



**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Engenharia de Processos**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

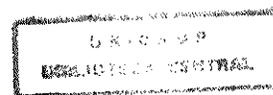
**ESTUDO DO EFEITO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E
QUÍMICOS DE ADSORVENTE SÓLIDO NO PROCESSO
DE ADSORÇÃO DE SO₂ EM CALCÁRIO**

Autor: Angela Mitsuyo Hayashi

Orientador: Prof^ª Dr^ª Meuris Gurgel Carlos da Silva

**Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química**

***Campinas - São Paulo - Brasil
Novembro de 1996***



UNIDAL:	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	H333e
V	E
T.º 31	29.862
PR.º	281/97
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	26/04/97
N.º CPD	

CM-00097975-7

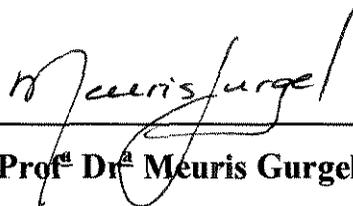
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

H323e Hayashi, Angela Mitsuyo
Estudo do efeito dos parâmetros físicos e químicos de adsorvente sólido no processo de adsorção de SO₂ em calcário / Angela Mitsuyo Hayashi.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadora: Meuris Gurgel Carlos da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

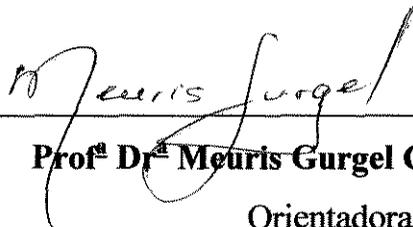
1. Dessulfuração. 2. Adsorção. 3. Calcário. 4. Óxidos de enxofre. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida pela Engenheira Química Angela Mitsuyo Hayashi e aprovada pela comissão julgadora em 12 de novembro de 1996.



Prof^a Dr^a Meuris Gurgel Carlos da Silva

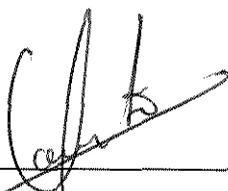
Dissertação defendida e aprovada em 12 de novembro de 1996, pela banca
examinadora constituída pelos professores:



Prof^a Dr^a Meuris Gurgel Carlos da Silva
Orientadora



Prof^a Dr^a Araí Augusta Bernádez Pécora



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

*Aos meus pais, Tsutomu e Shoko e
às minhas irmãs, Hosana e Denise.
Ao Márcio.*

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Meuris Gurgel Carlos da Silva pela orientação e dedicação durante todo o desenvolvimento do trabalho e, principalmente, pelo otimismo e incentivo à realização do mesmo.

À aluna de graduação Carla Andréa Miranda da Silva pela colaboração na realização dos experimentos.

Ao Levi, Fábio e Celso pela montagem do sistema experimental.

À todos os colegas e amigos do Departamento de Termofluidodinâmica pela amizade, pelo convívio e pelas idéias.

À todos os meus amigos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Embracal S/A e Minercal S/A pelo material cedido para a realização do trabalho.

À Rhodia pelo equipamento de segurança imprescindível a realização deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química, pelo oportunidade.

Ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

Ao Márcio, pelo incentivo, pelo carinho, pela presença.

Aos meus pais, por acreditarem em mim.

RESUMO

Os processos de geração de energia, em particular a Combustão em Leito Fluidizado, são responsáveis pela emissão de gases sulfurosos para a atmosfera, gerando sérios problemas ambientais. Visando minimizar estas emissões, têm-se utilizado, durante a combustão, a injeção de sólidos alcalinos, geralmente o calcário, durante a própria queima do combustível fóssil. A eficiência do processo de remoção de SO_2 , através da decomposição térmica do calcário e da reação com o gás, depende principalmente das características do sólido reativo desenvolvido na etapa da calcinação. Os parâmetros físicos que afetam a reatividade do calcário calcinado variam em função das condições operacionais utilizadas no processo.

Este trabalho foi desenvolvido em sistema experimental de leito estacionário e avaliou a influência do tipo de calcário, da temperatura de calcinação e do tempo de calcinação através do estudo dos parâmetros físicos tais como Área Específica, Porosidade e Distribuição de Tamanho de Poros do sólido calcinado. Foram utilizados como adsorventes, dois tipos de calcário, o Calcítico e Dolomítico. A calcinação ocorreu à temperatura na faixa entre 850 - 950°C, e tempo de reação de 60 a 180 minutos, de acordo com um planejamento fatorial. Após a caracterização da estrutura física, os sólidos calcinados foram então sulfatados à 850°C e 120 minutos, com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção de SO_2 destes sólidos.

