de aluminatos e aluminossilicatos e a própria alumina e sua forma hidratada, entre outros.

Pode-se provar que há pouca confiabilidade nas Eqs. (4.11) a (4.13) pela resolução do sistema de oito equações para X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 , W_1 e W_2 . Serão obtidos valores pouco plausíveis como teor (X_1) de $\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$ de 42,76%/m/m e alguns valores razoáveis como: $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = X_2 = 0.083 * X_1 = 0.03549$ (3.549%/m/m $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = Y_1 = 0.03673$ (3.673%/m/m $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = Y_2 = 0.07 * Y_1 = 0.002571$ (0.2571%/m/m $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $\text{Ca}(\text{OH})_2 = Z_1 = 0.1929$ (19.29%/m/m $\text{Ca}(\text{OH})_2$), $\text{Mg}(\text{OH})_2 = Z_2 = 0.05 * Z_1 = 0.0096$ (0.96%/m/m $\text{Mg}(\text{OH})_2$), $\text{CaCO}_3 = W_1 = 0.1183$ (11.83%/m/m CaCO_3), $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = W_2 = 0.0083$ (0.83%/m/m $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Deste modo, algumas equações serão mantidas e outras substituídas. Apenas as equações mais razoáveis serão mantidas, como a Eq. (4.15) que aborda a decomposição de CaCO_3 a altas temperaturas, pois nesta faixa muito provavelmente há apenas este processo ativo. Outra restrição importante será a da Eq. (4.14) que é a de oxidação de sulfitos de cálcio a sulfatos juntamente com a decomposição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pois estas transformações são de espécies com teores significativos em sólidos FGD semi-seco. Entretanto, a Eq. (4.14) será modificada e nela serão removidas as transformações referentes às espécies de magnésio que provavelmente ocorrem em temperaturas mais baixas (Tabela 4.3). Logo, as equações resultantes são as Eqs. (4.16) e (4.17):

$$X_1 * 0,123628 - Z_1 * 0,243149 = 0,006 \quad (4.16)$$

$$W_1 * 0,439713 = 0,052 \quad (4.17)$$

Sendo $W_1 = 0,052/0,439713 = 0,1183$ ou **11,83%/m/m CaCO_3** , valor coerente para R-FGD. Para estimar teores das outras três espécies majoritárias de Ca^{2+} , de um total de quatro espécies majoritárias utiliza-se a Eq. (4.16) e restam-se três incógnitas:

$\text{CaSO}_3 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O} = X_1$,	$MM = 129,178 \text{ g/mol}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = Y_1$,	$MM = 172,172 \text{ g/mol}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2 = Z_1$,	$MM = 74,093 \text{ g/mol}$
$\text{CaCO}_3 = W_1 = 0,1183$, 11.83%w/w CaCO_3	$MM = 100,0869 \text{ g/mol}$

Calcular X_I , Y_I e Z_I é inviável deste modo. Para obter sucesso, foram anexados outros fatores à Eq. (4.16). Como dito anteriormente, este método utiliza dados gerados no TGA e no IC para estipular os teores dos componentes nos sólidos. Então foram adicionados os valores obtidos na Etapa 1 que indicam $\%m/m Ca^{2+} = 14,728\%m/m$, $\%m/mMg^{2+} = 0,362\%m/m$ e $\%m/mSO_4^{2+} = 2,746\%m/m$. Utilizando a Razão Molar (RM) de Ca^{2+}/Mg^{2+} para inferir sobre as concentrações das espécies. Com estes valores, pode-se chegar aos seguintes teores:

$$RM = (14.728/40.078)/0.362/24.305 = 24.6732$$

$$Y_I = ((2.746/96.0626)/(1+1/24.6732)) = 0.0473 \rightarrow \mathbf{4.73\%m/m CaSO_4 \cdot 2H_2O};$$

$$\%Ca^{2+} \text{ em } CaSO_4 \cdot 2H_2O = (40.078/172.172)*4.73 = \mathbf{1.1010\%m/m};$$

$$\%Ca^{2+} \text{ em } CaCO_3 = (40.078/100.0869)*11.83 = \mathbf{4.7371\%m/m};$$

$$\%Ca^{2+} \text{ em } Ca(OH)_2 + CaSO_3 \cdot (1/2)H_2O = 14.728\% - 4.7371\% - 1.1456\% = \mathbf{8.8899\%m/m}$$

Com o teor de Ca^{2+} total, em porcentagem mássica de Ca^{2+} total, referente às espécies $Ca(OH)_2$ e $CaSO_3 \cdot (1/2)H_2O$ pode-se propor uma nova Eq. (4.18) que resolve o problema com a Eq. (4.16) resultando em valores de X_I e Z_I .

$$X_I * 0,123628 - Z_I * 0,243149 = 0,006 \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{X_I}{129,178} + \frac{Z_I}{74,093} \right) * 40,078 = 0,08899 \quad (4.18)$$

$$X_I = 0,17393, Z_I = 0,06376 \rightarrow \mathbf{17.29\%m/m CaSO_3 \cdot (1/2)H_2O, 6.323\%m/m Ca(OH)_2}$$

Os teores das espécies Mg^{2+} foram estimados a partir da razão molar Ca^{2+}/Mg^{2+} (RM) obtida da Etapa 1 da metodologia TGA-IC. Descrita na Eq. (4.19):

$$RM = (14,728 / 40,078) / (0,362 / 24,305) = 24,6732 \quad (4.19)$$

$$MgSO_3 \cdot 6H_2O: X_2 = ((X_I/129,178)/RM)*212,4599 = 0,011525$$

$$\mathbf{1,1525\%m/m MgSO_3 \cdot 6H_2O}$$

$$MgSO_4 \cdot 6H_2O: Y_2 = ((Y_I/172,172)/RM)*228,4593 = 0,002544$$

$$\mathbf{0,2544\%m/m MgSO_4 \cdot 6H_2O}$$

$$Mg(OH)_2: Z_2 = ((Z_I/74,093)/RM)*58,3197 = 0,002017$$

$$\mathbf{0,2017\%m/m Mg(OH)_2}$$

$$MgCO_3 \cdot 3H_2O: W_2 = ((W_I/100,0869)/RM)*138,3597 = 0,0066282$$

0,6628%*m/m* MgCO₃.3H₂O

Por fim, o teor de sulfitos da amostra é obtido com a Eq. (4.20) na forma de percentual mássico de sulfito no R-FGD (%*m/m*SO₃²⁻):

$$\%m / mSO_3^{2-} = 100 * \left(\frac{X_1}{129,178} + \frac{X_2}{212,4599} \right) * 80,0632 = 10,72\%m / m \quad (4.20)$$

Na Tabela 4.5 estão determinados os valores dos teores das espécies majoritárias do R-FGD semi-seco virgem do Lote 1, sem tratamento na PPF-FGD.

Tabela 4.5. Teores determinados pela metodologia TGA-IC de espécies principais do R-FGD semi-seco virgem do Lote 1.

<i>Espécie</i>	<i>Fração Mássica</i>	<i>%m/m</i>	<i>MM</i>	<i>Via</i>
$CaSO_3 \cdot (1/2)H_2O$	$X_1=0.1729$	17.29%m/m	129.178	TGA+IC
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Y_1=0.0473$	4.73%m/m	172.172	IC
$Ca(OH)_2$	$Z_1=0.06323$	6.323%m/m	74.093	TGA+IC
$CaCO_3$	$W_1=0.1183$	11.83%m/m	100.0869	TGA
$MgSO_3 \cdot 6H_2O$	$X_2=0.011525$	1.1525%m/m	212.4599	RM Ca:Mg via IC
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$Y_2=0.002647$	0.2544%m/m	228.4593	RM Ca:Mg via IC
$Mg(OH)_2$	$Z_2=0.002017$	0.2017%m/m	58.3197	RM Ca:Mg via IC
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	$W_2=0.0066282$	0.6628%m/m	138.3597	RM Ca:Mg via IC
SO_3^{2-}	0.1072	10.72%m/m	80.0632	TGA+IC
<i>Insolúveis Totais</i>	0.5005	50.05%m/m	---	<i>Resíduo Lixívia HCl</i>
TOTAL Ca^{2+}/Mg^{2+}	0.4281	42.44%m/m	---	---
<i>Silicatos, Aluminossilicatos, etc.</i>	0.5719	57.56%m/m	---	---

4.5. Planejamento Experimental em Oxidação de Sulfitos de R-FGD

4.5.1. Conceito Básico

O estudo cinético de oxidação de sulfitos via experimentos na PPF-FGD foi realizado por intermédio de um planejamento experimental. Tal planejamento foi concebido para esclarecer a resposta da conversão de sulfitos a partir de variações em determinadas variáveis de operação.

O planejamento experimental adotado baseia-se no uso do Método de Superfícies de Resposta, que pode ser definido como uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas para modelagem e análise de problemas em que uma resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis ou fatores (MONTGOMERY, 2005; MYERS et al., 2009).

Para este trabalho, escolheu-se um planejamento rotativo fatorial de dois níveis (*Two-Level Factorial Design*) com dois fatores independentes gerando-se 2^2 pontos. Sobre estes pontos, adicionam-se mais quatro pontos nos eixos e um ponto central totalizando Número de Experimentos $N_E = 9$. Este projeto experimental é chamado de Compósito Central Esférico/Rotativo (CCD) ou Quadrado-Cruz Rotativo. Por fim, duas réplicas foram adicionadas ao ponto central da malha experimental. O ponto central é uma corrida experimental independente e, portanto, não é considerado como nível adicional (MYERS et al., 2009).

Os dois Fatores Independentes ($NF=2$) do Planejamento Experimental foram denominados aqui de Coordenadas do Teste. Estes são variáveis de operação da PPF-FGD facilmente fixados e/ou controlados com precisão. Foram escolhidas as seguintes:

TAIR: Temperatura de Saída (°C) do Ar do Aquecedor;

TOS: *Time on Stream* (min) – Tempo total do teste após carregamento de R-FGD no FBR-DI a 25°C e liberação do sistema de aquecimento de ar comprimido.

Além destes Fatores Independentes, outras variáveis de processo da PPF-FGD-5 são parâmetros do planejamento experimental e, portanto, precisam ser fixados em todos os testes realizados, tais como:

❖ Vazão de Ar Comprimido (NL/h): 10000 NL/h

❖ Pressão do Ar após o Regulador de Pressão (bar abs):	2 bar _{abs} (200 kPa)
❖ Massa de R-FGD Cru Carregado no FBR-DI:	≈2 kg
❖ Temperatura inicial do ar (fator climático):	≈25°C
❖ Pressão atmosférica (fator climático):	≈1 bar abs
❖ Umidade absoluta do ar (fator climático):	≈6% mol
❖ Pressão parcial de O ₂ no ar alimentado (fator climático):	≈0.21 bar abs
❖ <i>Setpoint</i> da Temperatura Limite de Resistências:	850°C

4.5.2. Nomenclatura de Identificação dos Testes e Amostras para Análise

Strings foram criadas para codificação dos testes e amostras dos testes, nelas contém informações úteis e inequívocas a respeito destes acima citados. A *String* de identificação dos testes na PPF-FGD-5 está descrita na Eq. (4.21).

$$TnnRkDddmmaaTOSpppTAIRqqqKGrKPAAttMNLPHssTRxxx \quad (4.21)$$

Onde:

<i>nn</i>	Número do Ponto no Planejamento Referente ao Teste (ex. 01)
<i>k</i>	Número da Réplica do Ponto no Planejamento Referente ao Teste (ex. 1)
<i>ddmmaa</i>	dia-mês-ano (ex. 130318)
<i>ppp</i>	<i>TOS</i> em minutos (ex. 360)
<i>qqq</i>	<i>TAIR</i> em °C (ex. 700)
<i>r</i>	kg de R-FGD carregados no FBR (ex. 2)
<i>ttt</i>	Pressão absoluta do ar em kPa (ex. 200) (1 bar = 100 kPa)
<i>ss</i>	Vazão de ar em 10 ³ NL/h (ex. 10)
<i>xxx</i>	<i>Setpoint</i> de Temperatura de Resistências (°C) (ex. 850)

Cada amostra (≈100g) retirada do material gerado nos testes foi identificada por outra *String* única que contém a *String* do teste e o Número da Amostra. A *String* de identificação das amostras na PPF-FGD-5 está descrita na Eq. (4.22).

$$TnnRkDddmmaaTOSpppTAIRqqqKGrKPAAttMNLPHssTRxxx - Ayy \quad (4.22)$$

Onde:

<i>nn</i>	Número do Ponto no Planejamento Referente ao Teste (ex. 01)
<i>k</i>	Número da Réplica do Ponto no Planejamento Referente ao Teste (ex. 1)
<i>ddmmaa</i>	dia-mês-ano (ex. 130318)
<i>ppp</i>	<i>TOS</i> em minutos (ex. 360)

<i>qqq</i>	<i>TAIR</i> em °C (ex. 700)
<i>r</i>	kg de R-FGD carregados no FBR (ex. 2)
<i>ttt</i>	Pressão absoluta do ar em kPa (ex. 200) (1 bar = 100 kPa)
<i>ss</i>	Vazão de ar em 10 ³ NL/h (ex. 10)
<i>xxx</i>	<i>Setpoint</i> de Temperatura de Resistências (°C) (ex. 850)
<i>yy</i>	Número da amostra do teste (ex. 02)

4.5.3. Codificação de Coordenadas de Testes

Os dois fatores independentes, *TOS* e *TAIR*, são as duas coordenadas de teste do planejamento experimental. Estas foram codificadas para adimensionalização e inserção em faixas estreitas como $[-\sqrt{2}, +\sqrt{2}]$, de acordo com Eq. (4.23) onde TOS_{MIN} , TOS_{MAX} , $TAIR_{MIN}$ e $TAIR_{MAX}$ são os limites dos pontos fatoriais, ou pseudo-limites para definição das faixas das coordenadas. Na Eq. (4.24) os pseudo-limites são escolhidos. A partir daí, realizou-se a estimação dos valores das coordenadas no ponto central da superfície de resposta (TOS_C e $TAIR_C$), este procedimento está descrito nas Eqs. (4.23) e (4.24). A partir destes, foram calculados os reais limites da superfície de resposta, os limites axiais (TOS_{INF} , TOS_{SUP} , $TAIR_{INF}$ e $TAIR_{SUP}$) utilizando um raio de rotação dos pontos axiais de $\sqrt{2}$, ou seja, $\sqrt{2}$ como valor máximo ou $-\sqrt{2}$ como valor mínimo da adimensionalização, Eqs. (4.25) e (4.26). Os pontos centrais ajudam a verificar a variabilidade inerente dos experimentos e também a presença de curvatura na superfície de resposta (MONTGOMERY, 2005).

$$[\underline{X}] = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{bmatrix} \left\{ \begin{array}{l} X_1 \equiv \frac{2 * (TOS - TOS_C)}{TOS_{MAX} - TOS_{MIN}} \quad , \quad TOS_C = \frac{TOS_{MAX} + TOS_{MIN}}{2} \\ X_2 \equiv \frac{2 * (TAIR - TAIR_C)}{TAIR_{MAX} - TAIR_{MIN}} \quad , \quad TAIR_C = \frac{TAIR_{MAX} + TAIR_{MIN}}{2} \end{array} \right. \quad (4.23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} TOS_{MIN} = 200 \text{ min} \quad , \quad TOS_{MAX} = 300 \text{ min} \quad \Rightarrow \quad TOS_C = 250 \text{ min} \\ TAIR_{MIN} = 630^\circ \text{ C} \quad , \quad TAIR_{MAX} = 730^\circ \text{ C} \quad \Rightarrow \quad TAIR_C = 680^\circ \text{ C} \end{array} \right. \quad (4.24)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 \in [-\sqrt{2}, +\sqrt{2}] \Rightarrow \begin{cases} -\sqrt{2} = \frac{2*(TOS_{INF} - TOS_C)}{TOS_{MAX} - TOS_{MIN}} \Rightarrow TOS_{INF} = TOS_C - \left(\frac{TOS_{MAX} - TOS_{MIN}}{\sqrt{2}} \right) \\ +\sqrt{2} = \frac{2*(TOS_{SUP} - TOS_C)}{TOS_{MAX} - TOS_{MIN}} \Rightarrow TOS_{SUP} = TOS_C + \left(\frac{TOS_{MAX} - TOS_{MIN}}{\sqrt{2}} \right) \end{cases} \\ X_2 \in [-\sqrt{2}, +\sqrt{2}] \Rightarrow \begin{cases} -\sqrt{2} = \frac{2*(TAIR_{INF} - TAIR_C)}{TAIR_{MAX} - TAIR_{MIN}} \Rightarrow TAIR_{INF} = TAIR_C - \left(\frac{TAIR_{MAX} - TAIR_{MIN}}{\sqrt{2}} \right) \\ +\sqrt{2} = \frac{2*(TAIR_{SUP} - TAIR_C)}{TAIR_{MAX} - TAIR_{MIN}} \Rightarrow TAIR_{SUP} = TAIR_C + \left(\frac{TAIR_{MAX} - TAIR_{MIN}}{\sqrt{2}} \right) \end{cases} \end{array} \right. \quad (4.25)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} TOS_{MIN} = 200 \text{ min} , TOS_{MAX} = 300 \text{ min} \Rightarrow TOS_C = 250 \text{ min} \Rightarrow \begin{cases} TOS_{INF} = 179 \text{ min} \\ TOS_{SUP} = 321 \text{ min} \end{cases} \\ TAIR_{MIN} = 630^\circ C , TAIR_{MAX} = 730^\circ C \Rightarrow TAIR_C = 680^\circ C \Rightarrow \begin{cases} TAIR_{INF} = 609^\circ C \\ TAIR_{SUP} = 751^\circ C \end{cases} \end{array} \right. \quad (4.26)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} TOS = TOS_C + X_1 \left(\frac{TOS_{MAX} - TOS_{MIN}}{2} \right) \\ TAIR = TAIR_C + X_2 \left(\frac{TAIR_{MAX} - TAIR_{MIN}}{2} \right) \end{array} \right. \quad (4.27)$$

4.5.4. Planejamento Experimental Compósito Central (Quadrado-Cruz)

Como mencionado na Sec. 4.5.1, a malha experimental compósito central rotativo, Fig. 4.38, foi definida como a malha do planejamento deste trabalho. Com as coordenadas codificadas (X_1 , X_2) na Eq. (4.27) elaborou-se um planejamento com 9 experimentos e 2 repetições no ponto central, somando um total de 11 corridas. A Tabela 4.6 contém os valores das coordenadas codificadas e reais.

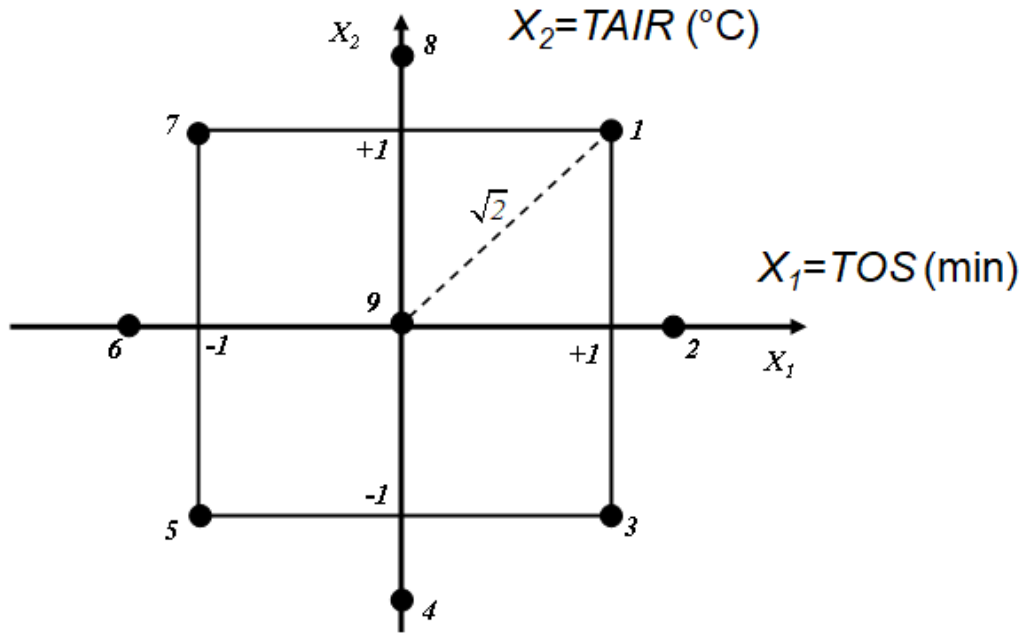


Figura 4.38. Planejamento experimental compósito-central [coordenadas codificadas].

Tabela 4.6. Pontos e coordenadas codificadas e não-codificadas do planejamento de experimentos em conversão de sulfitos de R-FGD.

Ponto	Réplica	X1	X2	TOS (min)	TAIR (°C)	Limites	Centrais
1	1	1	1	300	730	$TOS_{MIN}=200min$ $TOS_{MAX}=300min$	$TOS_C=250min$ $TAIR_C=680°C$
2	1	$+\sqrt{2}$	0	321	680	$TAIR_{MIN}=630°C$ $TAIR_{MAX}=730°C$	
3	1	1	-1	300	630	$TOS_{INF}=179min$ $TOS_{SUP}=321min$	
4	1	0	$-\sqrt{2}$	250	609	$TAIR_{INF}=609°C$ $TAIR_{SUP}=751°C$	
5	1	-1	-1	200	630		
6	1	$-\sqrt{2}$	0	179	680		
7	1	-1	1	200	730		
8	1	0	$\sqrt{2}$	250	751		
9	1	0	0	250	680		
9	2	0	0	250	680		
9	3	0	0	250	680		

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados de Conversão de Sulfitos dos Testes do Planejamento Experimental

Cada ponto do planejamento gerou uma amostra de sólido R-FGD, com uma String própria, cuja caracterização foi realizada pela metodologia TGA-IC (Triplicata para Etapa 1 e duplicata em Etapa 2). E por esta metodologia, determinou-se o teor de $\%m/mSO_3^{2-}$ em cada amostra dos pontos experimentais, e conseqüentemente a conversão total de sulfitos nestes pontos em relação ao sólido cru R-FGD.

Na Tabela 5.1 estão demonstrados os valores de conversão obtidos via TGA-IC dos sólidos das corridas realizadas a partir dos pontos do planejamento Experimental. A Tabela 5.2 denota os teores dos principais componentes das amostras das corridas dos pontos do planejamento experimental que foram caracterizados pela metodologia TGA-IC.

Analisando inicialmente os resultados obtidos, observam-se alguns pontos interessantes. Primeiramente, o ponto de maior conversão foi o de máximo tempo de corrida (*Time on Stream*) e média temperatura (*TAIR*): 321 minutos e 680°C. E o ponto de menor conversão foi o de médio tempo e mínima temperatura: 250 minutos e 609°C. Portanto, inicialmente foram verificados que os dois fatores tem influências positivas na resposta (conversão) da amostra, o que corrobora o esperado de uma reação química de oxidação, quanto maior a temperatura e o tempo maior a conversão.

Os perfis termogravimétricos e os cromatogramas de íons dos pontos do planejamento experimental estão expostos nos Apêndices A e B ao fim deste trabalho respectivamente.

Vale ressaltar que os cálculos exaustivos da metodologia TGA-IC de todos os pontos experimentais do planejamento experimental foram omitidos deste trabalho. Os resultados da Tabela 5.2 foram obtidos seguindo à risca os cálculos feitos na seção 4.4.3.

A termogravimetria derivada (DTG) foi a principal forma de determinação da faixa de temperatura do início e fim das transformações térmicas dos R-FGD tratados. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) atuou como indicativo da presença de picos exotérmicos de oxidação nos perfis termogravimétricos na faixa de 450-600°C. Os

valores das concentrações em ppm dos íons analisados na Etapa 1 da TGA-IC estão no Apêndice B juntamente ao seu devido cromatograma.

Tabela 5.1. Conversão das Corridas dos Pontos do Planejamento Experimental.

<i>Ponto</i>	<i>Réplica</i>	X_1	X_2	<i>TOS (min)</i>	<i>TAIR (°C)</i>	<i>Conversão (%)</i>
1	1	1	1	300	730	29,4
2	1	$+\sqrt{2}$	0	321	680	37,7
3	1	1	-1	300	630	16,5
4	1	0	$-\sqrt{2}$	250	609	6,8
5	1	-1	-1	200	630	15,7
6	1	$-\sqrt{2}$	0	179	680	14,7
7	1	-1	1	200	730	27,1
8	1	0	$+\sqrt{2}$	250	751	25,7
9	1	0	0	250	680	12,78
9	2	0	0	250	680	17,2
9	3	0	0	250	680	12,7

Tabela 5.2. Teores mássicos das espécies de interesse: amostras de geradas em corridas pelo planejamento experimental.

Amostra	<i>Teores %m/m</i>									
	CaSO ₃ ·(1/2)H ₂ O	MgSO ₃ ·6H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	MgSO ₄ ·6H ₂ O	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	CaCO ₃	MgCO ₃ ·3H ₂ O	SO ₃ ²⁻ Total	Insolúveis Totais
<i>R-FGD Virgem</i>	19,86	1,60	4,15	0,27	9,34	0,36	7,83	0,53	12,91	56,07
<i>Ponto 1</i>	14,00	1,17	10,14	0,68	9,03	0,36	10,19	0,72	9,12	53,71
<i>Ponto 2</i>	12,34	1,04	12,02	0,82	8,14	0,33	12,60	0,89	8,04	51,82
<i>Ponto 3</i>	16,39	1,65	12,56	1,02	9,06	0,44	10,80	0,92	10,78	47,16
<i>Ponto 4</i>	18,98	0,69	10,51	0,31	9,96	0,17	10,74	0,33	12,03	48,30
<i>Ponto 5</i>	16,44	1,84	10,20	0,92	8,44	0,45	8,29	0,78	10,88	52,63
<i>Ponto 6</i>	16,74	1,68	10,62	0,86	9,18	0,44	8,44	0,71	11,01	51,32
<i>Ponto 7</i>	14,79	0,64	12,27	0,43	8,73	0,18	8,76	0,32	9,41	53,88
<i>Ponto 8</i>	15,09	0,62	15,78	0,52	8,45	0,17	11,66	0,40	9,59	47,29
<i>Ponto 9.1</i>	17,68	0,81	11,79	0,43	9,43	0,21	10,74	0,41	11,26	48,49
<i>Ponto 9.2</i>	16,84	0,67	14,67	0,47	9,66	0,19	9,63	0,32	10,69	47,54
<i>Ponto 9.3</i>	17,76	0,71	13,66	0,44	9,40	0,18	11,54	0,39	11,27	45,93

5.2. Tratamento Estatístico

5.2.1. Determinação do Modelo de Superfície de Resposta para Conversão de SO₃

A conversão foi designada como a resposta do planejamento de experimentos dentro do tratamento estatístico. E este foi realizado no *software* denominado *Design Expert 10*TM. A equação que representa a superfície de resposta do planejamento foi obtida com análises de variâncias (ANOVA) como meio de determinação da equação escolhida. O procedimento de teste de análises de variância se baseia na decomposição da variabilidade total na variável resposta Y (MYERS et al., 2009).

Considerando o número de fatores independentes ($NF=2$) restringe-se a quantidade possível de equações para esta superfície com base no princípio dos graus de liberdade (MONTGOMERY, 2005). O *software Design Expert 10* delimita automaticamente os modelos matemáticos possíveis com base no planejamento experimental montado previamente. O mesmo gera uma lista com os modelos matemáticos que mais se adequam ao conjunto de pontos e respostas e cabe ao operador definir qual e como será a equação da superfície de resposta do planejamento.

A Tabela 5.3 apresenta os modelos matemáticos que podem expressar os dados obtidos nas corridas retirados do *Software*. Nesta tabela estão descritos a fonte do modelo e seu nome, o p-valor sequencial, o p-valor da falta de ajuste, o R² ajustado e o R² predito. O operador do *Software* tem a incumbência de avaliar estes valores e definir então a partir de análise crítica e estatística a equação que melhor representa a superfície.

Tabela 5.3. Modelos Matemáticos capazes de representar a superfície de resposta.

<i>Fonte</i>	<i>p-valor Sequencial</i>	<i>p-valor da Falta de Ajuste</i>	<i>R² Ajustado</i>	<i>R² Predito</i>
<i>Linear</i>	0,0300	0,1107	0,4796	0,1760
<i>2FI</i>	0,9181	0,0933	0,4062	-0,1725
<i>Quadrático</i>	0,0768	0,1565	0,7022	0,0186
<i>Cúbico</i>	0,0431	0,6436	0,9390	0,8153

Uma forma de avaliar um teste de hipóteses é relatar que a hipótese nula foi ou não rejeitada em um valor alfa ou nível de significância especificado. Formalmente,

define-se o p-valor como o menor nível de significância que levaria à rejeição da hipótese nula H_0 . Costuma-se chamar a estatística de teste (e os dados) de significativa quando a hipótese nula é rejeitada; portanto, pode-se definir o p-valor como o menor nível em que os dados são significativos (MONTGOMERY, 2005).

Definindo o nível de confiança estatístico em 95%, ou seja, um teste realizado dentro da faixa da superfície de resposta tem probabilidade de apenas 5% de não ser representado pela equação escolhida, então se deve adotar um modelo onde seu p-valor seja menor que 0,05. Voltando à Tabela 5.3 verificam-se que apenas os modelos padrão linear e cúbico têm p-valores menores que 0,05 e, portanto, são significativos estatisticamente. A conclusão contrária deve ser adotada para o p-valor da falta de ajuste, isto é, sempre se deve buscar um modelo onde o que não é ajustado seja não significativo estatisticamente e, portanto, tenha valores maiores que 0,05. Todos os modelos apresentaram falta de ajuste não significativo estatisticamente.

Se o valor de R^2 pode ser descrito como a relação da variabilidade dos dados explicada pelo modelo ANOVA e os valores reais, pode-se concluir que quanto maior ou mais próximo de 1, melhor será a eficácia do modelo. Além do R^2 simples, há também o R^2 ajustado e R^2 predito. Todos eles partem do princípio da proporção da variabilidade, porém, com premissas diferentes. O R^2 ajustado é uma variação do R^2 que reflete o número de fatores no modelo, ele pode ser utilizado para avaliar o impacto da retirada ou implementação de termos dentro do modelo. Já o R^2 predito atesta para a possibilidade de o modelo prever as respostas para novas observações (MONTGOMERY, 2005; MYERS et al., 2009). Os três fatores devem ter pouca discrepância entre si. Valores muito discrepantes em algum ou alguns destes fatores podem indicar má otimização do modelo estatístico. Na Tabela 5.4 estão expostos os fatores R^2 , desvio padrão e o *PRESS* (*Prediction Error Sum of Squares*) para cada modelo matemático. O *PRESS* parte do mesmo princípio do R^2 predito, entretanto, valores menores geram menores erros na predição de novos experimentos.

Tabela 5.4. Valores Estatísticos dos Modelos Matemáticos.

<i>Fonte</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>R²</i>	<i>R² Ajustado</i>	<i>R² Predito</i>	<i>PRESS</i>
<i>Linear</i>	6,57	0,5837	0,4796	0,1760	684,03
<i>2FI</i>	7,02	0,5843	0,4062	-0,1725	973,35
<i>Quadrático</i>	4,97	0,8511	0,7022	0,0186	814,71
<i>Cúbico</i>	2,25	0,9817	0,9390	0,8153	153,31

Analisando-se os valores das Tabelas 5.3 e 5.4 tem-se inevitavelmente que o modelo cúbico representa de forma mais satisfatória os dados experimentais obtidos. Este modelo apresenta baixo desvio padrão, altos valores de R^2 , R^2 predito e ajustado e menor valor de *PRESS* nas estatísticas, além de ter significância estatística no modelo e ter falta de ajuste (*Lack of Fit*) não significativo. Daqui em diante, será adotado o modelo cúbico para os devidos ajustes.

5.2.2. Refinamento do Modelo da Superfície de Resposta para Conversão de SO_3

Seguindo-se adiante com o modelo escolhido, com auxílio do *software Design Expert 10* ajustou-se o mesmo para melhor representatividade da superfície de resposta dos dados obtidos. Visualiza-se nas Tabelas 5.5 e 5.6 o modelo cúbico padrão exposto pelo *software* e, portanto, não há nenhum refinamento neste modelo. Percebe-se nesta tabela que alguns termos não têm valor algum como A^3 e B^3 , devido à falta de graus de liberdade no nosso planejamento para o cálculo estatístico. Além disto, outros termos não tem significância estatística como, por exemplo, A^2B , AB e B^2 . Estes devem ser testados e retirados para avaliação do impacto de cada um ao modelo como um todo.

Tabela 5.5. Estatísticas do modelo cúbico via *Design Expert* sem refinamentos.

<i>Desvio padrão</i>	2,25
<i>R²</i>	0,9817
<i>R² Ajustado</i>	0,9390
<i>R² Predito</i>	0,8153
<i>PRESS</i>	153,31

Tabela 5.6. Modelo cúbico estabelecido via *Design Expert* sem refinamentos.

Fonte	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade (df)	Média Quadrática	Valor de F	Valor de p Prob > F	
Modelo	814,96	7	116,42	22,99	0,0131	Significativo
A-TOS	263,93	1	263,93	52,13	0,0055	
B-TAIR	178,28	1	178,28	35,21	0,0096	
AB	0,56	1	0,56	0,11	0,7612	
A ²	219,37	1	219,37	43,33	0,0071	
B ²	9,25	1	9,25	1,83	0,2694	
A ² B	0,62	1	0,62	0,12	0,7488	
AB ²	107,81	1	107,81	21,29	0,0191	
A ³	0,000	0				
B ³	0,000	0				
Residual	15,19	3	5,06			
Lack of Fit	1,93	1	1,93	0,29	0,6436	Não significativo
Erro Puro	13,26	2	6,63			
Total	830,15	10				

Primeiramente foram retirados os termos que não impactam o modelo, A³ e B³. A Tabela 5.7 mostra que os valores dos outros termos não são afetados pela retirada, o que é muito plausível, visto que não há valores em A³ e B³.

Tabela 5.7. Modelo cúbico reduzido – retirada de A³ e B³.

Fonte	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade (df)	Média Quadrática	Valor de F	Valor de p Prob > F		
Modelo	814,96	7	116,42	22,99	0,0131	Significativo	
A-TOS	263,93	1	263,93	52,13	0,0055		
B-TAIR	178,28	1	178,28	35,21	0,0096		
AB	0,56	1	0,56	0,11	0,7612		
A ²	219,37	1	219,37	43,33	0,0071		
B ²	9,25	1	9,25	1,83	0,2694		
A ² B	0,62	1	0,62	0,12	0,7488		
AB ²	107,81	1	107,81	21,29	0,0191		
Residual	15,19	3	5,06				
Lack of Fit	1,93	1	1,93	0,29	0,6436		Não significativo
Erro Puro	13,26	2	6,63				
Total	830,15	10					

Como mencionado anteriormente, há três termos não significativos no modelo que devem ser avaliados: A²B, B² e AB. Um modelo estatístico se baseia em hierarquia

de termos, isto é, termos mais complexos (potências mais altas) dependem de termos mais simples. Por exemplo, AB depende de A e B , o termo B^2 depende de B , o termo A^2B depende de A , B e A^2 e assim sucessivamente. Deste modo, a retirada destes deve ser realizada sempre do termo mais complexo para o mais simples obedecendo à hierarquia estatística (MONTGOMERY, 2005). Assim sendo, o próximo termo avaliado é a retirada de A^2B , Tabelas 5.8 e 5.9.

Tabela 5.8. Modelo cúbico reduzido após retirada de A^2B .

<i>Fonte</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade (df)</i>	<i>Média de Quadrática</i>	<i>Valor de F</i>	<i>Valor de p Prob > F</i>	
<i>Modelo</i>	814,34	6	135,72	34,33	0,0021	<i>Significativo</i>
<i>A-TOS</i>	263,93	1	263,93	66,76	0,0012	
<i>B-TAIR</i>	326,09	1	326,09	82,49	0,0008	
<i>AB</i>	0,56	1	0,56	0,14	0,7256	
<i>A²</i>	219,37	1	219,37	55,49	0,0017	
<i>B²</i>	9,25	1	9,25	2,34	0,2009	
<i>AB²</i>	107,81	1	107,81	27,27	0,0064	
<i>Residual</i>	15,81	4	3,95			<i>Não significativo</i>
<i>Lack of Fit</i>	2,55	2	1,28	0,19	0,8386	
<i>Erro Puro</i>	13,26	2	6,63			
<i>Total</i>	830,15	10				

Tabela 5.9. Estatísticas do modelo cúbico reduzido após retirada de A^2B

<i>Desvio padrão</i>	1,99
<i>R²</i>	0,9810
<i>R² Ajustado</i>	0,9524
<i>R² Predito</i>	0,8953
<i>PRESS</i>	86,95

A retirada deste termo causou um efeito positivo no modelo, pois reduziu o seu tamanho sem afetar a aderência aos valores observados, ou seja, o valor de p do modelo tornou-se menor e, portanto, mais significativo. A falta de ajuste (*Lack of fit*) continua não significativa. Uma diminuição mínima no R^2 foi observada, porém, verificou-se o aumento nos R^2 ajustado e predito, gerando impacto positivo no modelo estatístico. Houve também diminuição do Desvio padrão e da *PRESS* o que também é favorável para um modelo bem representativo, como explicado na seção 5.2.1.

Neste modelo obtido, tem-se um impasse devido à falta de significância de B^2 e AB e a significância de AB^2 . Não seria estatisticamente correto retirar B^2 e AB do modelo e manter AB^2 , portanto, o modelo final é o alcançado na Tabela 5.8. Mesmo sendo hierarquicamente incorreto, foi realizada a retirada dos termos com a finalidade de comprovação do erro estatístico gerado. O modelo continuou significativo e todos os seus termos também, porém, houve um aumento no Desvio Padrão e na *PRESS* além de diminuição de R^2 , R^2 ajustado e R^2 predito. Como abordado anteriormente na seção 5.2.1 estes dados são de extrema importância para relevância estatística do modelo e qualquer diminuição gera perda da aderência aos dados observados.

O modelo final da superfície de resposta para prever a conversão de sulfitos (X , %) de R-FGD a partir dos dados do planejamento experimental é descrito na Eq. (5.1) em termos de fatores codificados (X_1 , X_2) que assumem os valores determinados na adimensionalização ($+1$, -1 , 0 , $\sqrt{2}$, $-\sqrt{2}$). Já a Eq. (5.2) expressa o mesmo modelo em termos de fatores não codificados. A Tabela 5.10 mostra o desvio padrão de cada coeficiente.

Superfície de Resposta para Conversão de Sulfitos $X(\%)$ em Fatores Codificados:

$$X(\%) = 14,20 + 8,09 * A + 6,37 * B + 0,37 * A * B + 6,20 * A^2 + 1,27 * B^2 - 7,33 * AB^2 \quad (5.1)$$

Superfície de Resposta para Conversão de Sulfitos $X(\%)$ em Fatores Não Codificados $TOS(\min)$ e $TAIR(^{\circ}C)$:

$$X(\%) = 7079,01 - 28,28 * TOS - 20,53 * TOS * TAIR + 2,48 * 10^{-3} * TOS^2 + 0,015 * TAIR^2 - 5,86 * 10^{-5} * TOS * TAIR^2 \quad (5.2)$$

Nas Figs. 5.1 e 5.2 observa-se a superfície gerada pela Eq. (5.1). Estatisticamente não se deve inferir sobre o trecho da superfície fora do planejamento de experimentos. Verifica-se que há maiores conversões de sulfitos nos extremos de TOS e acima do valor médio $TAIR$ deste planejamento. A partir destas imagens pode-se inferir que valores $TAIR < 665^{\circ}C$ não são recomendadas para converter sulfitos na planta piloto, exceto para grandes valores TOS . Além disto, para altos valores $TAIR$, valores TOS maiores, geram conversões significativamente maiores.

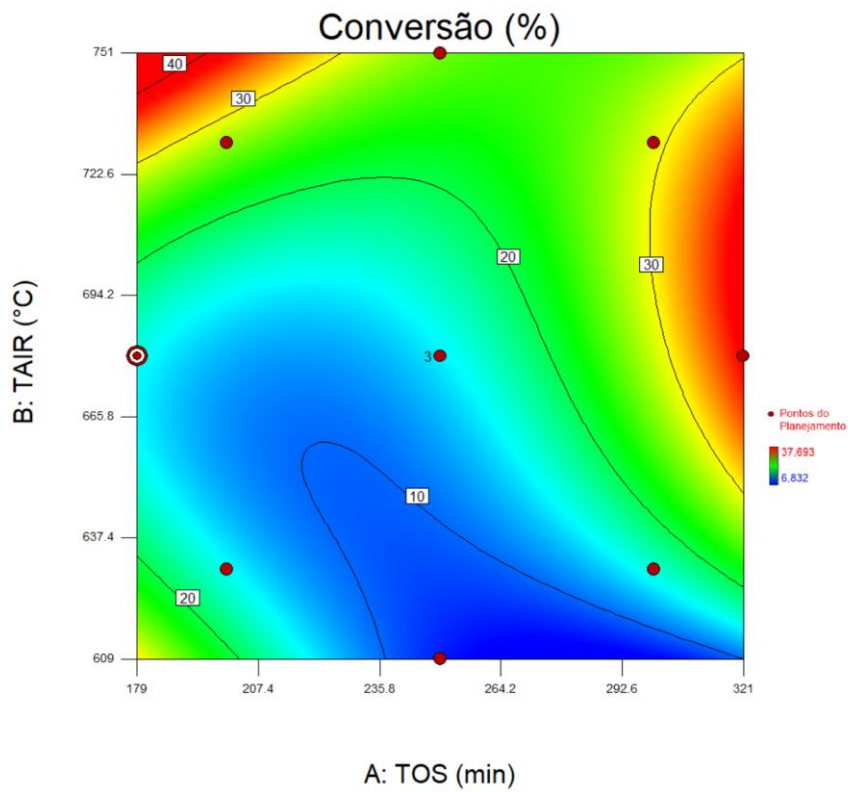


Figura 5.1. Superfície de resposta de conversão de sulfitos projetada no plano $TOS \times TAIR$ [cores representam intensidade de conversão].

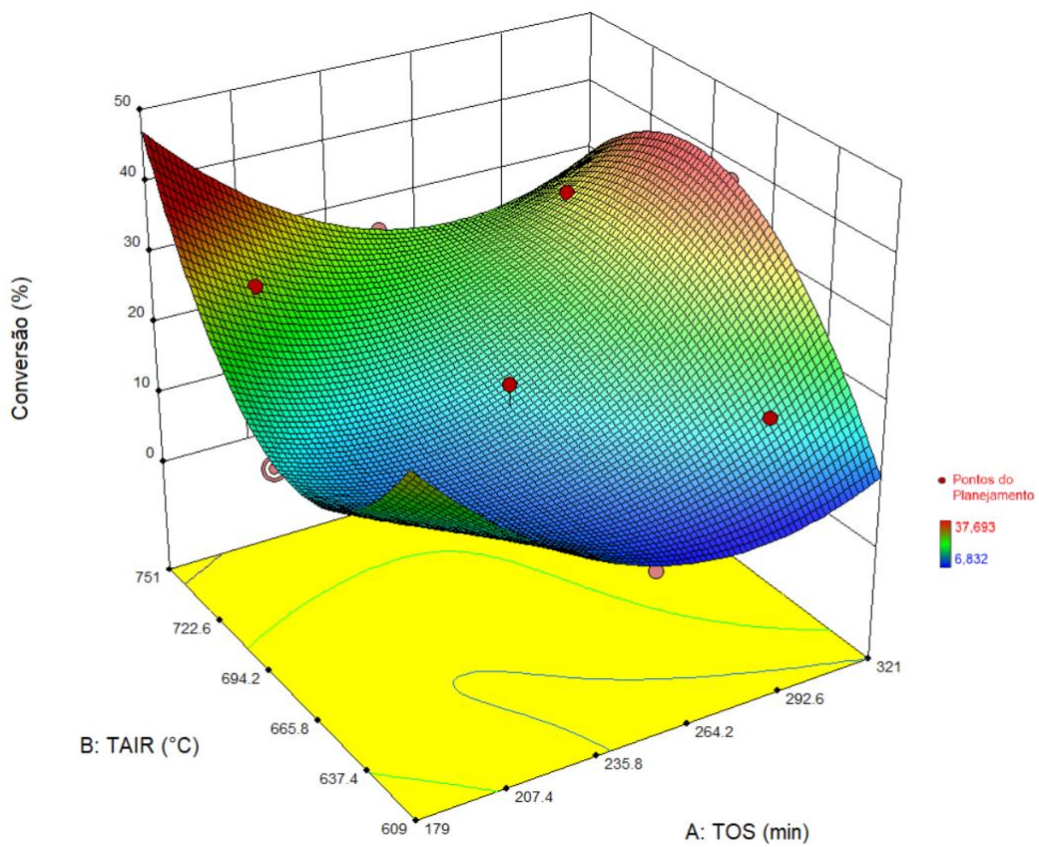


Figura 5.2. Superfície de resposta de conversão % de sulfitos sobre o plano $TOS(min) \times TAIR(^{\circ}C)$.

Tabela 5.10. Desvio padrão de cada coeficiente estimado na Eq. (5.1) codificada.

<i>Fator</i>	<i>Valor do Coeficiente</i>	<i>Erro Padrão</i>
<i>Interceptado</i>	14,20	1,15
<i>A-TOS</i>	8,09	0,99
<i>B-TAIR</i>	6,37	0,70
<i>AB</i>	0,37	0,99
<i>A²</i>	6,20	0,83
<i>B²</i>	1,27	0,83
<i>AB²</i>	-7,33	1,40

A Fig. 5.3 demonstra um gráfico com uma relação entre o valor predito pelo modelo da superfície de resposta e o valor real observado pelos dados. Há pouca discrepância entre os valores o que indica que o modelo da superfície de resposta representa adequadamente a área do planejamento estatístico corroborando obviamente os dados estatísticos de R^2 e R^2 predito.

Os dados de conversão, predita e observada, e o resíduo de cada um dos pontos estão listados na Tabela 5.11 e mostram que percentualmente o resíduo foi menor que 2% na maioria dos casos. A Fig. 5.4 ainda mostra como o ponto 9.2 é o único que apresenta grande diferença entre o valor predito e o observado, gerando grande resíduo. Mesmo com grande resíduo, o ponto ainda é aceitável para utilização neste método segundo um teste da magnitude estatística deste resíduo, vide Fig. 5.5.

Os coeficientes independentes *TOS* e *TAIR* são pouco correlacionados; isto é, o impacto de cada um na conversão final não sofre interferência do outro. Os valores no modelo já exemplificavam esta condição, sendo *AB* e *AB²* não significativos, porém necessários para a adequação aos dados experimentais. Isto fica evidenciado na Fig. 5.6 que demonstra que a interação dos dois fatores não potencializa a predição de conversão de sulfitos.

Tabela 5.11. Resíduos $X(\%)^{OBSERVADO} - X(\%)^{PREDITO}$.

<i>Ponto</i>	<i>Réplica</i>	X_1	X_2	<i>Conversão Observada (%)</i>	<i>Conversão Predita (%)</i>	<i>Resíduo (% de conversão)</i>
1	1	1	1	29,4	29,18	0,21
2	1	$\sqrt{2}$	0	37,7	38,18	-0,49
3	1	1	-1	16,5	14,91	0,77
4	1	0	$-\sqrt{2}$	6,83	7,72	-0,88
5	1	-1	-1	15,68	14,91	0,77
6	1	$-\sqrt{2}$	0	14,7	15,21	-0,49
7	1	-1	1	27,1	26,90	0,21
8	1	0	$+\sqrt{2}$	25,7	25,81	-0,09
9	1	0	0	12,7	14,20	-1,50
9	2	0	0	17,2	14,20	2,97
9	3	0	0	12,7	14,20	-1,50

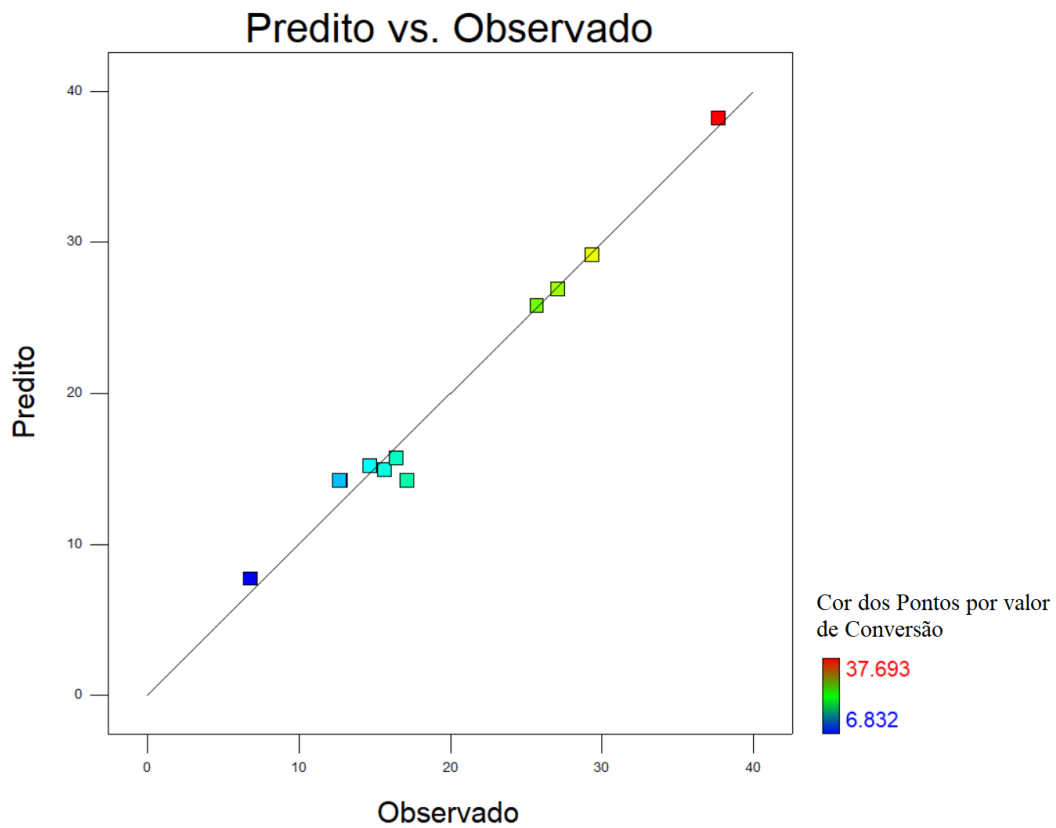


Figura 5.3. Valores preditos versus observados para superfície de resposta de conversão % de sulfitos [cores retratam a intensidade da conversão].

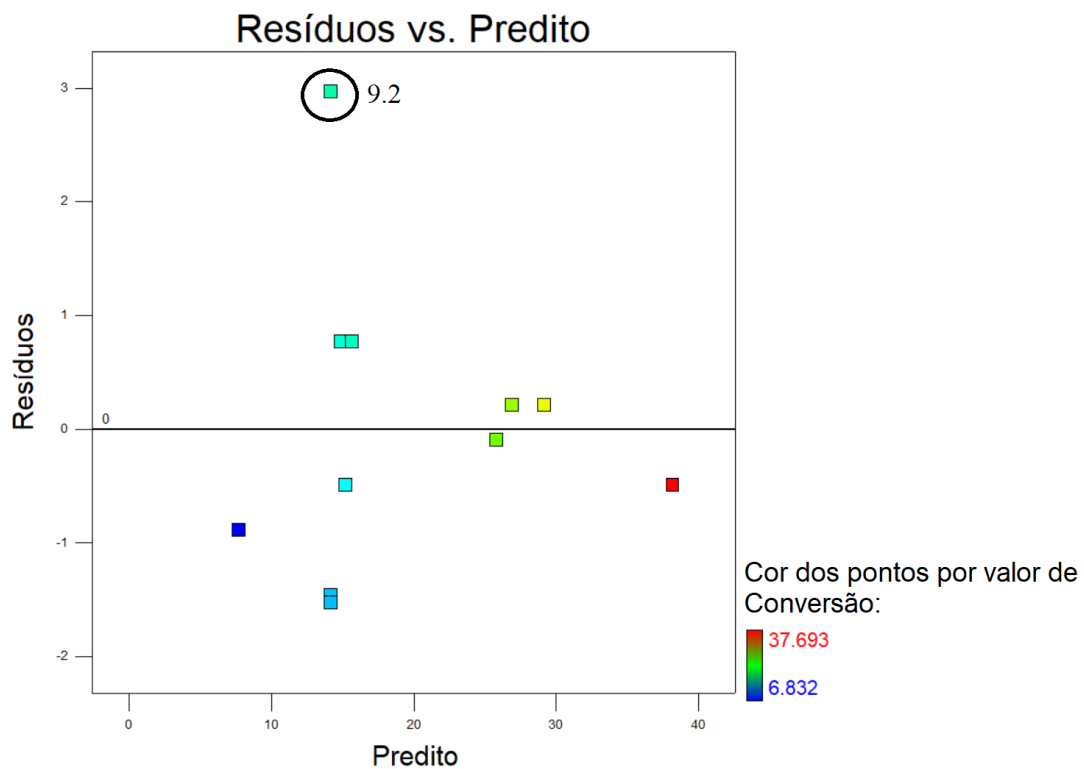


Figura 5.4. Resíduos versus valores preditos de X(%) [Ponto 9.2 do Planejamento Experimental destacado].