Os resultados obtidos pelo planejamento fatorial 2^3 utilizado neste trabalho mostraram que o tipo de calcário e a temperatura são os fatores mais relevantes à variação da estrutura física do calcinado. No entanto, ao analisar a capacidade de remoção de SO_2 destes sólidos, observou-se que o tipo de calcário afeta a conversão de forma mais significativa.

ABSTRACT

The process of energy generation, in special, the fluidized bed combustion, is responsible for gas emission to the atmosphere, generating serious environment problems. With the aim to minimize this emission, it has been used the solid alkaline injection, usually the limestone, during the fossil fuel burn. The efficiency of the SO₂ removal process, through the limestone thermal decomposition and reaction with the gas, depends, basically, on the characteristics of the reactant solid developed in the calcination step. The physical parameters that affect the calcinated limestone changes with the operational conditions used in the process.

This work was developed in a fixed bed experimental system and analyzed the influence of the limestone type, the calcination temperature and the calcination time, by study of calcinated limestone physical parameters such as **specific area**, **porosity** and **pore size distribution**. Two types of limestone were used, Calcitic and Dolomitic, like sorbent. The calcination took place at temperature between 850 - 950°C and reacting times of 60 to 180 minutes, according to an experimental design. After the physical structure characterization, the calcined solids were then sulfated at 850°C and 120 minutes, in order to evaluate the capacity of SO₂ removal of these solids.

The results obtained from the experimental design used in this work show that the limestone type and the calcination temperature are the most relevant factors in the calcinated physical structure changes. However, when the SO₂ removal capacity of these solids were analyzed, we observed that the limestone type affects the conversion significantly.

SUMÁRIO

<i>LISTA DE TABELAS</i>	<i>i</i>
<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>iii</i>
<i>NOMENCLATURA</i>	<i>vii</i>
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - Motivação à Pesquisa.....	3
2.2 - Processos de Dessulfurização.....	9
2.3 - Processo de Adsorção com Injeção de Calcário.....	10
2.4 - Considerações sobre o Adsorvente: Calcário.....	11
2.4.1 - Reação de Calcinação.....	13
2.4.2 - Reação de Sulfatação.....	16
2.5 - Reatividade do Adsorvente.....	22
2.5.1 - Parâmetros Químicos.....	22
2.5.2 - Parâmetros Físicos.....	23
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 - Metodologia do Trabalho.....	32
3.2 - Metodologia do Planejamento Fatorial 2 ³	33
3.2.1 - Cálculo do efeito da temperatura de calcinação, tempo de calcinação e tipo de calcário no processo de Calcinação.....	35
3.2.2 - Avaliação dos efeitos.....	35
3.2.3 - Estimativa do Erro padrão.....	35
3.3 - Materiais.....	36

3.4 - Descrição do Sistema Experimental.....	37
3.5 - Cálculo da Vazão de gases.....	40
3.5.1 - Vazão de Ar e SO ₂ utilizados na sulfatação.....	40
3.5.2 - Vazão de Nitrogênio de lavagem.....	41
3.6 - Procedimento Experimental.....	42
3.6.1 - Etapa 1 -Caracterização do Calcário Natural.....	42
3.6.2 - Etapa 2 -Processo de Calcinação.....	43
3.6.3 - Etapa 3 - Processo de Sulfatação.....	44
4 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS...46	
4.1 - Características físicas do Calcário Calcítico e Calcário Dolomítico natural.....	46
4.2 - Calcário Calcinado: Análise do Planejamento Fatorial 2 ³ para Área Específica, Porosidade e Distribuição de Tamanho de Poros.....	51
4.2.1 - Área Específica (BET).....	51
4.2.1.a - Estimativa do Erro Padrão dos efeitos.....	53
4.2.1.b - Modelo Estatístico.....	57
4.2.2 - Porosidade e Distribuição de Tamanho de Poros.....	59
4.2.2.a - Estimativa do Erro Padrão dos efeitos.....	60
4.2.2.b - Modelo Estatístico.....	64
4.2.2.c - Distribuição de Tamanho de Poros.....	65
4.2.3 - Morfologia.....	67
4.2.3.a - Micrografias correspondentes a uma fratura dos sólidos calcinados.....	73
4.3 - Reação de Calcinação.....	77
4.4 - Reação de Sulfatação.....	84