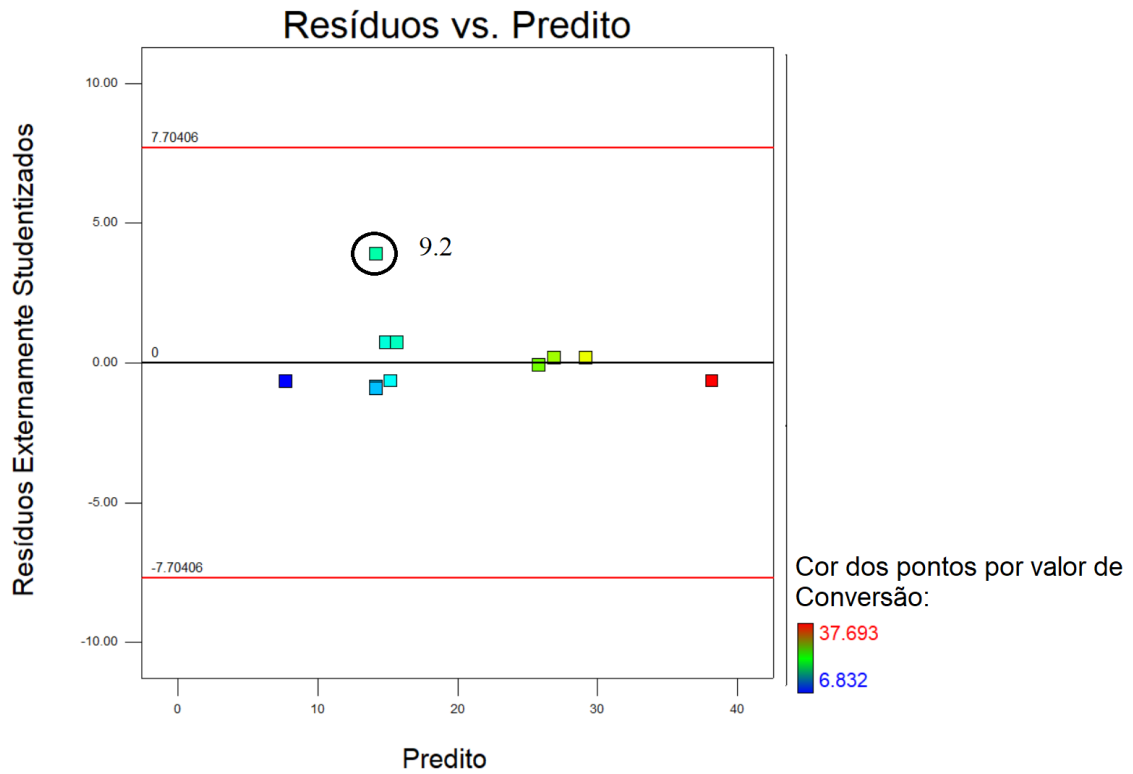


Figura 5.5. Resíduos versus valores preditos. Avaliação de outliers – Ponto 9.2 dentro do esperado da dispersão dos dados.

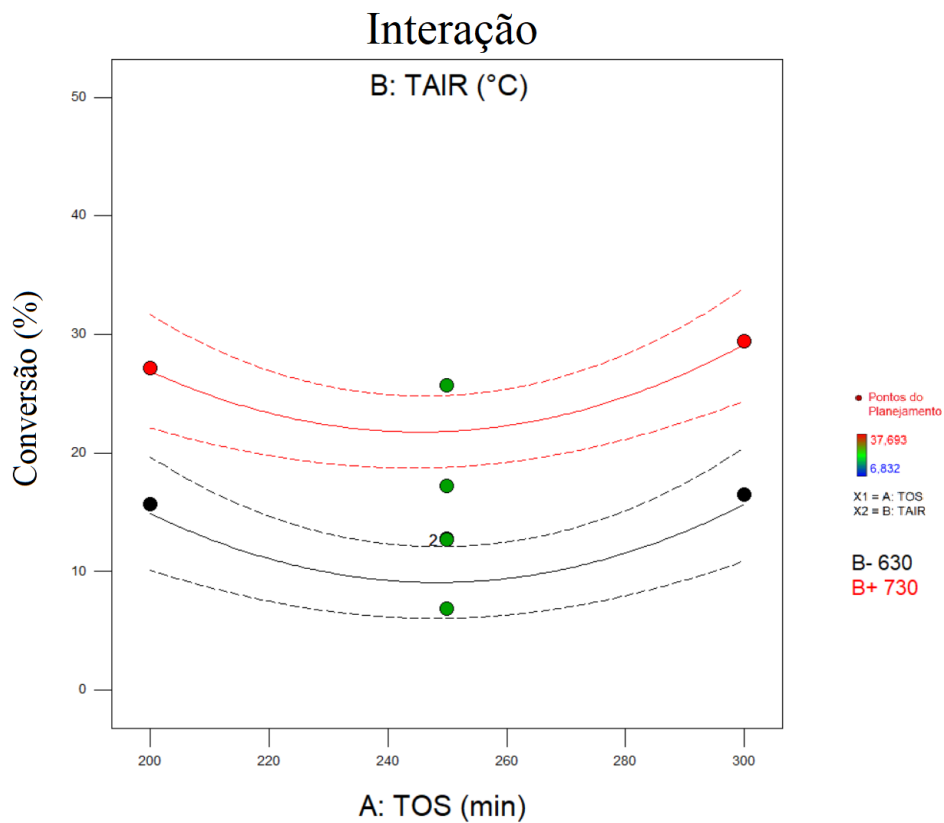


Figura 5.6. Interação: A (TOS) e B (TAIR).

5.3. Estimação de Parâmetros Cinéticos da Oxidação de Sulfitos com Ar

5.3.1. Descritores do Perfil de Temperatura na Zona de Reação (TZR) do FBR via Modelo Langevin Modificado

Nas corridas de oxidação de R-FGD realizadas pelo planejamento de experimentos, a temperatura na zona de reação (TZR) do FBR também foi observada ao longo do tempo. Esta temperatura é importante, pois define a taxa da reação de oxidação em cada instante. Note-se que $TAIR$ difere razoavelmente de TZR ($TAIR > TZR$) havendo uma diferença de pelo menos $100^{\circ}C$ entre elas.

Fórmulas para os perfis $TZR(t)$ de cada experimento são importantes para o ajuste do modelo cinético de oxidação de R-FGD, pois o material encontra-se na temperatura TZR e não a $TAIR$.

Diferentes tipos de modelos polinomiais e exponenciais foram testados para ajustar $TZR(t)$ e muitos se mostraram ineficientes na caracterização da curva de aquecimento $TZR(t)$. O modelo Equação de Langevin Modificada foi o único que apresentou boa avaliação tanto em termos de R^2 quanto em R^2 ajustado. A fórmula obtida para todos os experimentos é representada na Eq. (5.3), onde $t(min)$ é o tempo de operação em minutos e $T\hat{Z}R(^{\circ}C)$ é o estimador da temperatura na zona de reação do FBR.

$$LangevinMod \rightarrow \begin{cases} z = \frac{t(min) - xc}{s} \\ T\hat{Z}R(^{\circ}C) = y_0 + C * \left(\frac{\cosh(z)}{\sinh(z)} - \frac{1}{z} \right) \end{cases} \quad (5.3)$$

Os parâmetros y_0 , C , xc e s são obtidos por regressão não-linear da Eq. (5.3) sobre os pontos medidos $TZR(^{\circ}C)$ versus $t(min)$. Todas as 11 equações dos perfis $TZR(^{\circ}C)$ versus $t(min)$ para cada experimento na planta piloto foram obtidas via Eq. (5.3) e todas apresentaram valores superiores a 0,99 em R^2 e R^2 ajustado (Adj R^2), o que indica boa representação dos dados $TZR(^{\circ}C)$ versus $t(min)$.

As fórmulas preditoras $T\hat{Z}R(^{\circ}C)$ vs $t(min)$ podem ser utilizadas como descritores analíticos do comportamento de TZR na zona de reação do FBR ao longo do

tempo e podem ser usadas para ajuste do modelo cinético de oxidação de sulfitos cuja constante cinética deve ser calculada exatamente em $TZR(t)$ para cada instante de tempo t . A Tabela 5.12 indica os valores dos parâmetros da Eq. (5.3) para cada ponto experimental estipulado no planejamento dos experimentos de conversão de sulfitos de R-FGD. No Apêndice C apresentam-se as curvas ajustadas $\hat{TZR}(^{\circ}C)$ vs $t(min)$ de cada corrida experimental com os respectivos valores observados $TZR(^{\circ}C)$ versus $t(min)$.

Tabela 5.12. Modelo Langevin Modificado ajustado ao perfil de temperaturas na zona de reação (TZR) versus tempo [corridas do planejamento experimental].

<i>Pontos</i>	y_0	C	xc	s	R^2	R^2 Ajus.
1	243.7 ±3.6	283.4 ±8.9	121.3 ±2.3	28.59 ±2.2	0.9986	0.9924
2	202.7 ±3.6	260.9 ±5.8	74.4 ±1.6	22.9 ±1.1	0.9994	0.9992
3	200.1 ±2.9	244.2 ±1.2	83.4 ±1.5	22.8 ±1.2	0.9992	0.9990
4	226.5 ±3.3	253.1 ±5.4	73.0 ±1.2	13.1 ±0.9	0.9989	0.9986
5	206.9 ±5.1	268.8 ±9.9	57.9 ±1.5	17.2 ±1.4	0.9986	0.9981
6	187.7 ±2.9	242.8 ±7.1	74.1 ±1.4	23.9 ±1.2	0.9993	0.9990
7	233.1 ±4.1	267.3 ±7.6	76.8 ±1.5	15.0 ±1.2	0.9987	0.9981
8	198.7 ±12.5	367.7 ±21.1	56.7 ±3.7	29.6 ±2.5	0.9979	0.9974
9	217.4 ±6.1	290.8 ±10.6	65.2 ±1.5	19.5 ±1.5	0.9978	0.9973
9	243.5 ±6.1	311.3 ±10.9	72.9 ±2.0	19.3 ±1.6	0.9982	0.9976
9	228.5 ±6.1	297.7 ±11.1	75.5 ±3.2	24.4 ±2.2	0.9997	0.9997

5.3.2. Arcabouço Descritor do Perfil de Temperatura na Zona de Reação (TZR) do FBR via Valores Observados Interpolados Linearmente

Assim como as curvas $TZR(^{\circ}C)$ vs $t(min)$ observadas podem ser ajustadas via Modelo Langenvin como feito na Sec. 5.3.1, de forma análoga outras alternativas estão disponíveis para a mesma finalidade com resultados similares. Uma destas opções consiste em prever as temperaturas TZR na zona de reação do FBR meramente interpolando linearmente sobre os pontos medidos $TZR(^{\circ}C)$ vs $t(s)$. Este procedimento tem a vantagem de realmente incluir os valores observados de TZR no arcabouço de predição – o que não ocorre com o ajuste na Sec. 5.3.1, o qual não necessariamente reproduz os valores TZR observados e obriga a distribuição de $TZR(t)$ preditos a seguir o formato sigmoidal característico da Eq. (5.3) – e foi implementado também para

subsídio à estimação de parâmetros cinéticos da oxidação de sulfitos do R-FGD a sulfatos com ar quente no FBR. A Fig. 5.7 apresenta tais arcabouços $TZR(^{\circ}C)$ vs $t(s)$ gerados a partir dos pontos $TZR(^{\circ}C)$ vs $t(s)$ observados, complementados por interpolações lineares entre os pontos observados. Os respectivos pontos experimentais de cada locus $TZR(^{\circ}C)$ vs $t(s)$ na Tabela 5.1 (pontos 1 a 11, ou equivalentemente, 1 a 8, 9.1, 9.2 e 9.3) são legendados na Fig. 5.7 em termos de $TOS(min)$ e $TAIR(^{\circ}C)$. Estes arcabouços são razoavelmente próximos dos obtidos via ajuste da Eq. (5.3) para cada experimento na Tabela 5.1 do planejamento experimental para estudo da oxidação de sulfitos de R-FGD e mostradas no Apêndice C. Na Fig. 5.7 há menção a parâmetros cinéticos $K_0=0.01 \text{ mol}/(\text{kg.s.bar})$ e $E_{AT}=27000 \text{ J/mol}$ pois estes são as estimativas iniciais para parâmetros do modelo cinético de oxidação de sulfitos a ser apresentado na Sec. 5.3.3. O termo $FGDconvSO3n1$ é a identificação deste primeiro (e até agora único) conjunto de 11 pontos experimentais de conversão de R-FGD obtidos de Fevereiro a Maio de 2019 na PPF-FGD-5.

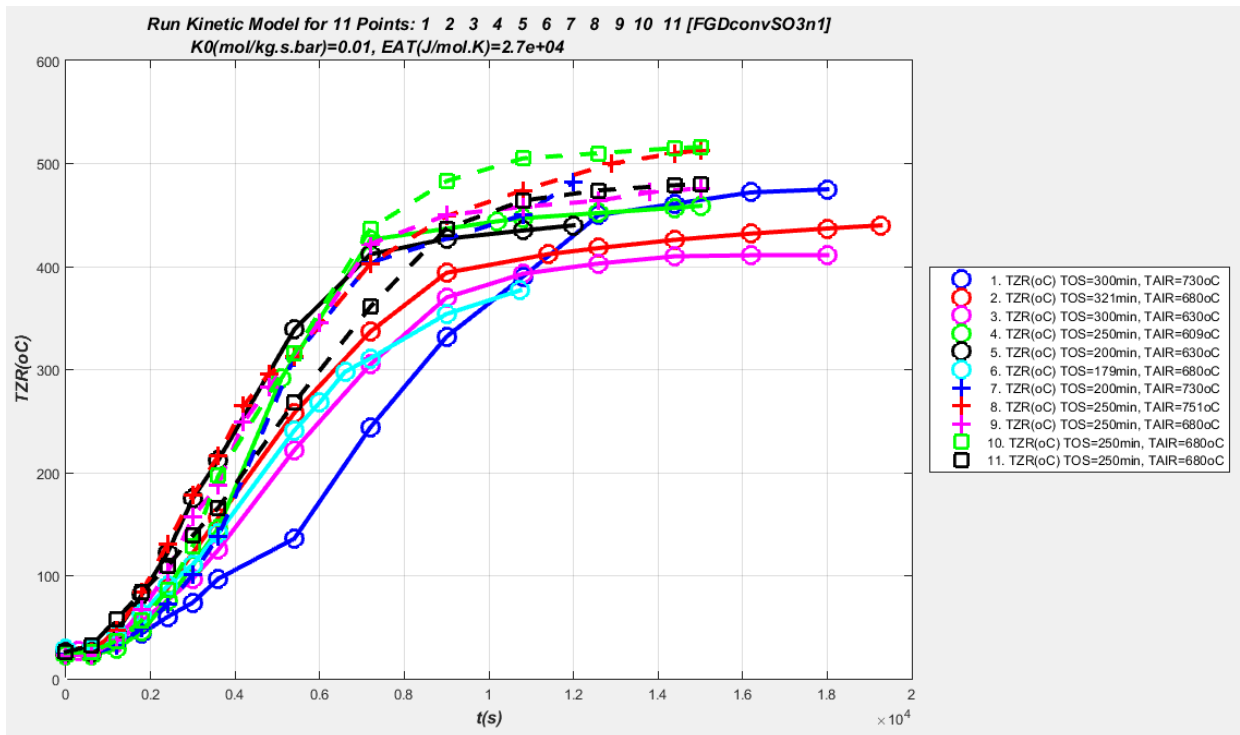


Figura 5.7. Curvas $TZR(^{\circ}C)$ vs $t(s)$: arcabouços preditivos com os pontos $TZR(^{\circ}C)$ vs $t(s)$ observados, complementados por interpolações lineares para as 11 corridas do planejamento experimental para oxidação de sulfitos.

5.3.3. Modelagem Cinética para Oxidação de $\text{CaSO}_3/\text{MgSO}_3$ de R-FGD com Ar Quente em FBR

A oxidação com ar quente de sulfitos de R-FGD é modelada cineticamente para obter-se predição confiável do perfil de conversão percentual de sulfitos $X(\%)$ versus $t(s)$ com base nas seguintes premissas, considerações e tratamentos algébricos:

- ❖ Reação irreversível dada pela Eq. (5.4) de ordem 1 na pressão parcial de O_2 (PP_{O_2} , bar) envolvendo espécies anidras ($T \geq 400^\circ\text{C}$) na zona de reação do FBR;
- ❖ Constante cinética $K(TZR(t))$ em $\text{mol}/(\text{kg.s.bar})$ dada pela Equação de Arrhenius Eq. (5.5), onde $TZR(t)$ é a temperatura ($^\circ\text{C}$) na zona de reação do FBR no instante $t(s)$, e K_0 , E_{AT} e $R=8.314 \text{ J/mol.K}$ são respectivamente o fator K_0 de Arrhenius em $\text{mol}/(\text{kg.s.bar})$, a Energia de Ativação de Arrhenius em J/mol e a Constante dos Gases Ideais em J/mol.K ;
- ❖ A expressão para a taxa de reação em mol/s é dada na Eq. (5.6) onde $N(t)$ representa o número de moles de SO_3^- na zona de reação do FBR no instante $t(s)$, N_0 é o respectivo valor em $t=0$, e W_{RFGD} é a massa (kg) carregada de R-FGD no FBR em $t=0$;
- ❖ Simplificação do modelo: a massa de R-FGD carregada, W_{RFGD} (kg), é suposta aproximadamente constante ao longo do tempo no tratamento na zona de reação do FBR;
- ❖ A conversão % de SO_3^- $X(\%)$ é tradicionalmente dada pela Eq. (5.7) no instante $t(s)$;
- ❖ Diferenciando-se a Eq. (5.7) em t , e usando-se as Eqs. (5.6) e (5.5), obtém-se o problema de valor inicial (PVI) Eq. (5.8) como modelo de conversão de R-FGD na zona de reação do FBR. A razão N_0/W_{RFGD} representa, em mol/kg , o teor inicial de SO_3^- no R-FGD virgem (i.e., em $t=0$);
- ❖ A integração do problema na Eq. (5.8) é executada com algum *solver* numérico para PVI disponível em MATLAB 2015 (The Mathworks); como, por exemplo, ODE23 ou ODE15S, usando-se o arcabouço $TZR(^\circ\text{C})$ versus $t(s)$ de valores observados TZR para cada corrida do planejamento experimental complementado por interpolações lineares conforme apresentado na Sec. 5.3.2. Interpolações lineares em uma lista de pontos $TZR(^\circ\text{C})$ versus $t(s)$ é executada com alta eficiência pela função *INTERP1* do MATLAB 2015;

- ❖ Neste ponto, o lado direito da Eq. (5.8) deve ser complementado empiricamente por algum termo capaz de reduzir drasticamente a taxa de reação quando o teor de sulfitos se aproximar de zero (i.e., $X(\%) \rightarrow 100\%$) de modo a evitar valores não físicos de teores negativos de sulfitos ou conversões acima de 100% . Esta complementação deve ser empírica posto que o modelo na Eq. (5.8) não é alimentado com nenhuma informação física acerca do estado do sólido (i.e., o teor de SO_3^-). Para esta finalidade, é excelente a função sigmoideal logística na Eq. (5.9) que é capaz de funcionar como um *relay* “desligando” (*turning off*) a taxa de oxidação quando a conversão estiver muito próxima de 100% . A necessidade deste *relay* ocorre na eventualidade de uma simulação com temperaturas TZR e/ou tempos TOS muito elevados e/ou com E_{AT} de baixo valor e/ou K_0 de alto valor na Eq. (5.8) que poderão desencadear conversões fisicamente impossíveis acima de 100% se medidas apropriadas de contenção não forem implementadas. Na função sigmoideal logística o parâmetro X^{LIM} reflete o limite de conversão de SO_3^- próximo ao qual $\Psi(X)$ começa a “frear” a oxidação e termina por desligá-lo quando X torna-se pouco acima de X^{LIM} , mas ainda dentro da zona física da Eq. (5.8). Portanto, X^{LIM} deve ser um pouco menor do que o verdadeiro limite físico do modelo (no caso $X=100\%$). O parâmetro λ é o “acelerador” de $\Psi(X)$ que normalmente é um número grande que define a velocidade de resposta da sigmoideal logística quando X se aproxima de X^{LIM} . No caso, são usados os seguintes valores para definição de $\Psi(X)$: $X^{LIM}=99\%$, $\lambda=40$. O comportamento de $\Psi(X)$ com parametrização $X^{LIM}=49\%$ e vários valores λ é visto na Fig. 5.8, ficando claro que com $\lambda=4$ praticamente a sigmoideal conseguiria conter o crescimento de X em $X \approx 50\%$ ao zerar a taxa dX/dt . A Fig. 5.9 apresenta a mesma sigmoideal logística para $X^{LIM}=99\%$, $\lambda=40$ além de diversos valores λ alternativos e magnificação sobre o segmento $95\% \leq X \leq 100$.
- ❖ A expressão final do modelo cinético de conversão de oxidação de SO_3^- em R-FGD é dada na Eq. (5.10), já dotado da sigmoideal logística para conter a conversão de sulfitos X em 100% .
- ❖ Os parâmetros a estimar do modelo ($\underline{\theta}$) são apenas as constantes K_0 e E_{AT} da Equação de Arrhenius para constante cinética da Eq. (5.4); isto é, $\underline{\theta} = \begin{bmatrix} K_0 \\ E_{AT} \end{bmatrix}$.



$$K(TZR(t)) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{AT}}{R \cdot (TZR(t) + 273.15)}\right) \quad (5.5)$$

$$\begin{cases} \frac{dN}{dt} = -W_{RFGD} \cdot K(TZR(t)) \cdot PP_{O_2} \\ t=0, N = N_0 \end{cases} \quad (5.6)$$

$$X(t)(\%) = 100 \cdot \left(\frac{N_0 - N(t)}{N_0}\right) \quad (5.7)$$

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \left(\frac{100 \cdot W_{RFGD}}{N_0}\right) \cdot K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{AT}}{R \cdot (TZR(t) + 273.15)}\right) \cdot PP_{O_2} \\ t=0, X = 0 \end{cases} \quad (5.8)$$

$$\Psi(X, \lambda, X^{LIM}) \equiv \frac{1}{1 + \exp(\lambda \cdot (X - X^{LIM}))} \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \begin{cases} \lambda \gg 1 \\ X < X^{LIM} \Rightarrow \Psi(X) \approx 1 \\ X = X^{LIM} \Rightarrow \Psi(X) = 1/2 \\ X > X^{LIM} \Rightarrow \Psi(X) \approx 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \left(\frac{100 \cdot W_{RFGD}}{N_0}\right) \cdot K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{AT}}{R \cdot (TZR(t) + 273.15)}\right) \cdot PP_{O_2} \cdot \Psi(X, \lambda, X^{LIM}) \\ t=0, X = 0 \end{cases} \quad (5.10)$$

$TZR(t)$: Arcabouço Preditor com Pontos TZR vs t e INTERPI

$\Psi(X, \lambda, X^{LIM})$: $X^{LIM} = 99\%$, $\lambda = 40$

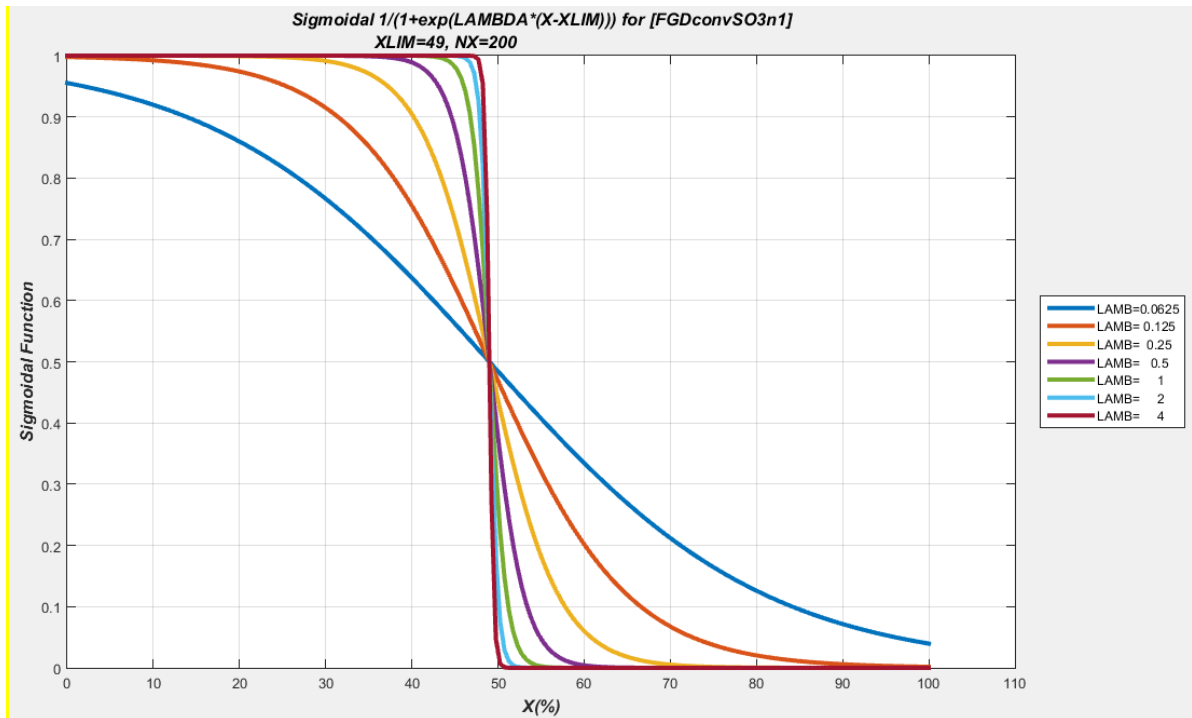


Figura 5.8. Sigmoidal logística $\Psi(X)$ para conter conversão em $X=50\%$ com parametrização $X^{LIM}=49\%$ e vários valores λ .

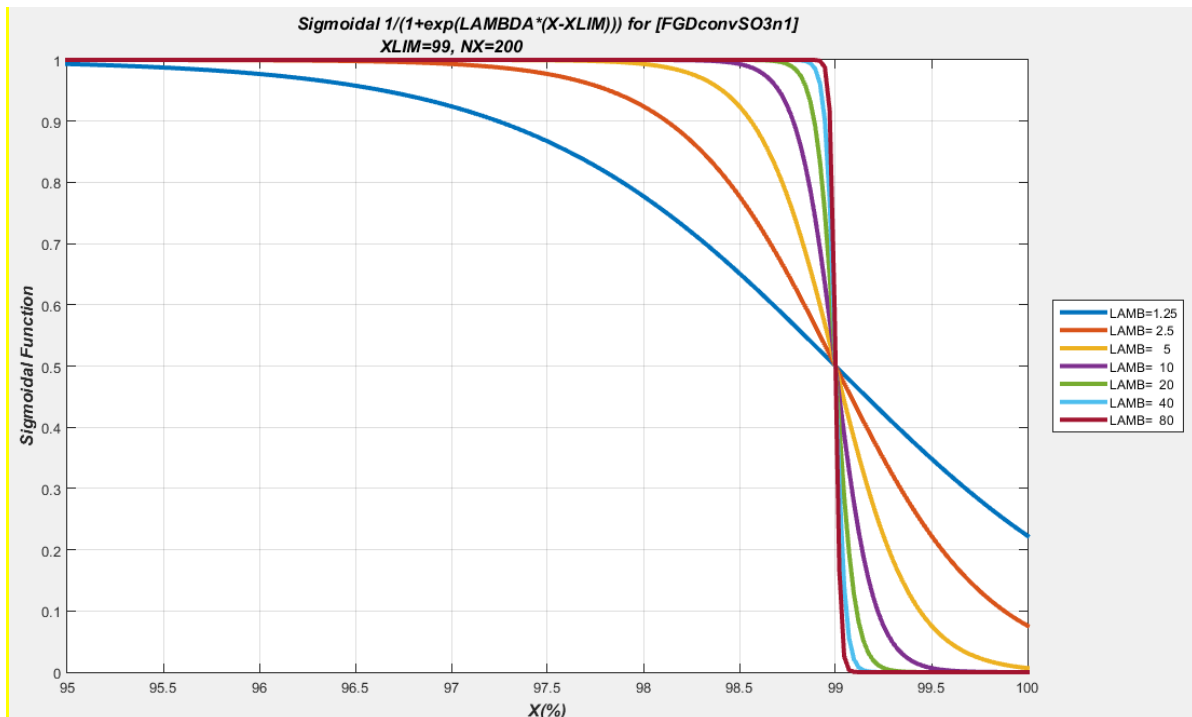


Figura 5.9. Sigmoidal logística $\Psi(X)$ para conter conversão em $X=100\%$ com parametrização $X^{LIM}=99\%$ e $\lambda=40$ além de outros valores λ .

5.3.4. Simulação do Modelo Cinético para Oxidação de $\text{CaSO}_3/\text{MgSO}_3$ de R-FGD com Ar Quente em FBR e Comparação com Conversões Medidas

Simulações do modelo cinético na Eq. (5.10) são conduzidas para todos os experimentos de conversão de sulfitos gerados no planejamento experimental cujos resultados estão na Tabela 5.1. Para cada ponto experimental, incluído as duas réplicas extras do Ponto 9 como experimentos independentes ($n=1..N_E$, $N_E=11$), o PVI dado na Eq. (5.10) foi integrado numericamente em MATLAB pelo *solver* ODE23 utilizando-se o arcabouço preditor $TZR(^{\circ}C)$ versus $t(s)$ para prever a distribuição temporal $TZR(t)$ do experimento em questão.

O modelo foi carregado em MATLAB com parâmetros cinéticos $K_0=0.01 \text{ mol}/(\text{kg.s.bar})$ e $E_{AT}=27000 \text{ J/molK}$ que são razoáveis para os dados obtidos de oxidação de sulfitos de R-FGD e próximos do ótimo a ser buscado adiante com os dados do planejamento experimental. Demais parâmetros da Eq. (5.10) a utilizar neste exemplo, são (ver Sec. 4.5.1): (i) pressão de ar comprimido na zona de reação do FBR próximo de $P=2 \text{ bar}$, de modo que $PP_{O_2}=0.42 \text{ bar}$ assumindo-se $21\% \text{ mol}$ de O_2 no ar ambiente; (ii) FBR carregado com 2 kg de R-FGD, de modo que $W_{RFGD}=2 \text{ kg}$; (iii) Sigmoideal logística para conter $X \leq 100\%$ com $\lambda=40$, $X^{LIM}=99\%$; (iv) massa molar de SO_3^- igual a 0.080056 kg/mol ; (v) número inicial de moles (N_0) de SO_3^- em $W_{RFGD}=2 \text{ kg}$, dado indiretamente na Tabela 5.2 para todos os experimentos com resultado na Eq. (5.11).

A Fig. 5.10 apresenta as órbitas simuladas $X(t)$ (linhas traçadas) para cada experimento com os respectivos valores experimentais de conversão (%) na Tabela 5.1 (símbolos locados). A Fig. 5.11 apresenta o correspondente diagrama de barras de resíduos percentuais atingidos ao final dos $N_E=11$ experimentos. É visto na Fig. 5.11 que alguns pontos apresentaram boa aderência do preditor Eq. (5.10) como os pontos 1, 2, 3, 5, 6, 7 e 8; ao passo que o ponto 4 apresenta uma grande distorção com mais de 200% de erro positivo de predição e os pontos 10, 11 e 12 (referentes ao experimento 9 e replicantes) similarmente ao redor de 100% de erro positivo de predição. De fato, há realmente algum indício de que o ponto 4 tenha tido algum problema durante o respectivo experimento pois a conversão de SO_3^- é muito baixa (6.8%) levando-se em conta que tem um bom $TOS=250 \text{ min}$ e uma razoavelmente quente curva $TZR(t)$ pela Fig. 5.7 que leva este experimento a atingir TZR superior aos respectivos TZR finais dos experimentos 1, 2 e 3, apesar de ter coordenada $TAIR=608^{\circ}C$ inferior aos $TAIR=730^{\circ}C$,

680°C e 630°C dos pontos 1, 2 e 3 (repete-se que há grande diferença entre *TAIR* e *TZR*; sendo esta última a que define a cinética de oxidação, enquanto *TAIR* é apenas um *setpoint* na saída de ar do aquecedor estipulado no controle da PPF-FGD-5). Portanto, o comportamento do ponto 4 conflita grandemente com os dos demais pontos de “bom comportamento”. Esta suspeita embasa a decisão de remover o ponto 4 da busca de ajuste da Eq. (5.10) a ser conduzida adiante. Analogamente o ponto 9 e seus replicantes têm possivelmente algum comportamento com viés embora em uníssono. Eles não serão descartados na regressão não-linear da Eq. (5.10) pelo Princípio de Máxima Verossimilhança (PMV), mas terão suas variâncias experimentais (um requisito para usar PMV) aumentadas relativamente aos demais pontos de “bom comportamento”. Conforme referido na Fig. 5.11, os desvios padrões experimentais atribuídos aos pontos 1 a 8 serão todos de 5% na escala de conversão percentual (excluindo ponto 4) e de 10% na escala de conversão para o ponto 9 e seus replicantes, significando variâncias experimentais respectivamente de 25%² e 100%².

Estas consequências aqui impostas de penalizar os pontos 4, 9, 10 e 11 resultam do fato de que a operação da PPF-FGD-5 é complexa e demanda pelo menos dois operadores e um analista de laboratório, a despeito de que apenas o autor desta dissertação tenha operado a PPF-FGD-5 e conduzido sozinho todas as respectivas análises via método TGA-IC. Portanto, erros e distorções podem ser esperados, como visto nos padrões anômalos identificados dos pontos 4, 9, 10 e 11.

$$N_0 = \frac{W_{RFGD} * 0.1291 \text{kgSO}_3^- / \text{kg}_{RFGD}}{0.0800056 \text{kg} / \text{mol}} = 3.2273 \text{mols} \quad (5.11)$$

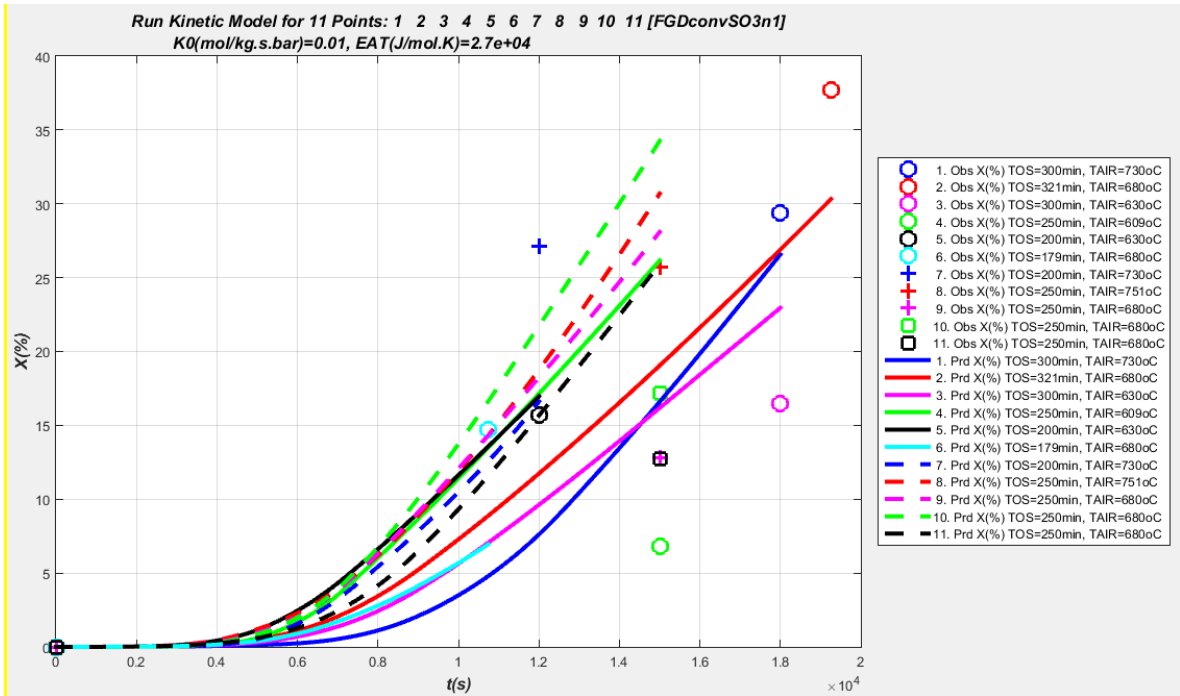


Figura 5.10. Pontos experimentais de conversão de SO_3^- pelo planejamento experimental (símbolos) e respostas previstas pela integração do modelo na Eq. (5.10) (linhas) com parâmetros cinéticos $K_0=0.01 \text{ mol}/(\text{kg.s.bar})$ e $E_{AT}=27000 \text{ J/mol}$.

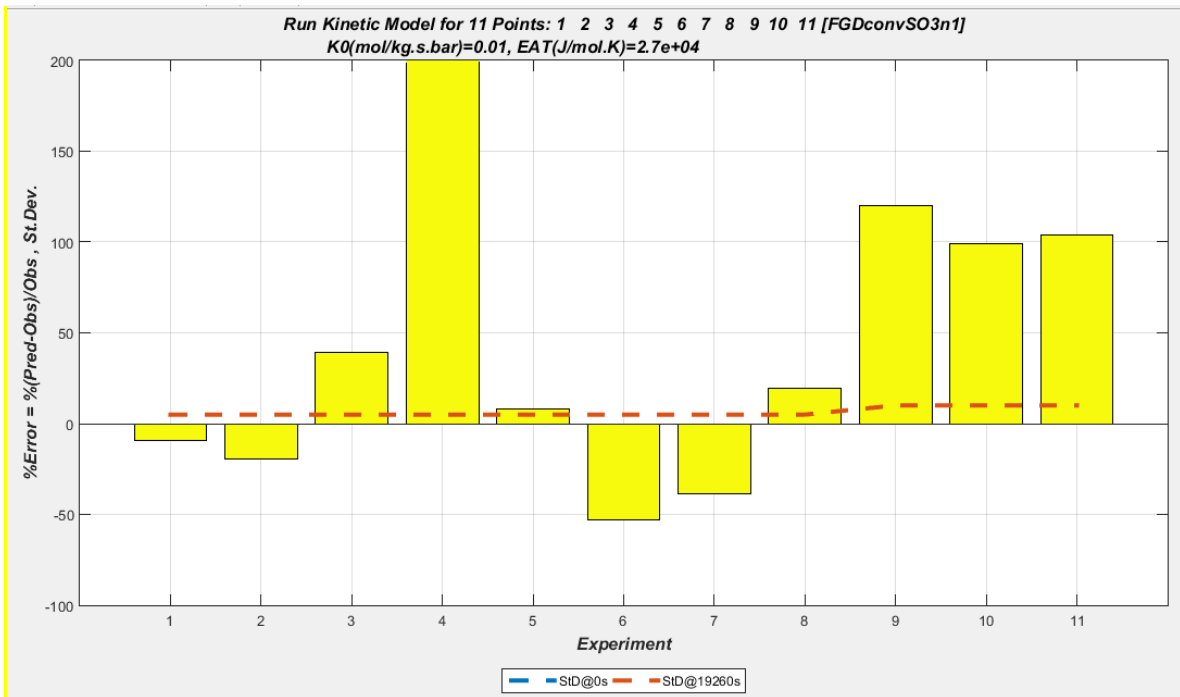


Figura 5.11. Resíduos $\%(\text{Predito-Observado})/\text{Observado}$ de conversões de SO_3^- pela integração da Eq. (5.10) com parâmetros cinéticos $K_0=0.01 \text{ mol}/(\text{kg.s.bar})$ e $E_{AT}=27000 \text{ J/mol}$. Linha tracejada: desvios padrões experimentais (percentuais de conversão) admitidos para os valores experimentais de conversão: 5% para pontos 1 a 8 (ponto 4 a descartar) e 10% para 9 a 11.

5.3.5. Função Objetivo para Estimação de Parâmetros do Modelo Cinético de Oxidação de CaSO₃/MgSO₃ de R-FGD com Ar Quente em FBR

A estimação dos dois parâmetros $\underline{\theta} = \begin{bmatrix} K_0 \\ E_{AT} \end{bmatrix}$ do modelo cinético expresso na Eq.

(5.10) é conduzida para os experimentos de conversão de sulfitos gerados no planejamento experimental excluindo-se, como dito, o ponto 4 que apresenta fortes indícios de anomalia. Adicionalmente as variâncias experimentais dos pontos 9, 10 e 11 serão 4 vezes maiores (desvios padrões 2 vezes maiores) que as respectivas dos pontos de “bom comportamento” 1, 2, 3, 5, 6, 7 e 8. Cabe mencionar que o PMV automaticamente prioriza pontos de menor variância de modo que os pontos 9, 10 e 11 terão papel secundário no ajuste dos parâmetros da Eq. (5.10), o que significa maiores faltas de aderência entre conversões preditas e experimentais (ou maiores resíduos $\%(Preditos-Observados)/Observados$) para estes pontos ao final da regressão.

A estimação seguirá os ditames do PMV, o método teoricamente mais adequado estatisticamente para estimação de parâmetros em modelos não-lineares explícitos (como no presente caso) ou em modelos não-lineares implícitos (uma categoria ainda mais difícil de lidar). Evidentemente é totalmente fora do escopo deste trabalho, a apresentação completa e discussão do PMV. Uma discussão confiável e bastante abrangente a respeito, incluído tratamento estatístico para modelos não-lineares implícitos, análise de variância e algoritmos numéricos PMV, pode ser encontrada alhures (de MEDEIROS et al., 2013). Em outras palavras, apenas a função objetivo resultante pelo tratamento PMV será apresentada de forma imediatista para utilização por um algoritmo de busca direta em MATLAB calculando as respostas do modelo na Eq. (5.10) em uma camada de processamento interna. A função objetivo PMV a ser minimizada no presente caso é mostrada na Eq. (5.12), onde n percorre pontos

experimentais ($n \neq 4$); $\underline{\hat{\theta}} = \begin{bmatrix} \hat{K}_0 \\ \hat{E}_{AT} \end{bmatrix}$ é o vetor de parâmetros a estimar; X_n^E é o valor

experimental obtido para a conversão (%) de sulfitos no experimento n ; $\hat{X}_n(\underline{\hat{\theta}})$ é a resposta predita para a conversão do ponto n integrando-se a Eq. (5.10) com o vetor de

parâmetros $\underline{\hat{\theta}} = \begin{bmatrix} \hat{K}_0 \\ \hat{E}_{AT} \end{bmatrix}$; e V_n^2 é a variância experimental atribuída ao ponto n . O

problema de estimação PMV de $\hat{\theta}$ corresponde à resolução da minimização expressa na Eq. (5.13) onde $\hat{\theta}$ é restrito inferiormente e superiormente como mostrado.

Como já discutido, as variâncias são *inputs* necessárias para uso do PMV e resultam da sensibilidade do experimentador a respeito da qualidade dos valores colhidos nos seus experimentos. As variâncias de conversão % de sulfitos são expressas em termos de quadrado de percentagens de conversão, e foram estipuladas de acordo com a Eq. (5.14) onde V_n é o desvio padrão experimental do ponto n em percentagem de conversão. Com as Eqs. (5.10), (5.12) e (5.14), $\Phi(\hat{\theta}, \underline{X}^E)$ pode ser traçada a partir de faixas plausíveis de variação de \hat{K}_0, \hat{E}_{AT} . Isto foi implementado como visto na Fig. 5.12 gerada com um *grid* de 13×13 pontos para as seguintes faixas que provavelmente contêm o vetor $\hat{\theta}$ minimante de $\Phi(\hat{\theta}, \underline{X}^E)$ em seu interior: $\hat{K}_0 \in [0.001, 0.012]$ e $\hat{E}_{AT} \in [7000, 29000]$.

$$\Phi(\hat{\theta}, \underline{X}^E) = \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq 4}}^{N_E} \frac{(\hat{X}_n(\hat{\theta}) - X_n^E)^2}{V_n^2} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} & \text{Min } \Phi(\hat{\theta}, \underline{X}^E) \\ & \{ \hat{\theta}^{INF} \leq \hat{\theta} \leq \hat{\theta}^{SUP} \} \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\begin{cases} V_n^2 = 25\%^2, & n \in \{1, 2, 3, 5, 6, 7, 8\} \Rightarrow V_n = 5\% \\ V_n^2 = 100\%^2, & n \in \{9, 10, 11\} \Rightarrow V_n = 10\% \end{cases} \quad (5.14)$$

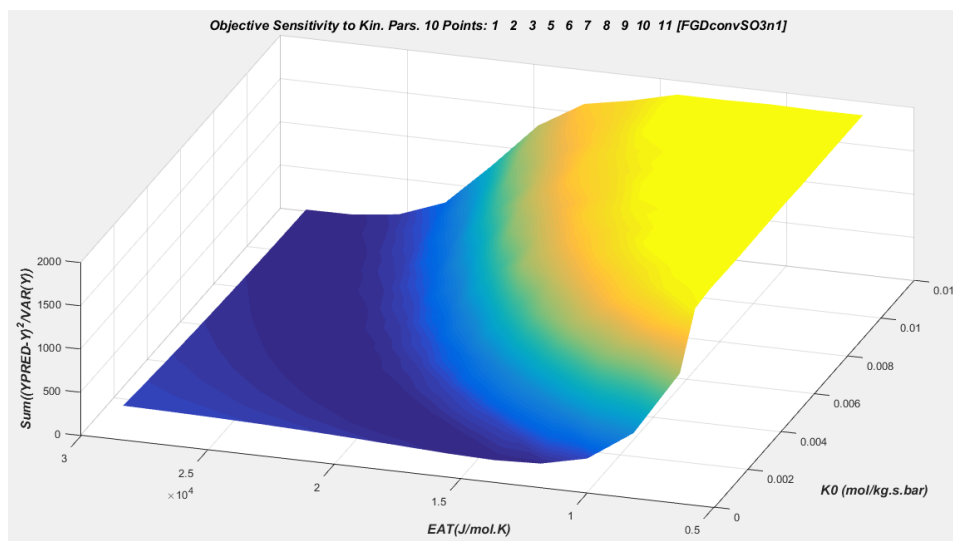


Figura 5.12. Função objetivo PMV para ajustar parâmetros da Eq. (5.10) após varredura nas faixas $\hat{K}_0 \in [0.001, 0.012]$ e $\hat{E}_{AT} \in [7000, 29000]$ com *grid* 13×13 .

5.3.6. Minimização da Função Objetivo para Estimação de Parâmetros do Modelo Cinético de Oxidação de CaSO₃/MgSO₃ de R-FGD com Ar Quente em FBR

A minimização da função objetivo na Eq. (5.12), expressa na Eq. (5.13), será executada com um método de busca direta com domínios de busca restritos conforme na Eq. (5.13). No caso, será utilizado o Método Simplex Flexível Nelder-Mead disponível em MATLAB através da função FMINSEARCH.

No MATLAB, FMINSEARCH é originalmente um método de busca irrestrita; ou seja, as variáveis de decisão devem poder excursionar de $-\infty$ a $+\infty$ cada uma. Desta forma, a busca restrita – com limites inferiores e superiores para os dois parâmetros cinéticos – estipulada nas Eqs. (5.13) e (5.15) é implementada via a transformação das variáveis restritas $\hat{\theta}$ em variáveis irrestritas \underline{Z} como mostrado na Eq. (5.16), onde \circ e $\circ/$ representam, respectivamente, operadores de multiplicação e divisão componente-a-componente dos vetores envolvidos. Assim, os comportamentos limites na Eq. (5.17) são satisfeitos restringindo $\hat{\theta}$ entre seus limites inferiores e superiores mostrados na Eq. (5.15). A inversão da Eq. (5.16) também pode ser executada diretamente obtendo-se a Eq. (5.18) – onde a raiz quadrada também é um operador componente-a-componente de vetores – de modo que a inter-conversão mútua de $\hat{\theta}$ e \underline{Z} está garantida. A otimização na Eq. (5.13) é escrita nas variáveis irrestritas \underline{Z} como visto na Eq. (5.19), onde $\hat{\theta}(\underline{Z})$ é a relação expressa pela Eq. (5.16). A busca da solução da Eq. (5.19) será executada numericamente pela função FMINSEARCH do MATLAB.

$$\hat{\theta}^{INF} = \begin{bmatrix} 0.001 \\ 7000 \end{bmatrix} \leq \hat{\theta} \leq \hat{\theta}^{SUP} = \begin{bmatrix} 0.020 \\ 45000 \end{bmatrix} \quad (5.15)$$

$$\hat{\theta}(\underline{Z}) = \hat{\theta}^{INF} + \left(\hat{\theta}^{SUP} - \hat{\theta}^{INF} \right) \circ \left((\underline{Z} \circ \underline{Z}) \circ / (1 + \underline{Z} \circ \underline{Z}) \right) \quad (5.16)$$

$$\begin{cases} Z_k \rightarrow \pm\infty \Rightarrow \hat{\theta}_k \rightarrow \hat{\theta}_k^{SUP} \\ Z_k \rightarrow 0 \Rightarrow \hat{\theta}_k \rightarrow \hat{\theta}_k^{INF} \end{cases} \quad (5.17)$$

$$\underline{Z} = \sqrt{\left(\hat{\theta} - \hat{\theta}^{INF} \right) \circ / \left(\hat{\theta}^{SUP} - \hat{\theta} \right)} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} & \text{Min } \Phi(\hat{\theta}(\underline{Z}), \underline{X}^E) \\ & \{ -\infty \leq \underline{Z} \leq +\infty \} \end{aligned} \quad (5.19)$$

A Fig. 5.13 descreve o andamento da busca simplex visando à Eq. (5.19) partindo-se da estimativa inicial (já utilizada anteriormente) na Eq. (5.20). Nesta Fig. 5.13, os dois gráficos superiores traçam a trajetória da função objetivo (em longo e curto alcances), enquanto o diagrama inferior à esquerda revela o caminho das variáveis de decisão a partir da estimativa inicial na Eq. (5.20) e o diagrama inferior à direita apresenta as órbitas de conversão de sulfitos locadas contra os valores experimentais de conversão de sulfitos. O vetor minimante obtido é mostrado na Eq. (5.21), onde os critérios de interrupção da busca (convergência) foram máxima variação da função objetivo menor que 0.0001 e máxima variação de todas as variáveis de decisão também menor que 0.0001 .

A Fig. 5.14 apresenta as órbitas preditas $X(t)$ de conversão de sulfitos pelo modelo Eq. (5.10) com parâmetros ótimos, locadas juntamente com as conversões experimentais ao fim dos experimentos, enquanto a Fig. 5.15 apresenta o gráfico de barras de resíduos $\%(Predito-Observado)/Observado$ de conversões de SO_3^- também após a otimização. As Figs. 5.14 e 5.15 devem ser comparadas com suas correspondentes (5.10) e (5.11) geradas antes da otimização na Fig. (5.13). A Fig. 5.16 apresenta resumo da otimização com os valores inicial e final da função objetivo e parâmetros obtidos.

Em suma, a regressão não produziu resultados muito impressionantes. Houve apenas uma modesta redução do objetivo e certa redistribuição dos resíduos $\%(Predito-Observado)/Observado$. De qualquer forma, a Fig. 5.14 mostra que os perfis preditos de conversão de sulfitos percorrem o interior da nuvem de dados de conversões experimentais, o que é algo positivo.

$$Inicial : \quad \underline{\hat{\theta}}^{(0)} = \begin{bmatrix} \hat{K}_0^{(0)} \\ \hat{E}_{AT}^{(0)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.01 \text{ mol} / (\text{kg.s.bar}) \\ 27000 \text{ J} / \text{mol} \end{bmatrix} \quad (5.20)$$

$$Final : \quad \underline{\hat{\theta}} = \begin{bmatrix} \hat{K}_0 \\ \hat{E}_{AT} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.001 \text{ mol} / (\text{kg.s.bar}) \\ 14146.5 \text{ J} / \text{mol} \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

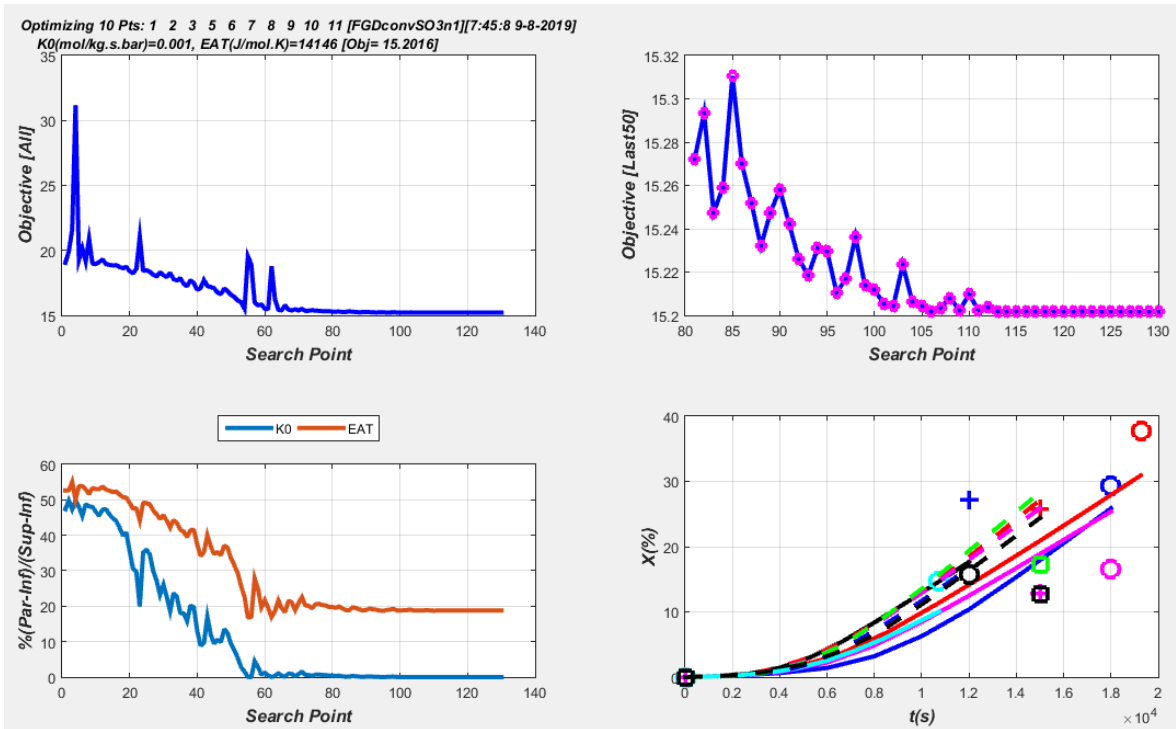


Figura 5.13. Andamento da busca Simplex via FMINSEARCH para solução da estimação de parâmetros PMV da Eq. (5.10) via resolução da Eq. (5.19).

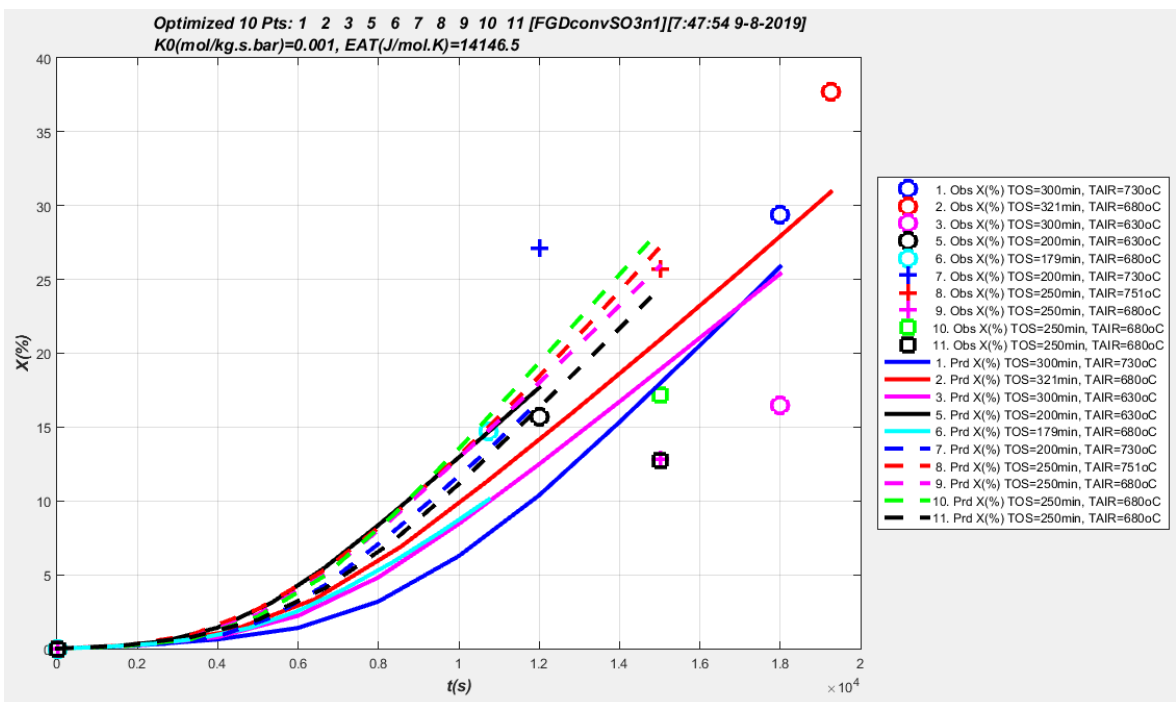


Figura 5.14. Pontos experimentais de conversão de SO_3^- pelo planejamento experimental (*símbolos*) e respostas previstas pela integração do modelo na Eq. (5.10) (*linhas*) com parâmetros cinéticos otimizados $K_0=0.001 \text{ mol}/(\text{kg.s.bar})$ e $E_{AT}=14146.5 \text{ J/mol}$.

6. CONCLUSÕES

Os resultados expostos denotam progresso na Planta Piloto de Conversão de Sulfitos de R-FGD semi-seco de gás exausto (PPF-FGD). Diversos ajustes foram realizados na planta piloto visando à obtenção da temperatura suficiente para oxidação de sulfitos no R-FGD. Foram cinco configurações testadas, elas foram julgadas em relação à temperatura TZR na zona de reação do FBR. As únicas configurações que atenderam ao valor mínimo de TZR foram as configurações PPF-FGD-4 e PPF-FGD-5. A PPF-FGD-5 apresenta um duplo isolamento no FBR que diminuiu a radiação térmica e a temperatura da área externa do reator. Isto foi útil para escolha da configuração ideal levando à conclusão de que a PPF-FGD-5 é a melhor opção até o momento.

O planejamento experimental de conversão de sulfitos mostrou que tanto o tempo de operação (*Time on Stream, TOS*) quanto a temperatura do ar na saída do aquecedor (*TAIR*) impactam a conversão de sulfitos corroborando o esperado em uma oxidação. A superfície de resposta encontrada evidencia que não são necessárias temperaturas muito maiores que a temperatura média do plano desde que *TOS* seja longo o bastante, podendo reduzir o custo do tratamento de R-FGD. As conversões de sulfito das corridas do planejamento experimental foram de 7 a 39%, com a máxima conversão na *TAIR* do ponto médio (680°C) e o extremo superior de *TOS* (321 min).

Por fim, parâmetros cinéticos foram estimados para um modelo simples – porém de base fenomenológica – de conversão de sulfitos de R-FGD com tratamento oxidativo por ar quente representado na Eq. (5.10). A otimização de parâmetros para adequar o modelo cinético aos dados experimentais utilizou o método simplex Nelder-Mead do MATLAB sobre função objetivo criada com o Princípio de Máxima Verossimilhança. Os resultados de ajuste do modelo cinético não foram impressionantes, acarretando apenas uma redução módica do objetivo e redistribuição dos resíduos $\%(Predito-Observado)/Observado$. Em média, o perfil predito de conversões atravessa a massa de pontos, o que é positivo. Por este motivo, pretende-se continuar este estudo aumentando-se a complexidade da constante cinética de oxidação em função da temperatura além da fórmula simples de Arrhenius – por exemplo, tornando K_0 dependente da temperatura – forçando a entrada de novos parâmetros. Também espera-se retomar os experimentos na PPF-FGD-5 de forma a reunir-se mais dados de conversão para um ajuste com mais parâmetros no modelo cinético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; QUEROL, X.; TOMÁS, A. Environmental impact of a coal combustion-desulphurisation plant: Abatement capacity of desulphurization process and environmental characterization of combustion by-products. **Chemosphere**, 65, pp. 2009-2017, Barcelona, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specifications for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. **ASTM-C618-85**. 1985.

ANDREASEN, J.; DONNELLY, J. R.; FELSVANG K. S.; JONS, E. S.; VELTMAN, P. L. Improved process for flue gas desulfurization. European Patent Office EP0074258 B1, 1982.

ANGEVINE, P.A.; BENGTSSON, S.; KOUDLJS, G.P. Method for oxidation of flue gas desulfurization absorbent and the product produced thereby. European Patent Office CA1224010 A1, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO/IEC 12653. Materiais Pozolânicos – Requisitos. **ABNT**, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO CARVÃO MINERAL. Carvão Mineral Nacional. Ouro Preto. **ABCM**, 2006. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/arquivos/carvao_mineral_nacional.pdf>. Acesso em: Julho, 2019

BISHOP, L.; SARRAZIN, P.; LAFUENTE, B.; FENTON, L. Mineralogical characterization by XRD of Gypsum dunes at white sands national monument and application to gypsum detection on Mars. **45th Lunar and Planetary Science Conference**. v. 0, p. 10, 2014.

BÖKE, H.; AKKURT, S.; ÖZDEMİR, S.; GÖKTÜRK, E.H.; CANER SALTİK, E.N. Quantification of CaCO₃-CaSO₃·0.5H₂O-CaSO₄·2H₂O mixtures by FTIR analysis and its ANN model. **Materials Letters**, v. 58, n. 5, p. 723–726, 2004.

BROWN, M.E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. **Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow**. V. 1, 268 p. Dordrecht, 2001. eBook ISBN: 0-306-48404-8.

BUECKER, B.; BLAINE, R. Thermogravimetry: A Great Tool for Flue Gas Desulfurization Solids Analysis, 2011. Disponível em <<http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA318.pdf>>. Acesso em: Maio 2019.

BURGESS-CONFORTI, J.R.; BRYE, K.R.; MILLER, D.M.; POLLOCK E.D. Dry flue gas desulfurization by-product application effects on plant uptake and soil storage changes in a managed grassland. **Environ Sci Pollut Res**, 25, pp. 3386-3396, Germany, 2018.

BURGESS-CONFORTI, J.R.; MILLER, D.M.; BRYE, K.R.; POLLOCK, E.D. Plant Uptake of Major and Trace Elements from soils Amended with a High-calcium Dry Flue Gas Desulfurization by-product. **Fuel**. EUA, 208, pp. 514-521, 2017.

CHEN, L.M.; RAMSIER, C.; BIGHAM, J.; SLATER, B.; KOST, D.; LEE, Y.B.; DICK, W.A. Oxidation of FGD-CaSO₃ and effect on soil chemical properties when applied to the soil surface. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1167–1172, 2009.

CHENG, C.; AMAYA, M.; LIN, S.; SU, Q.; WU M.C.; BUTALIA, T.; WOLFE, W. Leaching Characterization of dry flue gas desulfurization materials produced from different flue gas sources in China. **Fuel**. Columbus, 204, pp. 195-205, 2017.

CHUNG, F.H.; SMITH, D.K. Industrial Applications of X-Ray Diffraction. **Marcel Dekker Inc**, Nova Iorque, 1999.

COHEN, A.; ZANGEN, M. Studies On Alkaline Earth Sulfites. Structure and Stability of the New Compound Ca₃(SO₃)₂SO₄·12H₂O and Its Solid Solution In Calcium Sulfite Tetrahydrate. **Chemistry Letters**, 13, pp. 1051–1054, 1984.

COHEN, A.; ZANGEN, M. Studies on alkaline earth metal sulfites. X[1] -thermal dehydration of calcium sulfite hemihydrate: dependence of the products on dehydration conditions. **Thermochimica Acta**, v. 133, p. 21–25, 1988.

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**, v. 144, p. 274–286, 2015.

CRUZ, M.A.; ARAÚJO, O.Q.F.; de MEDEIROS, J.L.; de CASTRO, R.P.V.; RIBEIRO, G.T.; OLIVEIRA, V.R. Impact of solid waste treatment from spray dryer absorber on the levelized cost of energy of a coal-fired power plant. **Journal Of Cleaner Production**. Rio de Janeiro, 164, pp. 1623-1634. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617314889?via=ihub>>. Acesso em: 22 jun. 2018.

CRUZ, M.A.; de CASTRO, R.P.V.; ARAÚJO, O.Q.F.; de MEDEIROS, J.L. Environmental Performance of a Solid Waste Monetization Process Applied to a Coal-Fired Power Plant with Semi-Dry Flue Gas Desulfurization, **J. sustain. dev. energy water environ. syst.**, 7(3), pp 506-520, 2019. DOI: <https://doi.org/10.13044/j.sdewes.d6.0251>.

DAHLAN, I.; AHMAD, Z.; FADLY, M.; LEE, K.T.; KAMARUDDIN, A.H.; MOHAMED, A.R. Evaluation of various additives on the preparation of rice husk ash (RHA)/CaO-based sorbent for flue gas desulfurization (FGD) at low temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 570–574, 2009.

DALE RITCHEY, K.; KINRAIDE, T.B.; WENDELL, R.R. Interactions of calcium sulfite with soils and plants. **Plant and Soil**, v. 173,n.2, pp 329-335, 1995.

de CASTRO, R.P.V.; de MEDEIROS, J.L.; ARAÚJO, O.Q.F.; CRUZ, M.A.; RIBEIRO, G.T.; OLIVEIRA, V.R. Fluidized bed treatment of residues of semi-dry flue gas desulfurization units of coal-fired power plants for conversion of sulfites to sulfates. **Energy Conversion And Management**. Rio de Janeiro, 143, pp. 173-187. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890417302893?via=ihub>>. Acesso em: 22 abr. 2018.

de MEDEIROS, J.L., BARBOSA, L.C., ARAÚJO, O.Q.F. Equilibrium Approach for CO₂ and H₂S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation, **Ind. & Eng. Chem. Res.**, 2013, 52, 9203–9226, doi 10.1021/ie302558b.

de MEDEIROS, J.L.; ARAÚJO, O.Q.F; VIDAL, A.C.C.; da SILVA, L.C.V. RELATÓRIO TÉCNICO 04: Metodologias Analíticas para Determinação de Teores %w/wCa⁺², %w/wMg⁺², %w/wSO₄⁻², %w/wSO₃⁻², %w/wCaSO₃.(1/2)H₂O, %w/wMgSO₃.6H₂O, %w/wCaSO₄.2H₂O, %w/wMgSO₄.6H₂O, %w/wCa(OH)₂, %w/wMg(OH)₂, %w/wCaCO₃, %w/wMgCO₃.3H₂O em Resíduos Sólidos de FGD. Projeto Tratamento de Resíduos Sólidos de FGD das UTEs Itaquí e Pecém para sua Valoração Comercial – ESCQUIM-18235, **UFRJ, H2CIN**, 2016. 107 p.

de MEDEIROS, J.L.; RODRIGUES, I.N.; ARAÚJO, O.Q. F. RELATÓRIO TÉCNICO 05: Avaliação dos Métodos Analíticos de Sólidos de FGD. Desempenho da Planta Piloto de Fluidização de Sólidos de FGD Versão Março a Junho-2017. Modificações na Planta Piloto de Fluidização de Sólidos de FGD versão Novembro-2017. Modificações na Planta Piloto de Fluidização de Sólidos de FGD Versão Dezembro-2017. Projeto Tratamento de Resíduos Sólidos de FGD das UTEs Itaquí e Pecém para sua Valoração Comercial – ESCQUIM-18235, **UFRJ, H2CIN**, 2017. 95 p.

DRAGAN, S. Macrokinetic investigations of dry flues-gas desulfurization process using TGA technique. **STUDIA UBB CHEMIA**. Romênia, 3, pp. 59-72, 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL) – EPE. Balanço Energético Nacional 2018: Ano Base 2017. **Empresa de Pesquisa Energética**, Rio de Janeiro: EPE, 2018.

FANG, D.; LIAO, X.; ZHANG, X.; TENG, A.; XUE, X. A novel resource utilization of the calcium-based semi-dry flue gas desulfurization ash: As a reductant to remove

chromium and vanadium from vanadium industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. Shenyang, China, 342, pp. 436-445. 2018.

FÖLDVÁRI, M. Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and its Use in Geological Practice, Budapest, 2011.

GE, J.C.; YOON, S.K.; CHOI, N.J. Application of fly ash as and Adsorbent for removal of air and water pollutants, **Applied Sciences**, 8, pp. 1116-1140, Coréia do Sul, 2018.

HJULER, K.; DAM-JOHANSEN, K. Wet oxidation of residual product from spray absorption of sulphur dioxide. **Chem. Eng. Sci.** v. 49, n.25, parte A, p. 4515-4521, 1994.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). World Energy Outlook 2017: China. **IEA:** International Energy Agency. 2017. Disponível em: <<https://www.iea.org/weo/china/>>. Acesso em 2 maio 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). World Energy Outlook 2015. **IEA:** International Energy Agency. 2018. Disponível em: <<https://www.iea.org/weo/>>. Acesso em 2 maio 2019.

JIANG, L.; LI, C.; WANG, C.; XU, N.; CHU, H. Utilization of flue gas desulfurization gypsum as an activation agent for high-volume slag concret. **Journal of Cleaner Production**, 205, pp. 589-598, China, 2018.

JIANG, Y.; WU, M.C.M.; SU, Q.; LU, M.; LIN, C. Dry FGD by-product characteristic and utilization - international perspective, 2013. Disponível em: <<http://www.flyash.info/2011/189-Wu-2011.pdf>>. Acesso em: Junho, 2018.

KAHN, H.; FRONZAGLIA, G.C. Análises quantitativas por difração de raios x em engenharia mineral – aplicação dos métodos de Rietveld e do padrão interno. **EPUSP**, São Paulo. p. 1–18, 2000.

KIIL, S.; MICHELSEN, M.L.; DAM-JOHANSEN, K. Experimental investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization pilot plant. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.37, n.7, p. 2792–2806, 1998.

LADD, M.F.C.; PALMER, R.A. Structure Determination by X-Ray Crystallography. **Plenum Press** . V. 2, 518 f. Nova York, 1985.

LEE, Y.B.; BIGHAM, J.M.; DICK, W.A.; JONES, E.S.; RAMSIER, C. Influence of soil pH and application rate on the oxidation of calcium sulfite derived from flue gas desulfurization. **J. Environ. Qual.** v.36, n.1. p.298-304, 2007.

LEIVA, C.; ARENAS, G.; VILCHES, L.F.; VALE, J.; GIMENEZ, A.; BALLESTEROS, J.C.; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. Use of FGD gypsum in fire resistant panels. **Waste Management**, 30, pp. 1123-1129, Seville, 2010.

LIMA, M.T.S.L.; de SOUZA, M.C. Considering on the Use of Thermal Power Plants in Brazil. **Ciência e Natura**. Diamantina, 37, pp. 17-23. 2014.

LINDGREN, M.; LINDBERG, J.A.N.; Analytica Chimica Acta. **Elsevier Scientific Publishing Company**, Amsterdam - Printed. v. 141, p. 279–286, 1982.

LIU, R.; GUO, B.; REN, A.; BIAN, J. Studies on characteristics of semi-dry FGD ash from iron industry. **IEEE**. Shijiazhuang, China, 978, pp. 2902-2908. 2009.

LIU, R.; GUO, B.; REN, A.; BIAN, J. The chemical and oxidation characteristics of semi-dry flue gas desulfurization ash from a steel factory. **Waste Management & Research**. Shijiazhuang, China, 28, pp. 865-871. 2010.

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

MATSUNO, T.; TAKAYANAGI, H.; FURUHATA, K.; KOISHI, M.; OGURA, H. The Crystal Structure of Calcium Sulfite Hemihydrate. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 57, pp. 1155-1156, Samigahara, 1984.

METROHM. Automation in Ion chromatography. 2013. Disponível em: <<https://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/cromatografia-de-ions/930-compact-ic-flex/29301100>> Acessado em: Abril, 2019.

MICHALSKI, R. Ion Chromatography Applications in Wastewater Analysis. **Separations**, 5, 16-28, Zabrze, 2018.

MONTGOMERY, D.C. Design and Analysis of Experiments. **John Wiley & Sons, Inc.** 6 Ed. 659 p., Danvers, 2005.

MOUSTAFA, Y.M.; MORSI, R.E. Ion Exchange Chromatography – An Overview. **INTECH**. Chapter 1. 30 f. Cairo, 2013.

MUNOZ-GUILLENA, M.J.; LINARES-SOLANO, A.; DE LECEA, C.S. A study of CaO-SO₂ interaction in the presence of O₂. **Applied Surface Science** .v. 15, p. 289–295, 1994.

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C.; ANDERSON-COOK, C.M. Response Surface Methodology. **John Wiley & Sons, Inc.** 3 ed. 705 p., Nova Jersey, 2009.

OSTROFF, N.; TAKVORYAN, E.N. Flue gas scrubbing and conversion of calcium sulfite to calcium sulfate. **US PATENT** 4024220 A, 1975.

REN, L.; WANG, W.; MA, C.; XU, X.; DONG, Y. Study on a New Utilization Method for Dry and Semi-dry Desulfurization FDG Residues. **Ieee**. Jinan, China, 978, pp. 2487-2490. 2009.

RODRIGUES, I.N. **Adequação de Planta Piloto de Conversão de Sulfitos de Resíduos de Dessulfurização de Gás Exausto de Termelétrica a Carvão**. 127 p. Projeto Final (Graduação em Química Industrial) – Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2018.

ROPP, R. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. **Elsevier Science Technology**. pp. 145–148, 2013.

SMALL, H. Ion Chromatography. **Modern Analytical Chemistry**, Vol. 1, ISBN 878-1-4899-2544-2, 1989.

SMYKATZ-KLOSS, W. Differential Thermal Analysis: Application and Results in Mineralogy. **Springer-Verlag**. Vol. 1, ISBN-13: 978-3-642-65953-9, 1974.

STASZAK, K.; WIESZCZYCKA, K. Energy Industry. **Physical Sciences Reviews**, DOI: 10.1515/psr-2018-0023, Polônia, 2018.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M.G. X-Ray Diffraction. **Springer Science + Business Media, LLC**. V. 1, 275 f. Nova York, 1988.

TELESCA, A.; MARROCCOLI, M.; CALABRESE, D.; VALENTI, G.L.; MONTAGNARO, F. Flue gas desulfurization gypsum and coal fly ash as basic components of prefabricated building materials. **Waste Management**, 33, pp. 628-633, Potenza, 2013.

WANG, Y.W.; MELDRUM, F.C. Additives stabilize calcium sulfate hemihydrate (bassanite) in solution. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 220-255, 2012.

XIAO, R.; SONG, Q. Characterization and kinetics of reduction of CaSO₄ with carbon monoxide for chemical-looping combustion. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 12, p. 2524–2539, 2011.

XIE, M.; LI, P.; GUO, H.; GAO, L.; YU, J. Ternary system of Fe-based ionic liquid, ethanol and water for wet flue gas desulfurization. **Chin. J. Chem. Eng.**, v. 20, p. 140–145, 2012.

XU, G.; GUO, Q.; KANEKO, T.; KATO, K. A new semi-dry desulfurization process using a powder-particle spouted bed. **Advances In Environmental Research**. Kiryu, Japan, 4, pp. 9-18. 2000.

XUE, W.; LI, Y.; ZHU, T.; JING, P.; WANG, J. Simulation of the heterogeneous semi-dry flue gas desulfurization in a pilot CFB riser using the two-fluid model. **Chemical Engineering Journal**. Beijing, China, 264, pp. 479-486. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714014934?via=ihub>>. Acesso em: 22 jan. 2018.

YANG, J., WU, H.; TENG, N.; JI, D.; LEE, S. Novel attempts for the synthesis of calcium sulfate hydrates in calcium chloride solutions under atmospheric conditions. **Ceramics International**. v. 38, p. 381–387, 2012.

YAO, X.; WANG, W.; LIU, M.; YAO, Y.; WU, S. Synergistic use of industrial solid waste mixtures to prepare ready-to-use lightweight porous concrete. **Journal of Cleaner Production**, 211, pp. 1034-1043, China, 2019.

YU, Y.P.; FANG, Y.; CHAI, S.Y.; ZHUANG, Z.Z. Properties of semi-dry flue gas desulfurization ash and used for phosphorus removal. **International Conference on Computer Information and Automation Engineering: Materials Science and Engineering**, 359, China, 2018.

ZAREMBA, T.; MOKROSZ, W.; HEHLMANN, J.; SZWALIKOWSKA, A.; STAPINSKI, G. Properties of the wastes produced in the semi-dry FGD installation. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**. Gliwice, 93, pp. 439-443. 2008.

ZEVIN, L.S.; KIMMEL, G. Quantitative X-Ray Diffractometry. **Springer**. V. 1, 389 f. Nova York, 1995.

ZHANG, Y.; WANG, T.; YANG, H.; ZHANG, H.; ZHANG, X. Experimental study on SO₂ recovery using a sodium–zinc sorbent based flue gas desulfurization technology. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 1, p. 241–246, 2015.

ZHANG, Y.; YU, P.; PAN, F.; HE, Y. The synergistic effect of Aft enhancement and expansion in Portland cement-aluminate cement-FGD gypsum composite cementitious system. **Construction and Building Materials**, 190, pp. 985-994, China, 2018.

ZHOU, Y.; WANG, D.; ZHANG, M. Study on multiphase flow and mixing in semidry flue gas desulfurization with a multifluid alkaline spray generator using particle image velocimetry. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 12, p. 5808–5815, 2009.

APÊNDICE A: Perfis TGA das Amostras Geradas nas Corridas de Oxidação de R-FGD pelo Planejamento Experimental

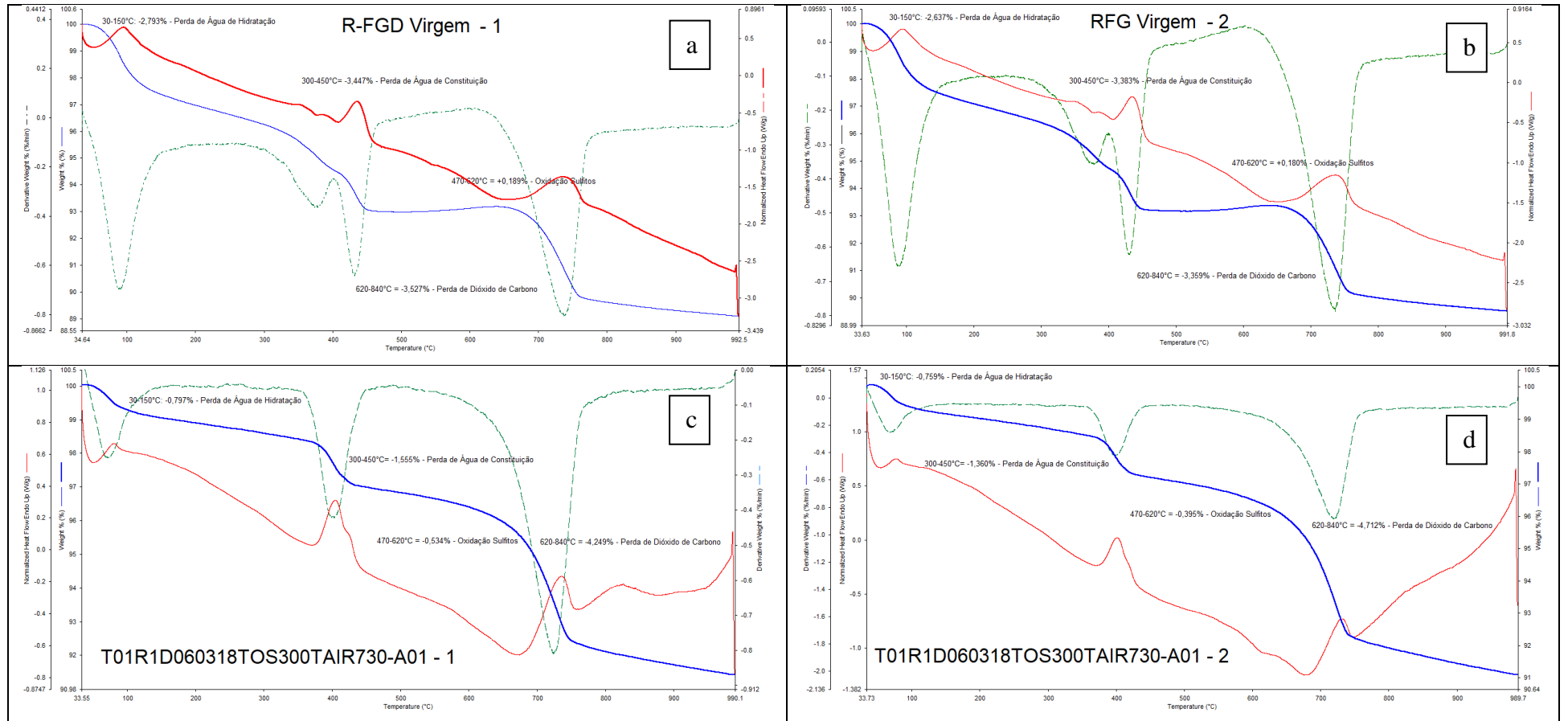


Figura A.1. Perfis TGA: análises duplicatas do R-FGD virgem (a, b) e do R-FGD tratado no ponto 1 do planejamento experimental (c, d).

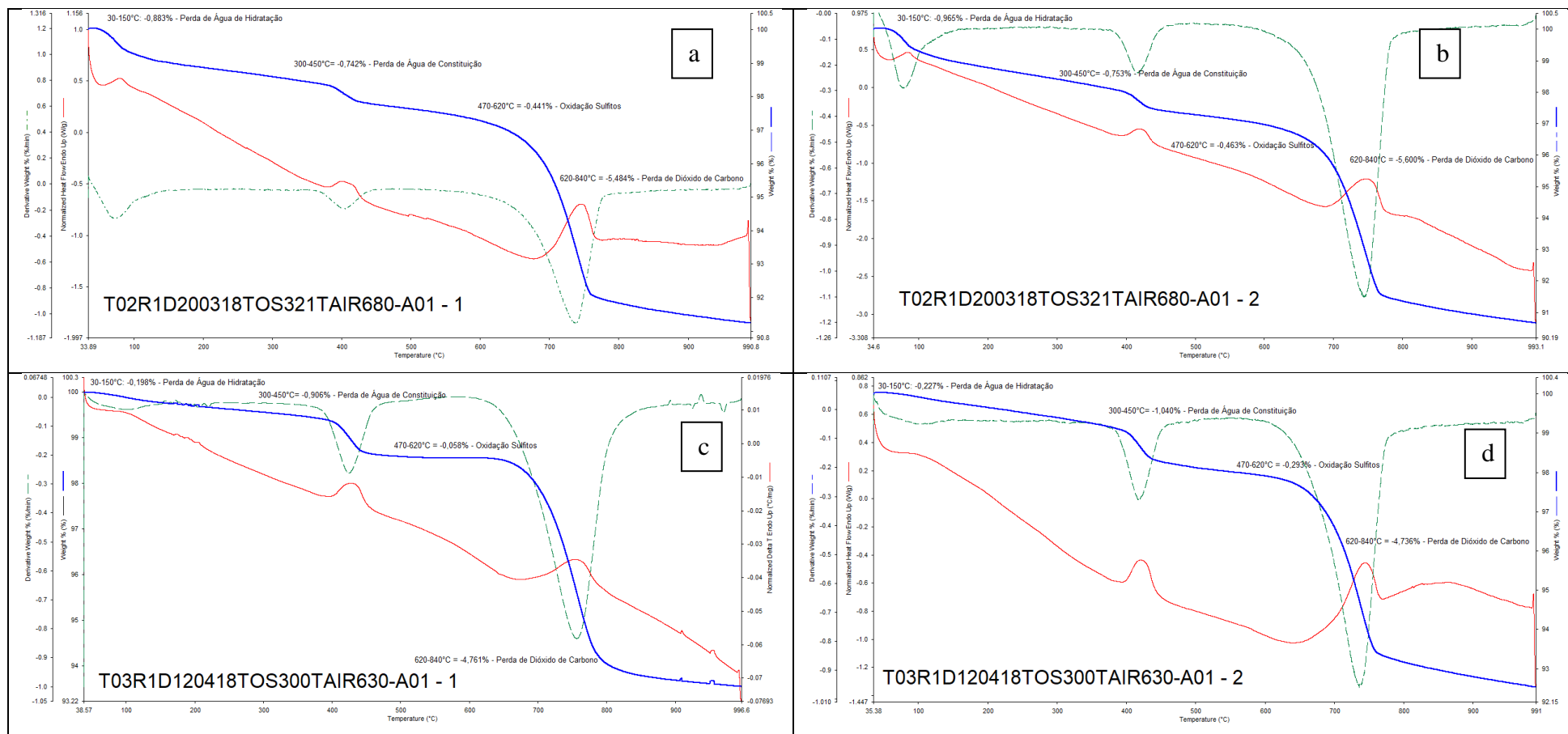


Figura A.2. Perfis TGA: análises duplicatas do R-FGD tratado no ponto 2 (a, b) e do R-FGD tratado no ponto 3 (c, d) ambos do planejamento experimental.

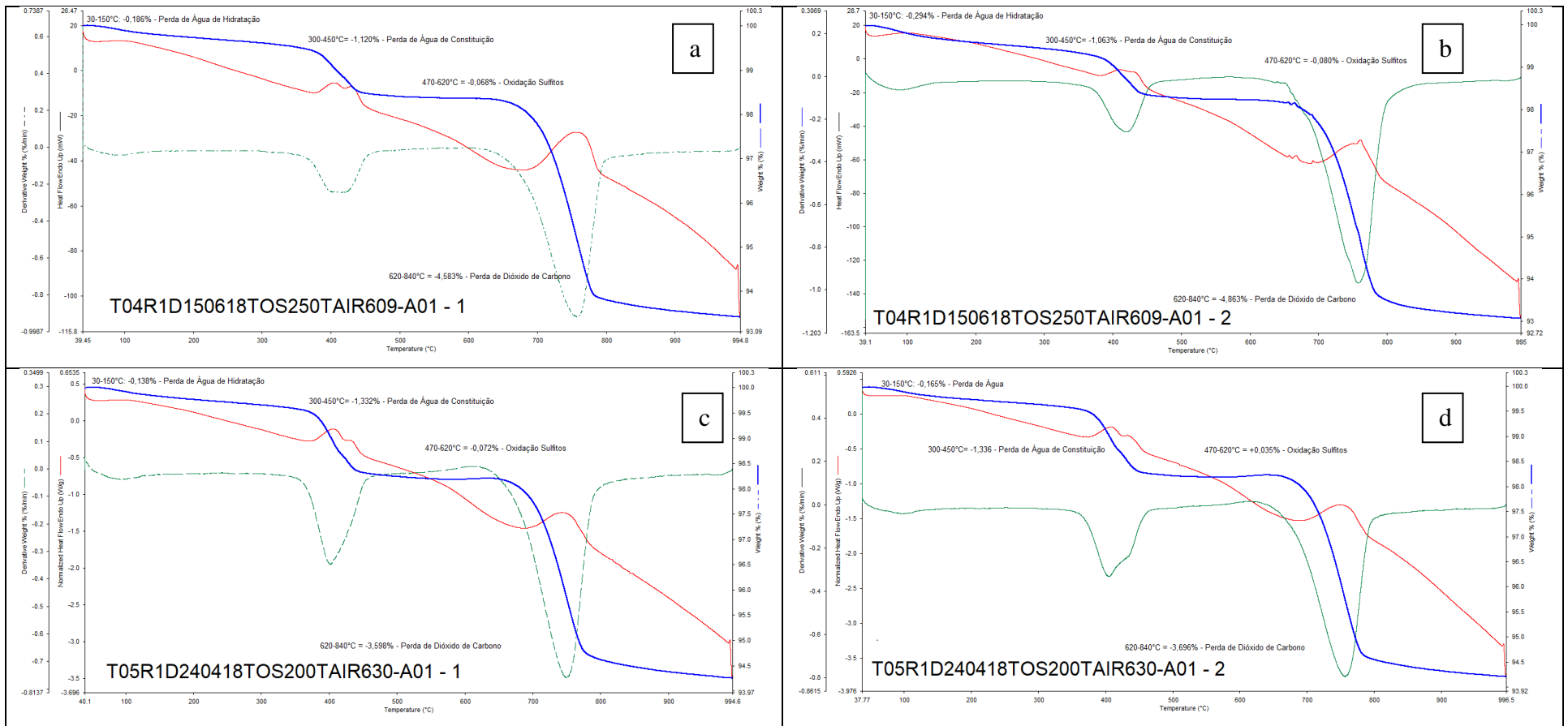


Figura A.3. Perfis TGA: análises duplicatas do R-FGD tratado no ponto 4 (a, b) e do R-FGD tratado no ponto 5 (c, d) ambos do planejamento experimental.

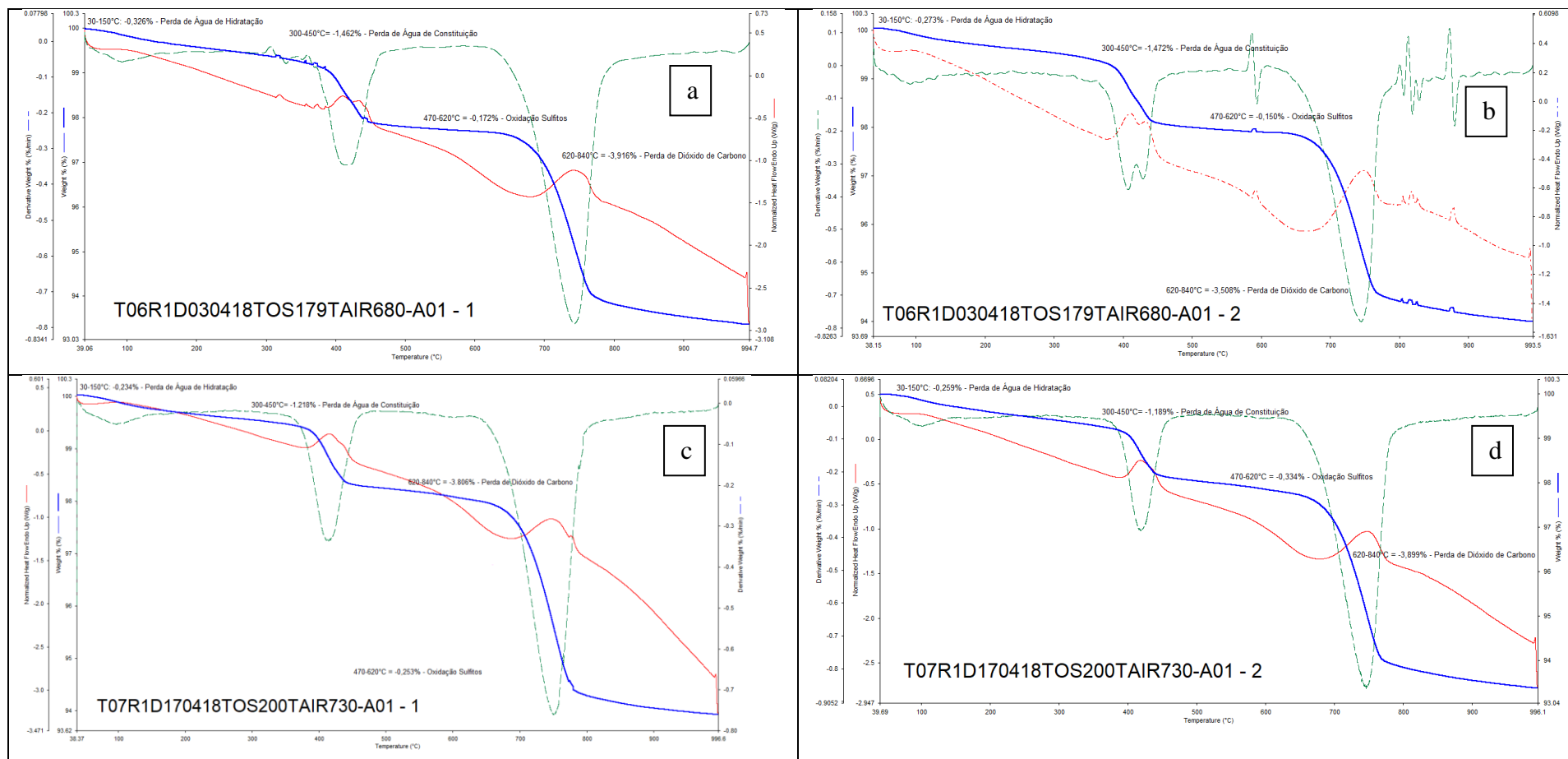


Figura A.4. Perfis TGA: análises duplicatas do R-FGD tratado no ponto 6 (a, b) e do R-FGD tratado no ponto 7 (c, d) ambos do planejamento experimental.

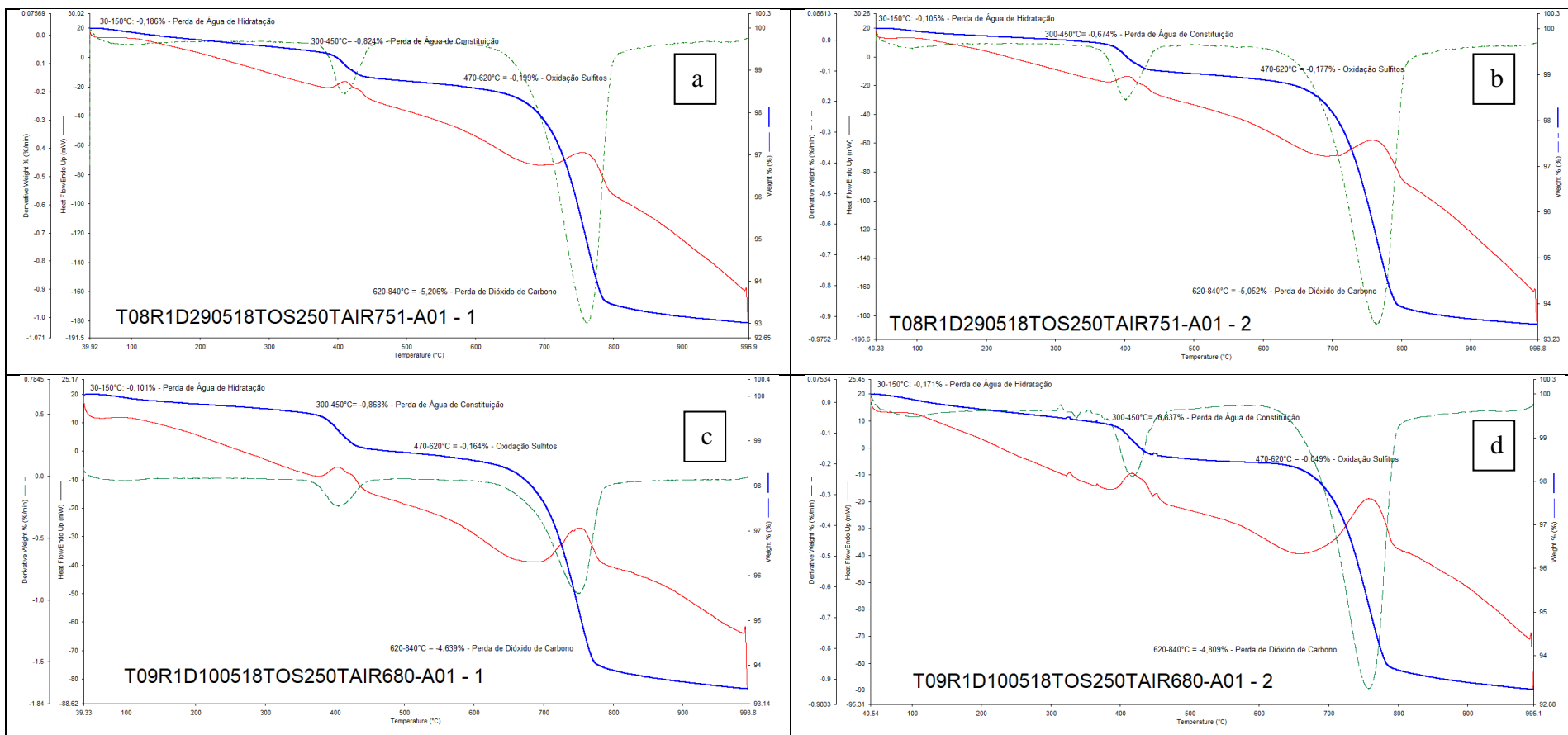


Figura A.5. Perfis TGA: análises duplicatas do R-FGD tratado no ponto 8 (a, b) e do R-FGD tratado no ponto 9.1 (c, d) ambos do planejamento experimental.

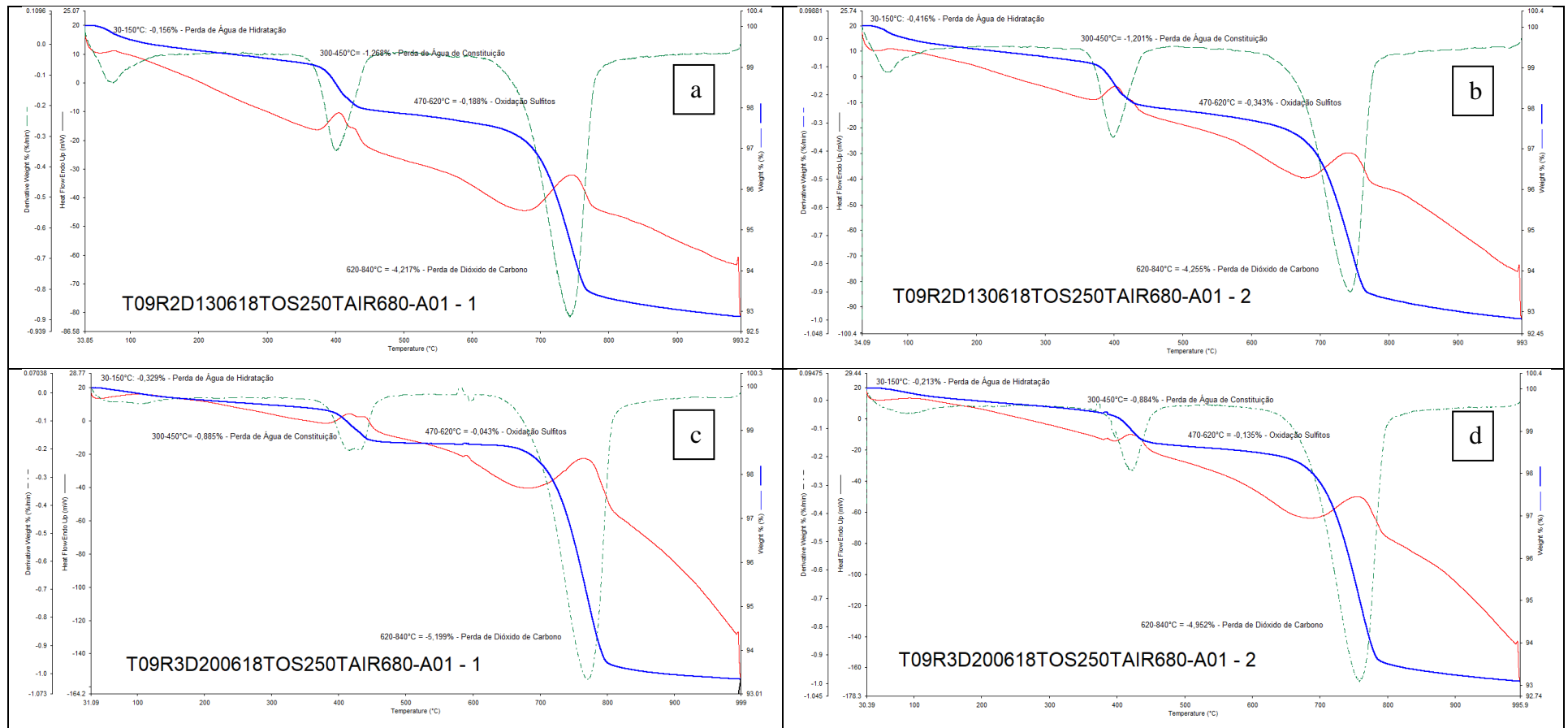


Figura A.6. Perfis TGA: análises duplicatas do R-FGD tratado no ponto 9.2 (a, b) e do R-FGD tratado no ponto 9.3 (c, d) ambos do planejamento experimental.

APÊNDICE B: Cromatogramas IC das Amostras Geradas nas Corridas de Oxidação de R-FGD pelo Planejamento Experimental

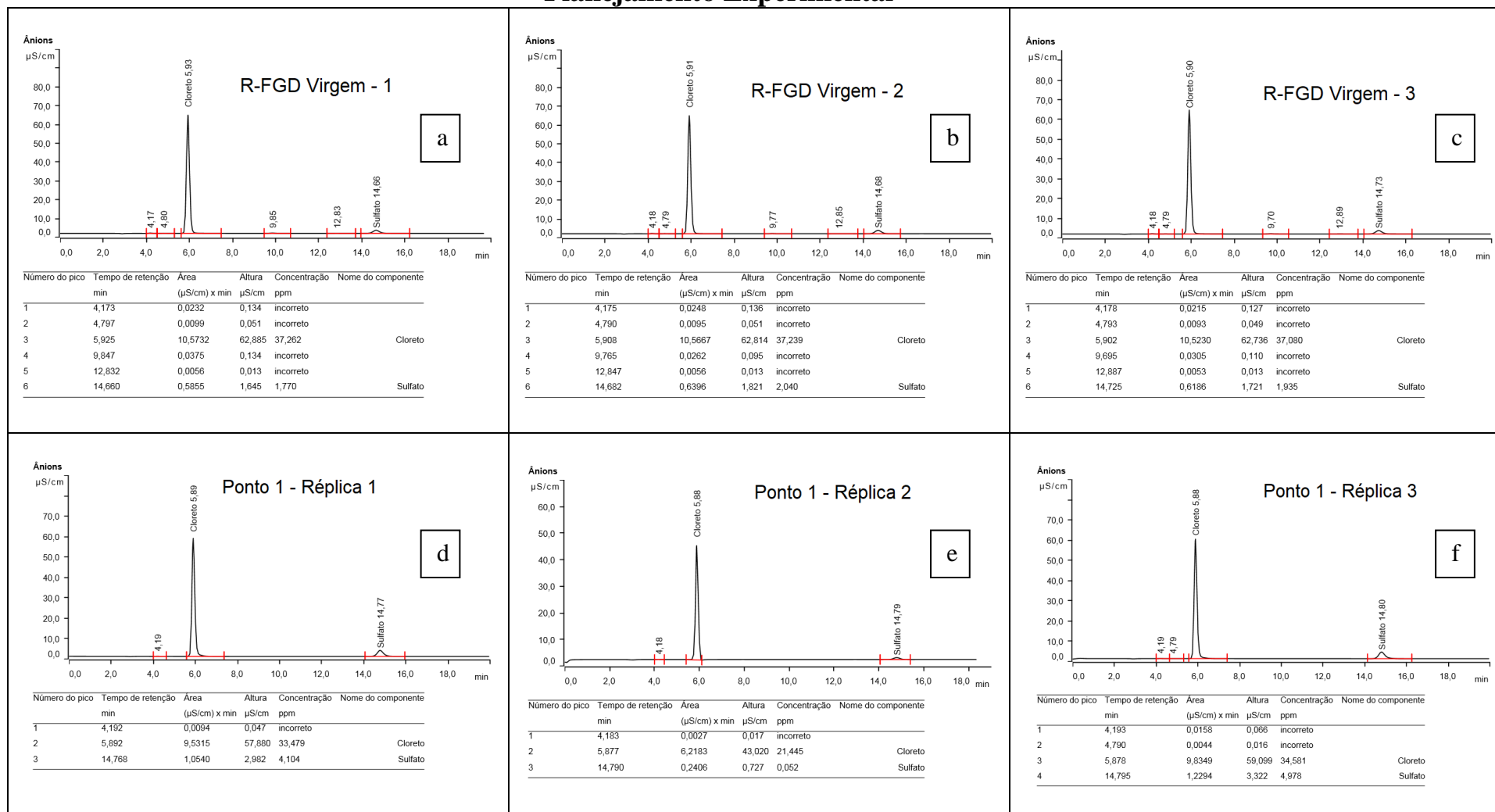


Figura B.1. Cromatogramas IC-ânions em triplicata do R-FGD virgem (a, b, c) e do R-FGD tratado no ponto 1 do planejamento experimental (d, e, f).

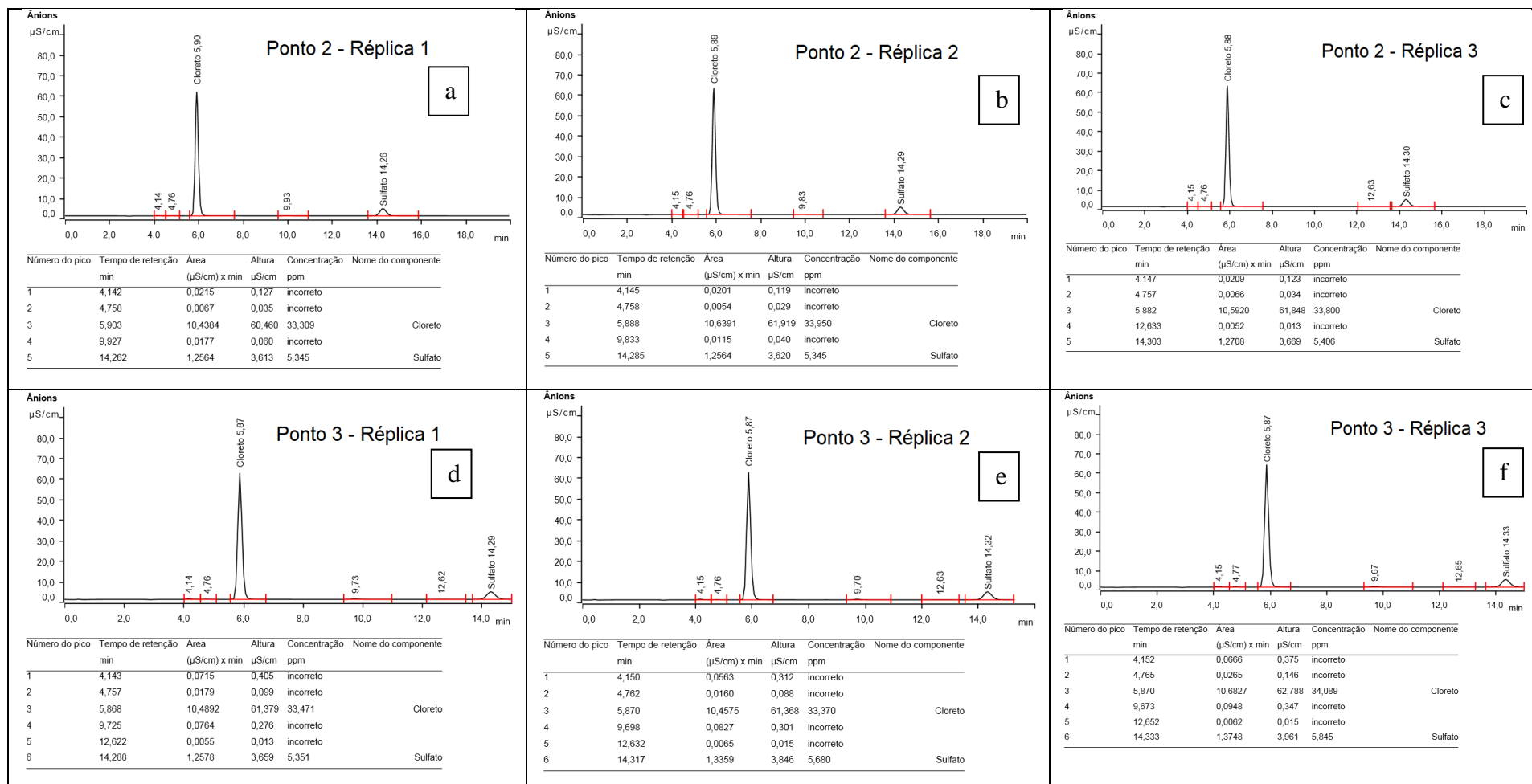


Figura B.2. Cromatogramas IC-ânions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 2 (a, b, c) e do R-FGD tratado no ponto 3 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

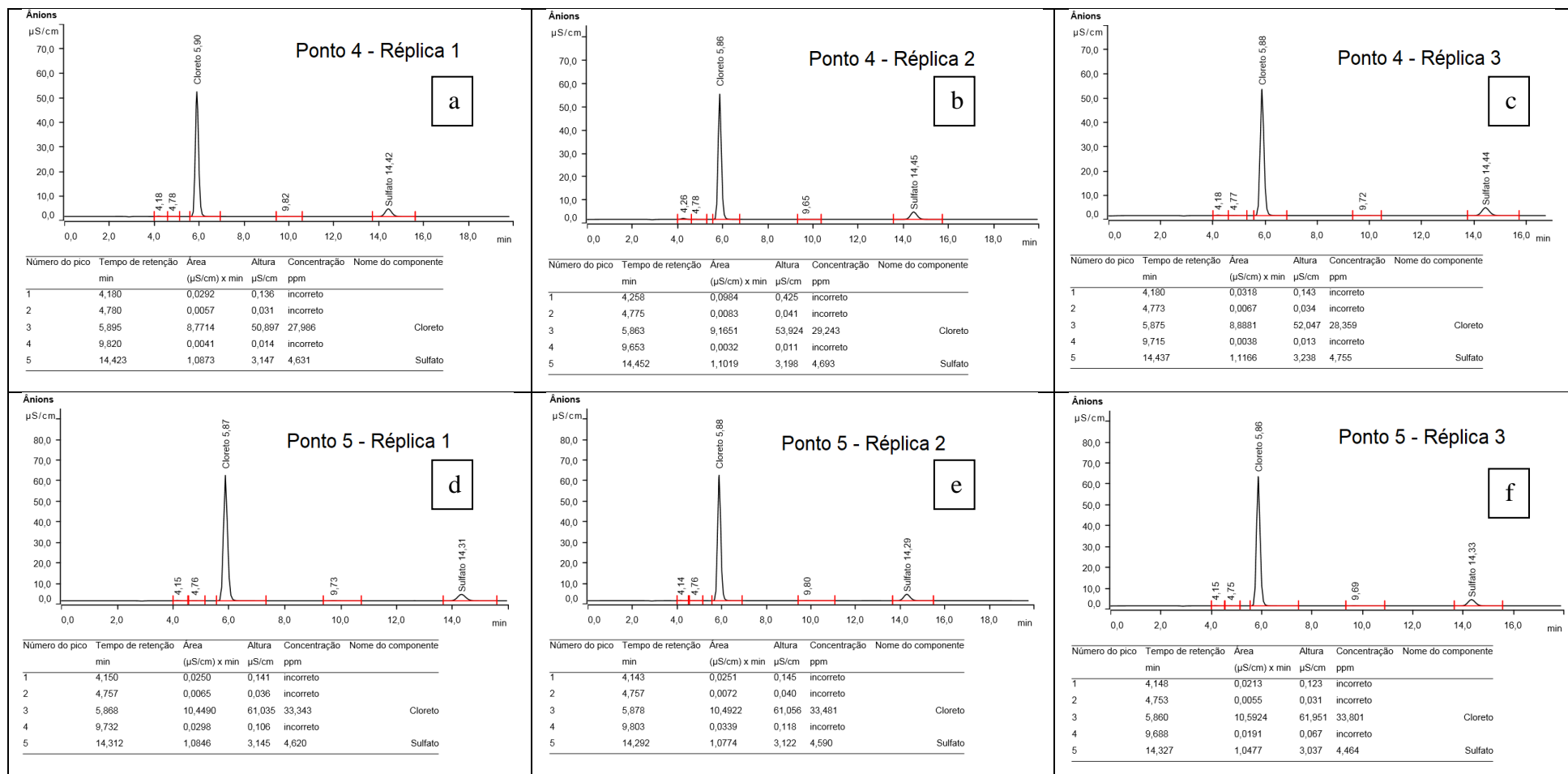


Figura B.3. Cromatogramas IC-ânions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 4 (a, b, c) e do R-FGD tratado no ponto 5 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

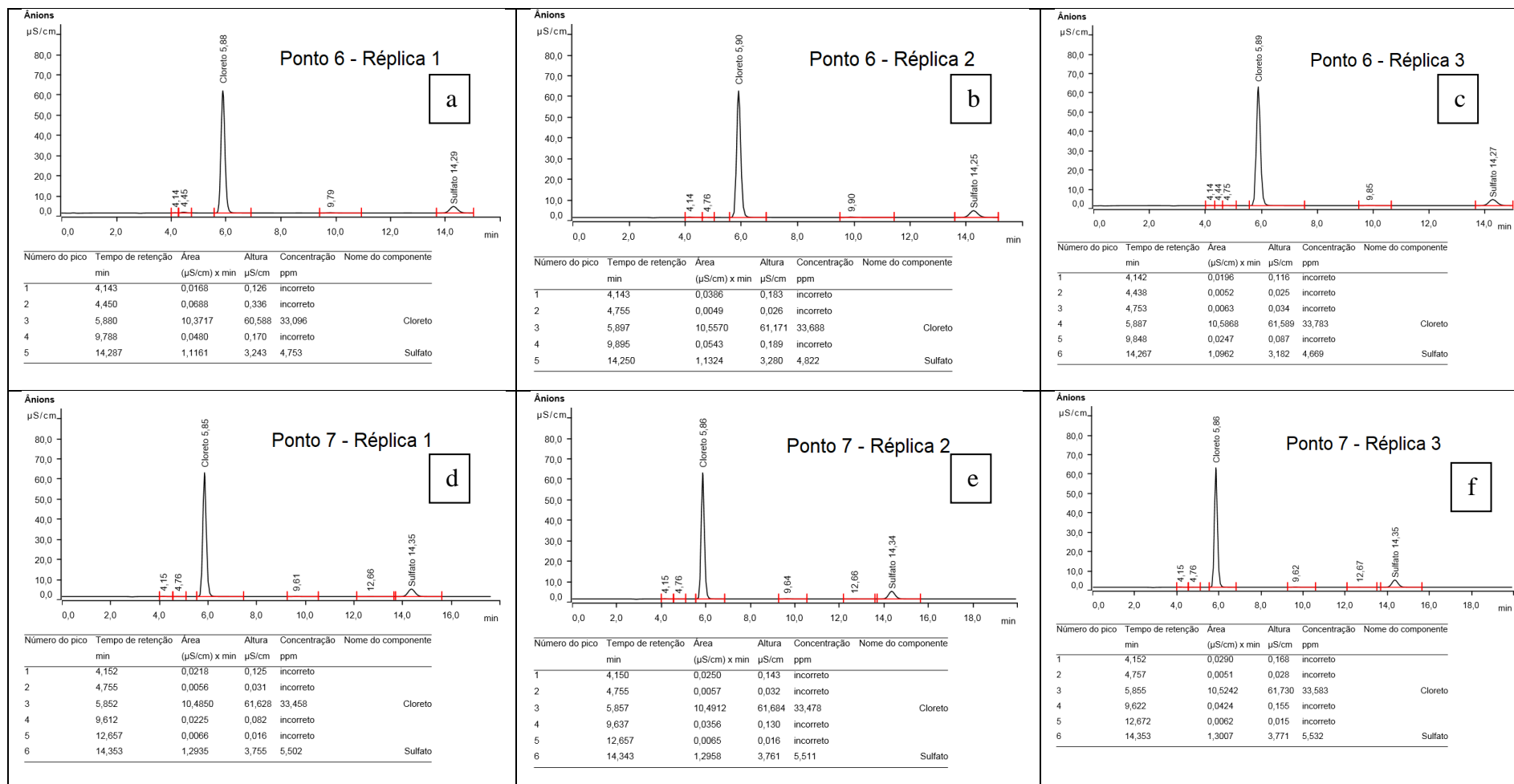


Figura B.4. Cromatogramas IC-ânions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 6 (a, b, c) e do R-FGD tratado no ponto 7 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

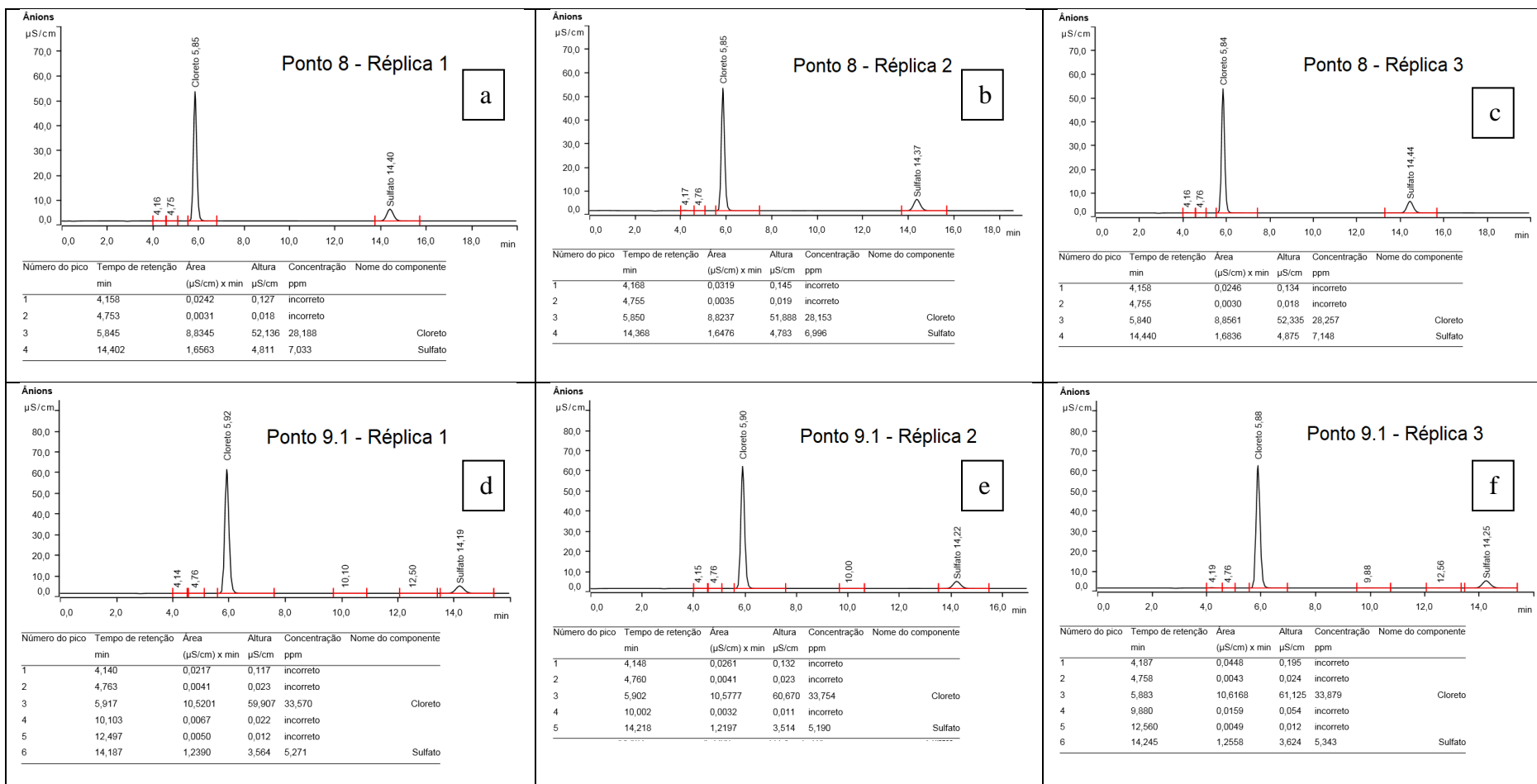


Figura B.5. Cromatogramas IC-ânions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 8 (a, b, c) e do R-FGD tratado no ponto 9 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

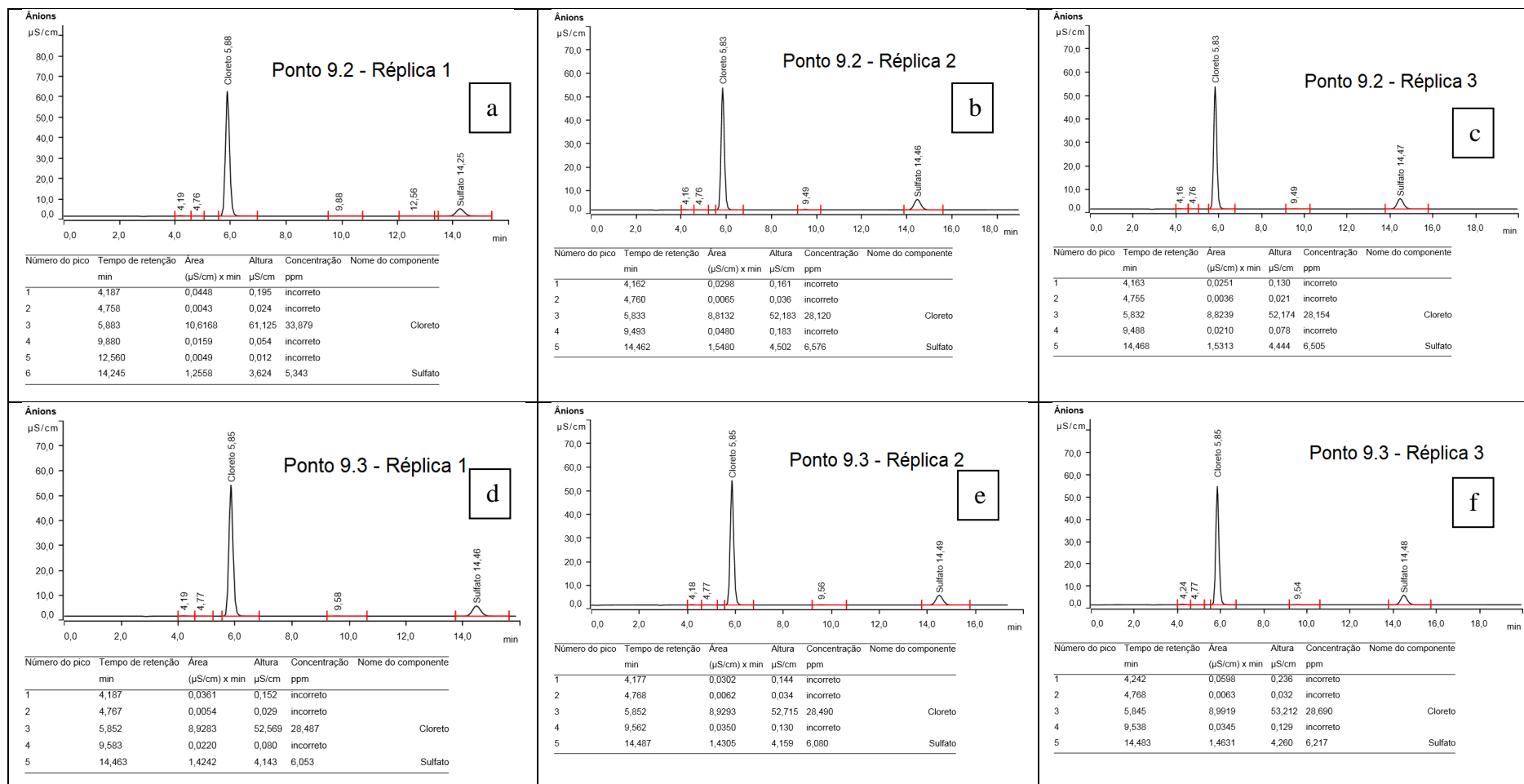


Figura B.6. Cromatogramas IC-ânions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 9.2 (a, b, c) e R-FGD tratado no ponto 9.3 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

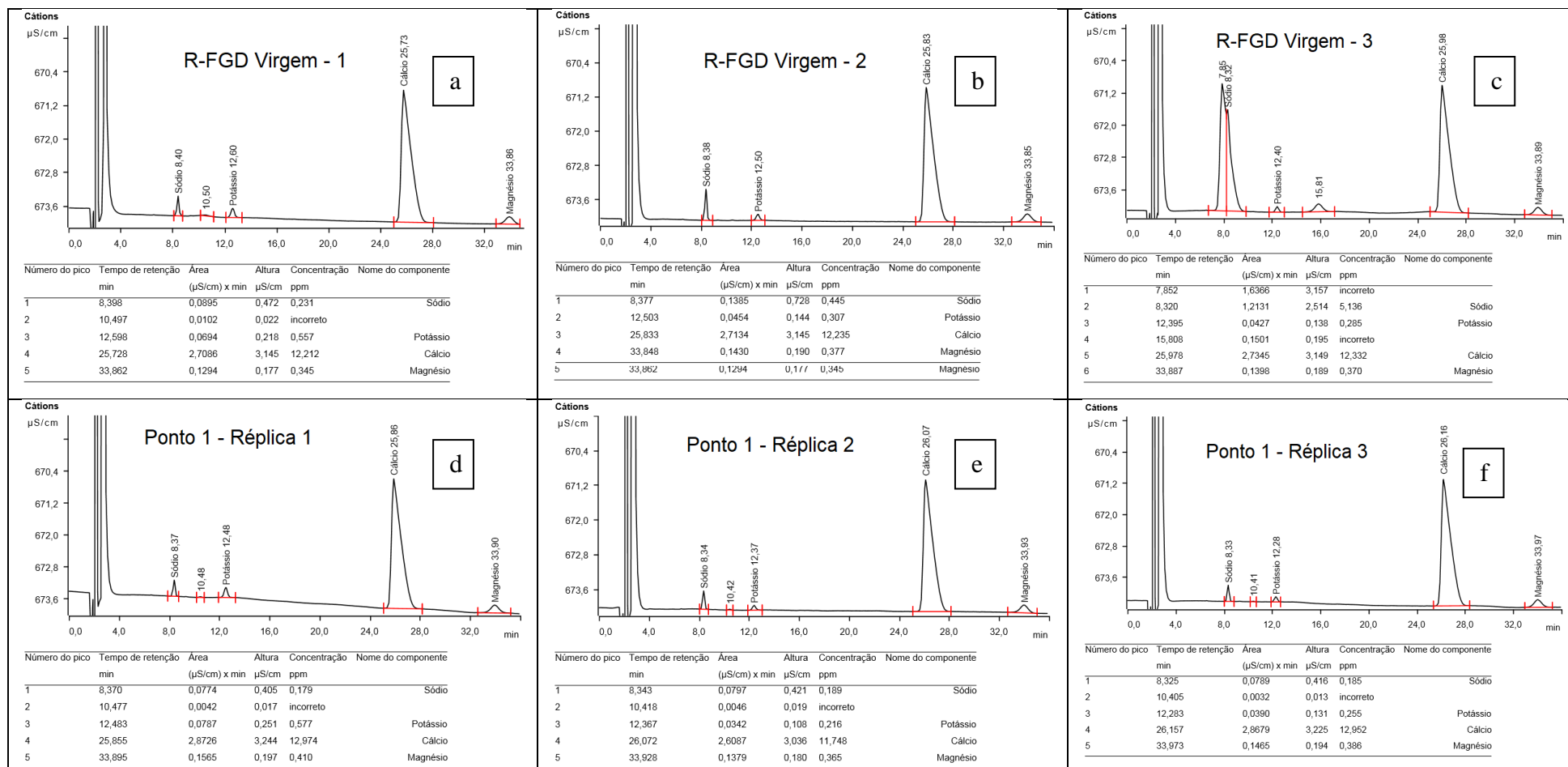


Figura B.7. Cromatogramas IC-cátions em triplicata do R-FGD virgem (a, b, c) e do R-FGD tratado no ponto 1 (d, e, f) do planejamento experimental.

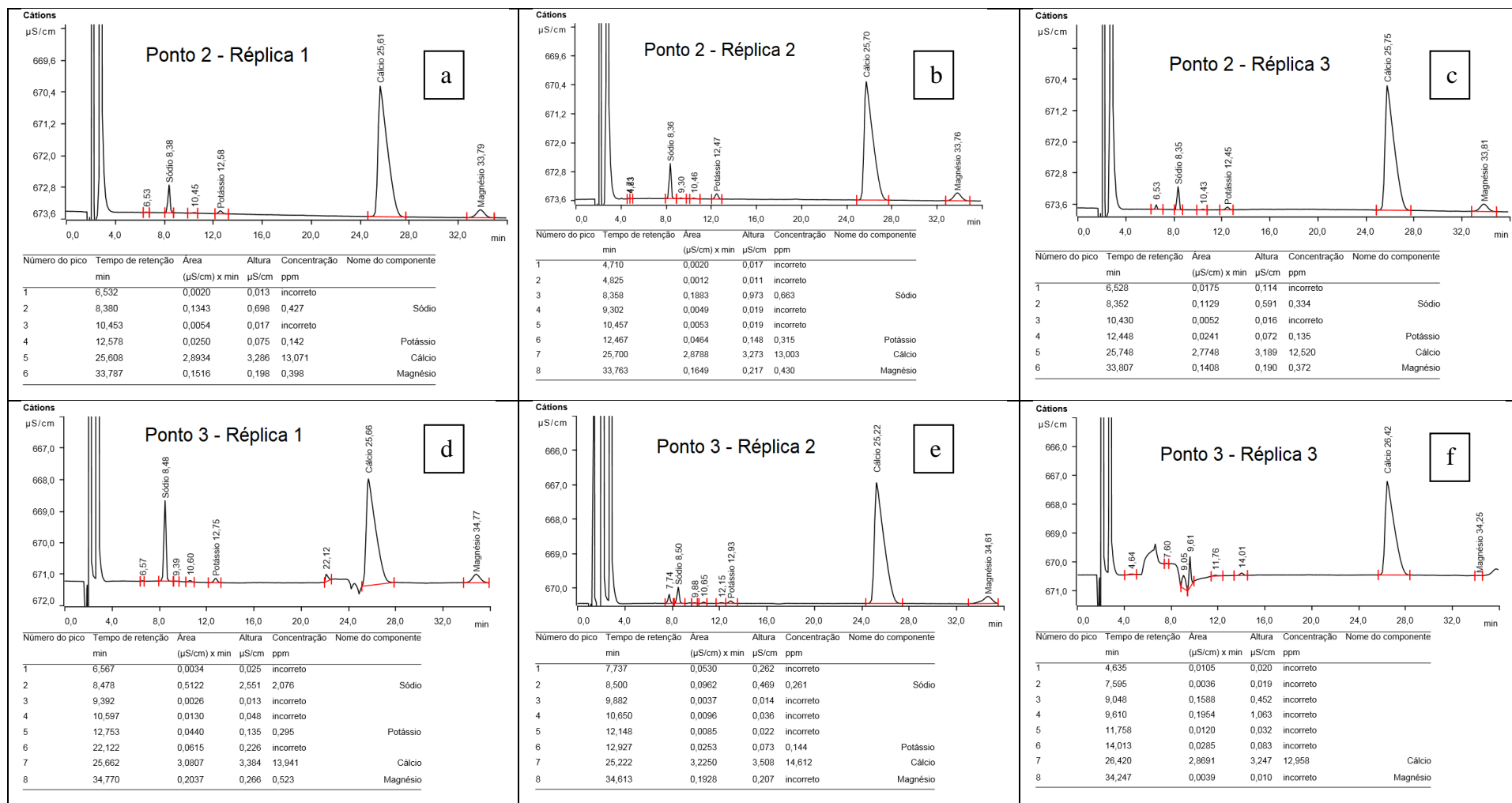


Figura B.8. Cromatogramas IC-cátions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 2 (a, b, c) e do R-FGD tratado no ponto 3 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

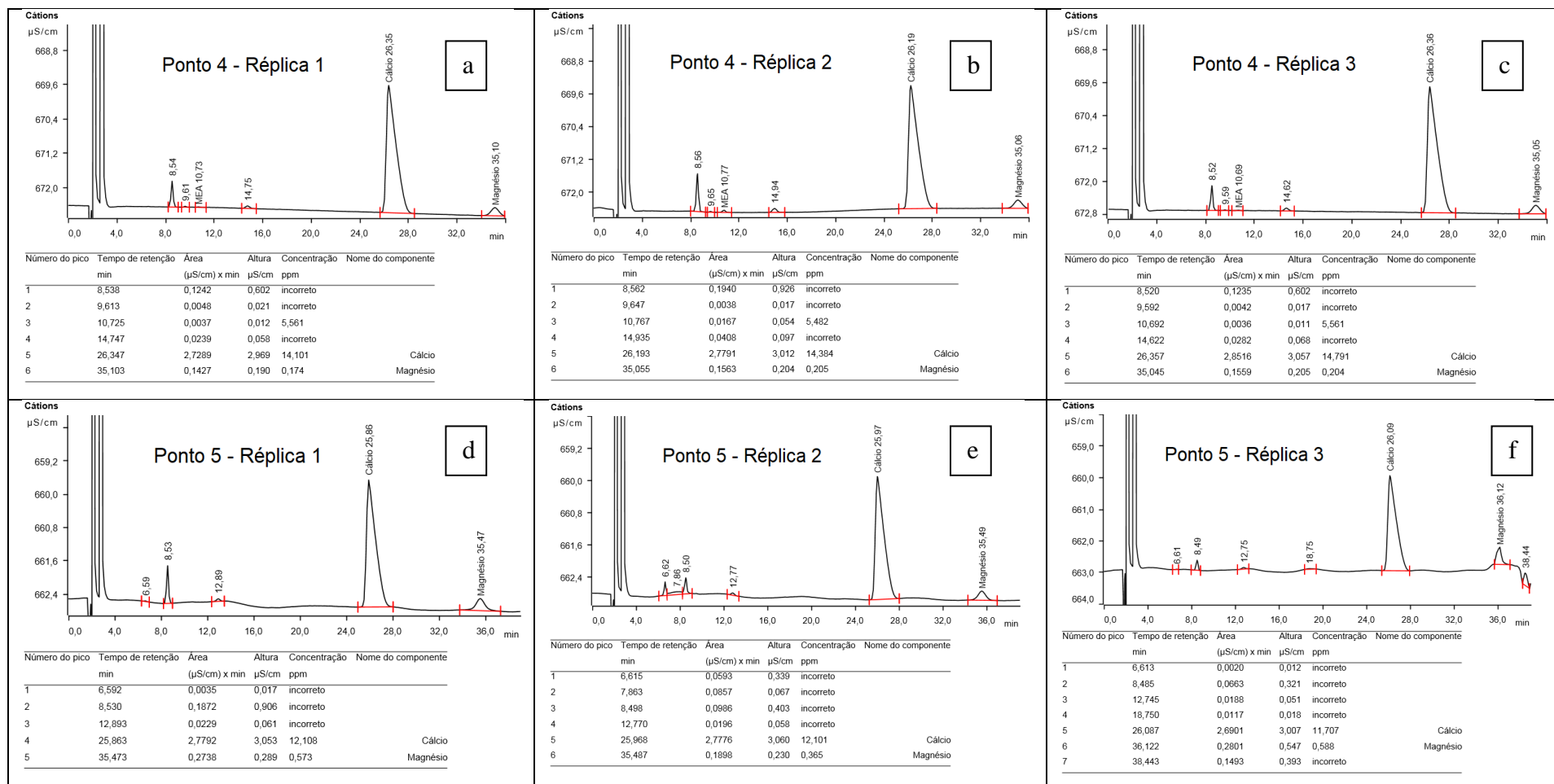


Figura B.9. Cromatogramas IC-cátions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 4 (a, b, c) e do R-FGD tratado no ponto 5 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

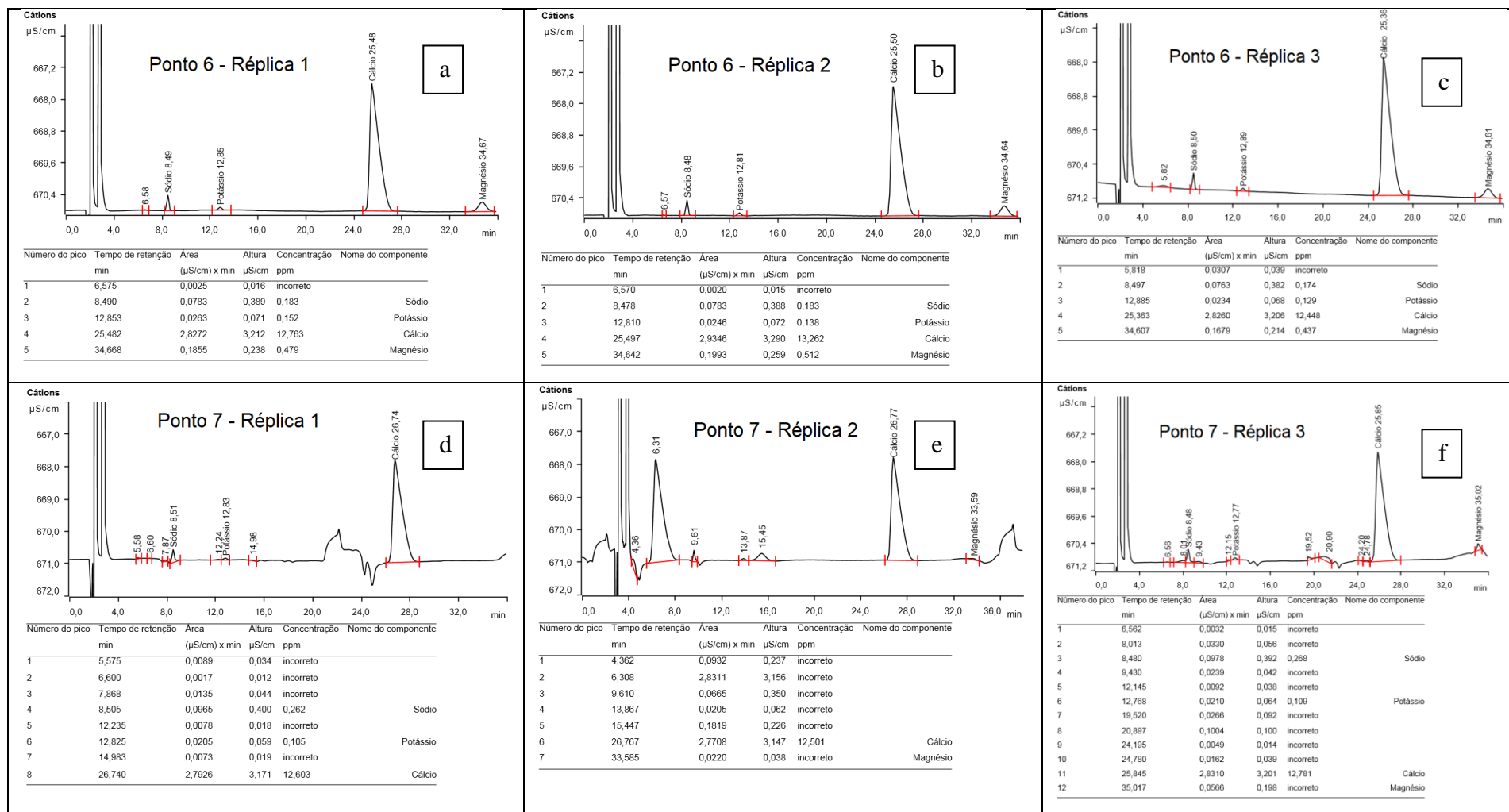


Figura B.10. Cromatogramas IC-cátions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 6 (a, b, c) e R-FGD tratado no ponto 7 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

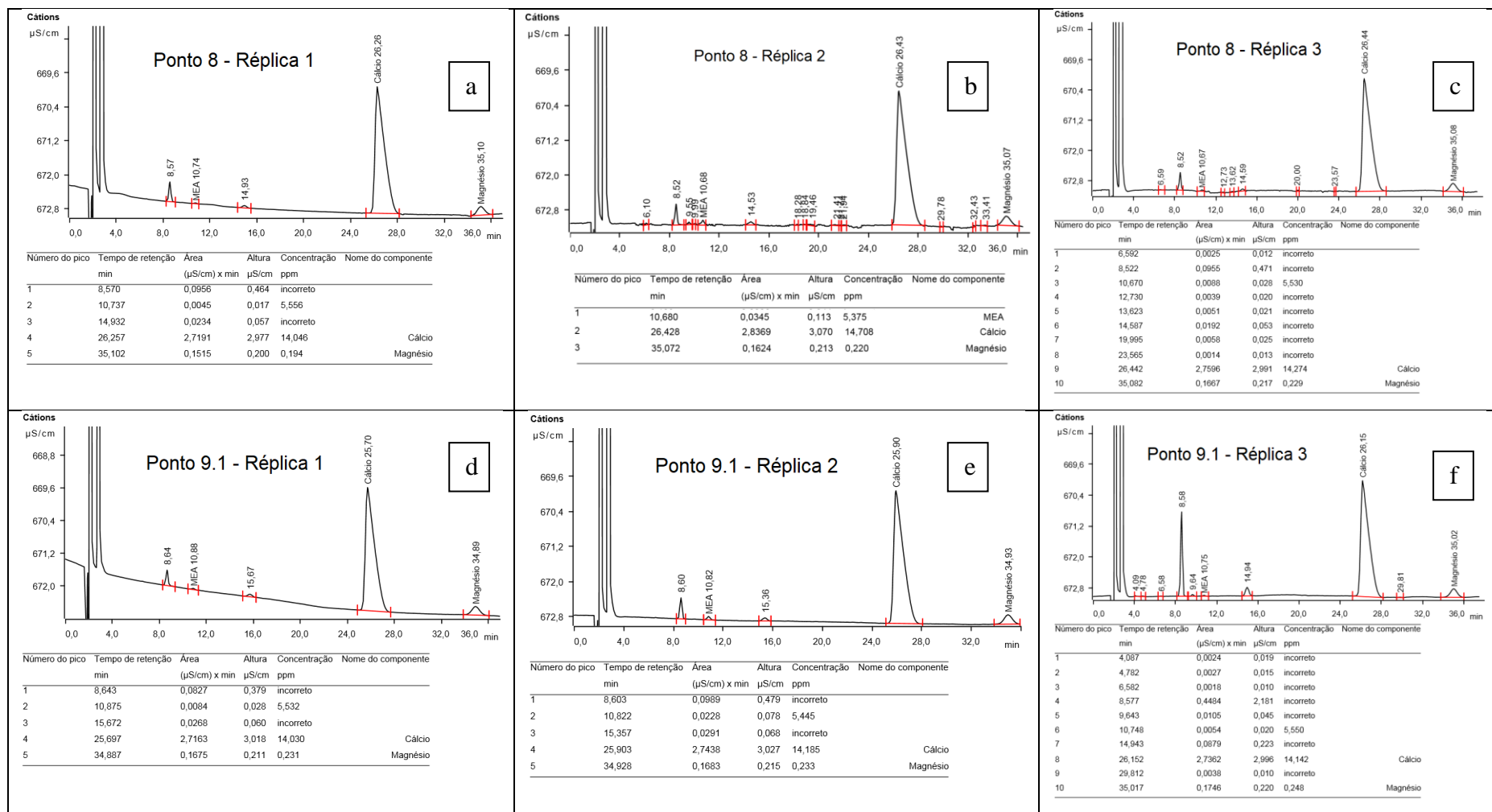


Figura B.11. Cromatogramas IC-cátions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 8 (a, b, c) e R-FGD tratado no ponto 9.1 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

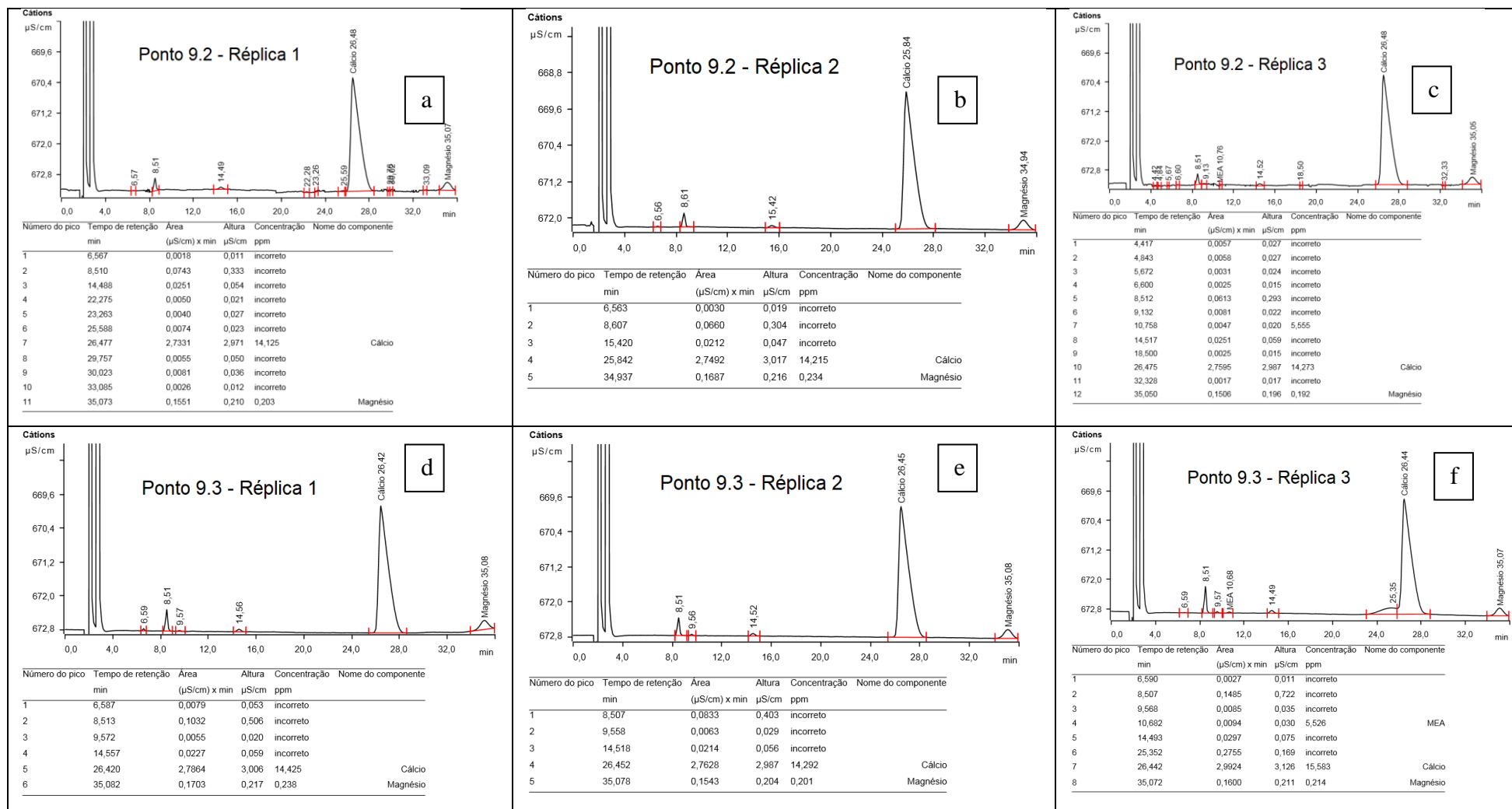


Figura B.12. Cromatogramas IC-cátions em triplicata do R-FGD tratado no ponto 9.2 (a, b, c) e R-FGD tratado no ponto 9.3 (d, e, f) ambos do planejamento experimental.

APÊNDICE C: Perfis de Temperatura na Zona de Reação $TZR(^{\circ}C)$ versus Tempo $t(min)$ nas Corridas de Oxidação de R-FGD pelo Planejamento Experimental: $TZR(t)$ Observado versus $T\hat{Z}R(t)$ Ajustado via Eq. (5.3)

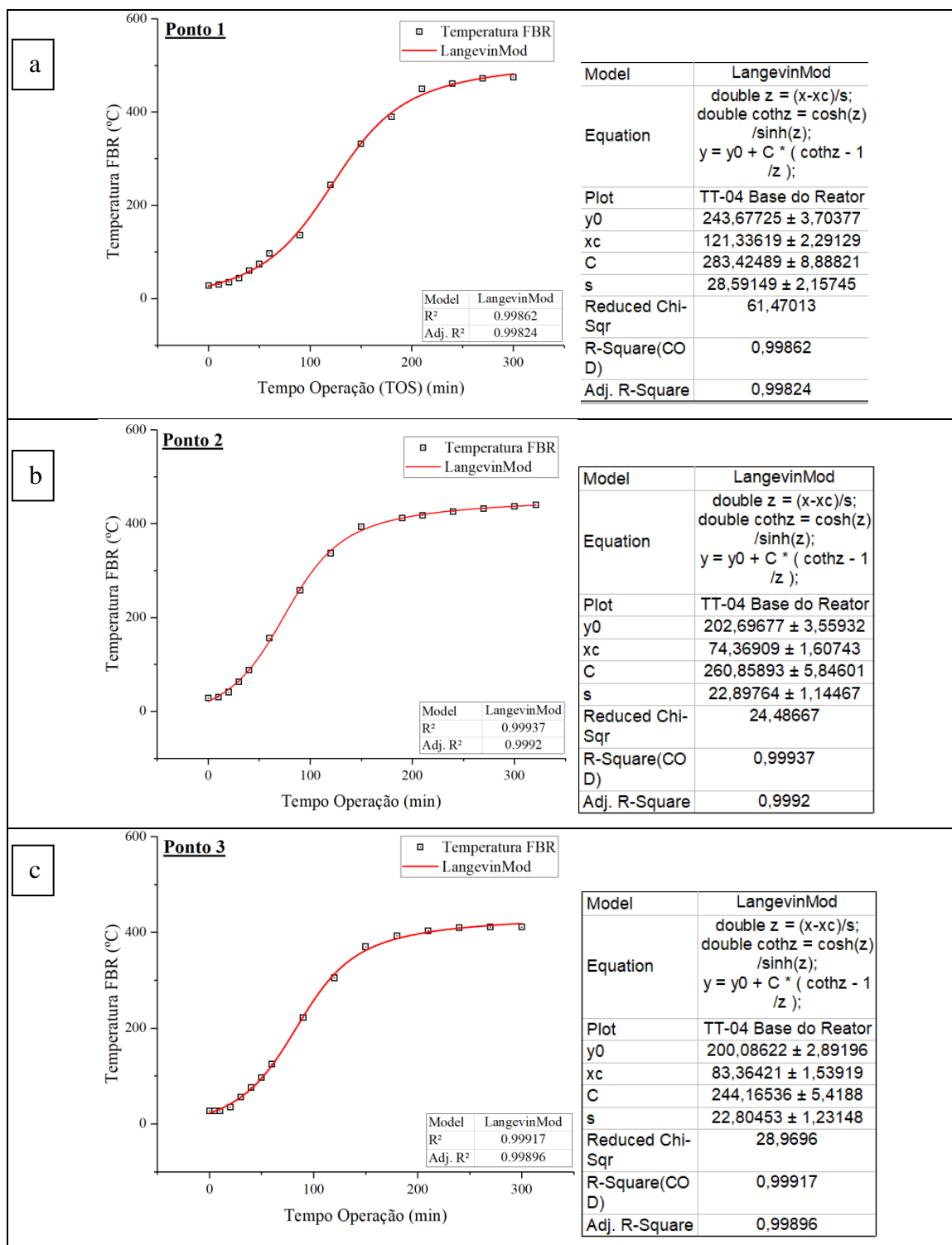


Figura C.1. Perfis TZR versus t observados e suas respectivas Eq. (5.3) ajustadas: corrida 1 (a), corrida 2 (b) e corrida 3 (c).

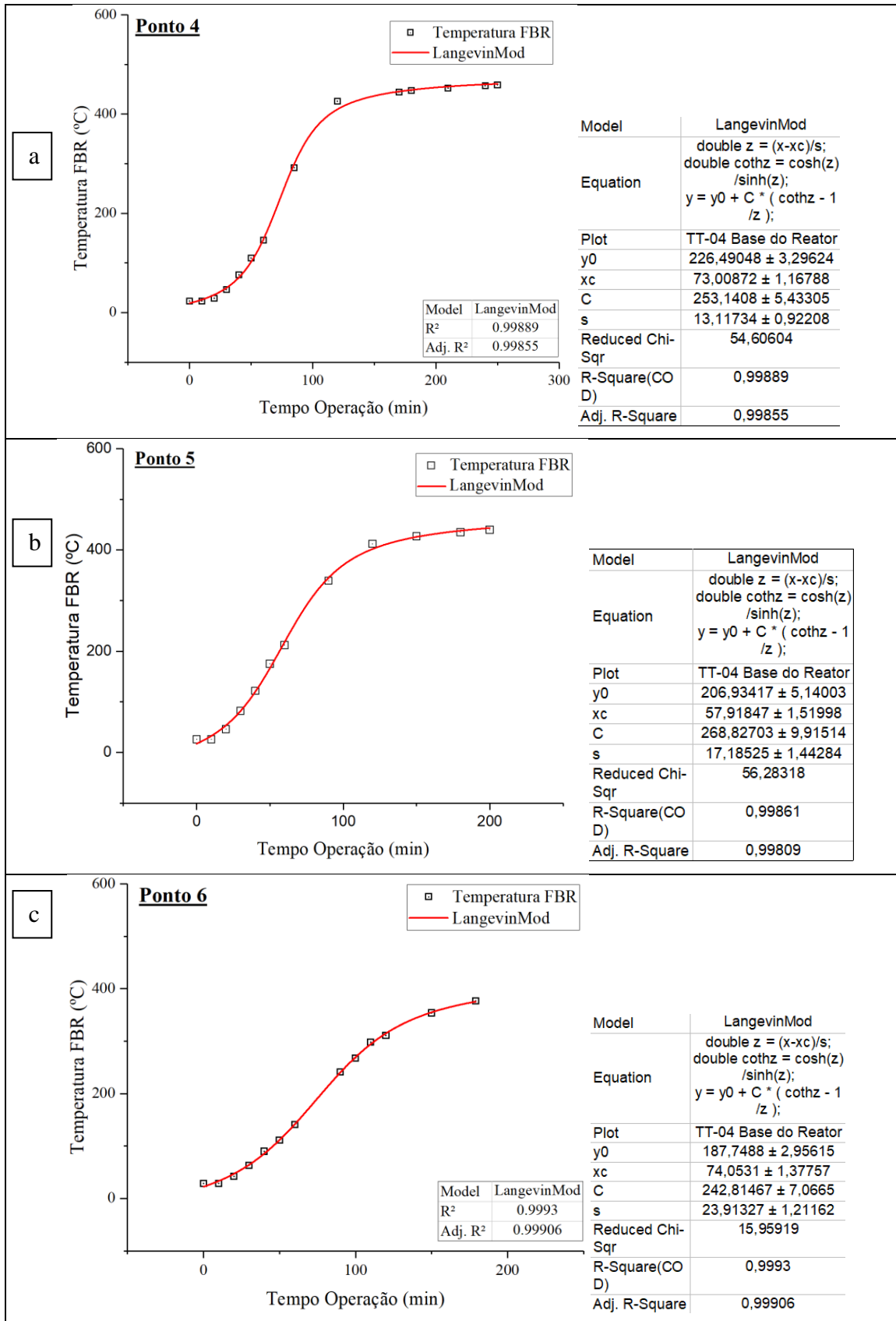


Figura C.2. Perfis TZR versus t observados e suas respectivas Eq. (5.3) ajustadas: corrida 4 (a), corrida 5 (b) e corrida 6 (c).

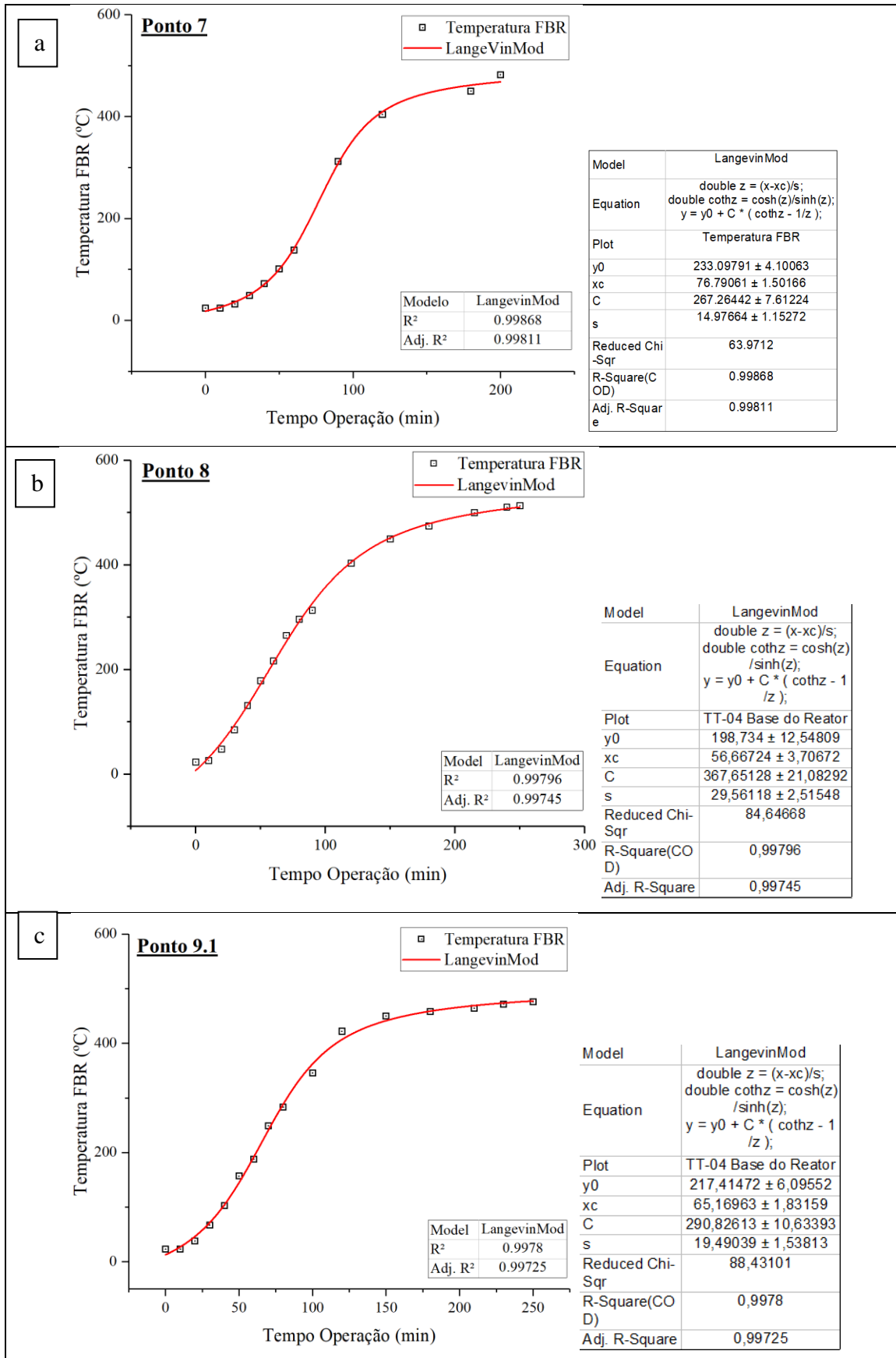


Figura C.3. Perfis *TZR* versus *t* observados e suas respectivas Eq. (5.3) ajustadas: corrida 7 (a), corrida 8 (b) e corrida 9.1 (c).

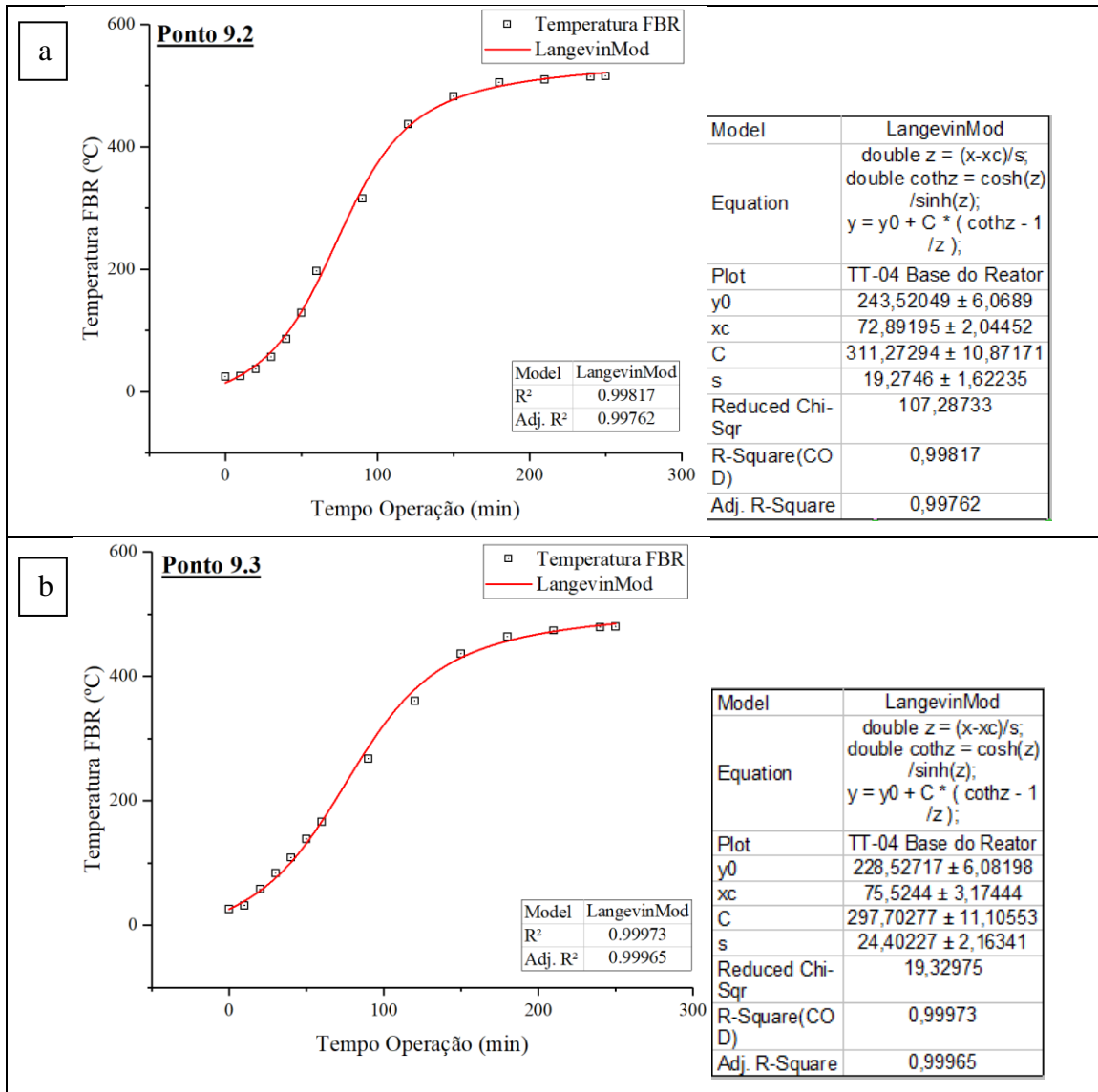


Figura C.4. Perfis TZR versus t observados e suas respectivas Eq. (5.3) ajustadas: corrida 9.2 (a), corrida 9.3 (b).