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	91
5.1 - Conclusões.....	91
5.2 - Sugestões para trabalhos futuros.....	93
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
APÊNDICE A.....	107
A.1 - Analisador de Área Específica - - Método Brunauer, Emmet e Teller (BET).....	107
A.2 - Porosímetro por Intrusão de Mercúrio.....	109
A.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	110
A.4 - Gravimetria.....	111
APÊNDICE B.....	113
B.1 - Quimiometria - Planejamento e Otimização de Experimentos.....	113
B.2 - Planejamento Fatorial Completo.....	114
B.3 - Estimativa do Erro Experimental.....	116
B.4 - Modelos Estatísticos.....	117
APÊNDICE C.....	118
C.1 - Sinterização.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais Fontes de Poluição e Principais Poluentes.....	4
Tabela 2.2 - Padrões Nacionais de Qualidade do Ar.....	7
Tabela 2.3 - Estimativa da Emissão de SO ₂ nos Estados Unidos.....	8
Tabela 3.1 - Variáveis Operacionais e seus respectivos Níveis.....	33
Tabela 3.2 - Matriz de Planejamento com os Coeficientes de Contraste.....	34
Tabela 3.3 - Parâmetros físicos e químicos e respectivos equipamentos de análise.....	42
Tabela 4.1 - Caracterização do Calcário Calcítico (C) e do Calcário Dolomítico (D) natural.....	47
Tabela 4.2 - Área Específica do Calcário Calcinado.....	52
Tabela 4.3 -Efeito das variáveis e suas interações - Área Específica.....	53
Tabela 4.4 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³ e seus erros - Área Específica.....	54
Tabela 4.5 - Resultados do Modelo Estatístico - Área Específica.....	58
Tabela 4.6 - Porosidade do Calcário Calcinado.....	59
Tabela 4.7 - Efeito das variáveis e suas interações - Porosidade.....	60
Tabela 4.8 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ³ e seus erros - Porosidade.....	61
Tabela 4.9 - Resultados do Modelo Estatístico - Porosidade.....	64
Tabela 4.10 - Área Específica de calcário calcinado obtida por Intrusão de Mercúrio (1) e por Adsorção de Nitrogênio (2).....	67
Tabela 4.11 - Condições operacionais de temperatura e tempo de calcinação.....	78
Tabela 4.12 - Conversão do calcário calcinado.....	85
Tabela 4.13 - Conversão do Calcário Calcítico calcinado a diferentes condições de Temperatura e Tempo de Calcinação.....	85
Tabela 4.14 - Conversão do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes condições de Temperatura e Tempo de Calcinação.....	86

Tabela B.1 - Relação entre as principais técnicas de
Planejamento Experimental e suas respectivas aplicações.....113

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema Típico do Modelo “Shrinking Core”	18
Figura 2.2 - Teoria dos grãos	19
Figura 3.1 - Esquema Experimental do Processo de Calcinação e Sulfatação.....	38
Figura 3.2 - Esquema do Leito Fixo e Controlador.....	39
Figura 4.1 - Distribuição de Tamanho de Poros do Calcário Calcítico Natural....	47
Figura 4.2 - Distribuição de Tamanho de Poros do Calcário Dolomítico Natural.....	48
Figura 4.3 - Calcário Calcítico natural - aumento de 50x.....	49
Figura 4.4 - Calcário Calcítico natural - aumento de 3000x.....	49
Figura 4.5 - Calcário Dolomítico natural - aumento de 50x.....	50
Figura 4.6 - Calcário Dolomítico natural - aumento de 3000x.....	50
Figura 4.7 - Diagrama para interpretação dos efeitos de Temperatura e do Tipo de Calcário para 60 minutos de calcinação - Área Específica....	55
Figura 4.8 - Diagrama para interpretação dos efeitos de Temperatura e do Tipo de Calcário para 180 minutos de calcinação - Área Específica..	55
Figura 4.9 - Diagrama para interpretação dos efeitos de Temperatura e do Tipo de Calcário para 60 minutos de calcinação - Porosidade.....	62
Figura 4.10 - Diagrama para interpretação dos efeitos de Temperatura e do Tipo de Calcário para 180 minutos de calcinação - Porosidade.....	62
Figura 4.11 - Distribuição de Tamanho de Poros - - Calcário Calcítico calcinado.....	65
Figura 4.12 - Distribuição de Tamanho de Poros - - Calcário Dolomítico calcinado.....	65
Figura 4.13 - Calcário Calcítico calcinado a 850°C e 60 minutos - aumento de 3000x (Superfície).....	68
Figura 4.14 - Calcário Calcítico calcinado a 850°C e 180 minutos - aumento de 3000x (Superfície).....	68

Figura 4.15 - Calcário Calcítico calcinado a 950°C e 60 minutos	
- aumento de 3000x (Superfície).....	69
Figura 4.16 - Calcário Calcítico calcinado a 950°C e 180 minutos	
- aumento de 3000x. (Superfície).....	69
Figura 4.17 - Calcário Dolomítico calcinado a 850°C e 60 minutos	
- aumento de 3000x. (Superfície).....	70
Figura 4.18 - Calcário Dolomítico calcinado a 850°C e 180 minutos	
- aumento de 3000x. (Superfície).....	70
Figura 4.19 - Calcário Dolomítico calcinado a 950°C e 60 minutos	
- aumento de 3000x. (Superfície).....	71
Figura 4.20 - Calcário Dolomítico calcinado a 950°C e 180 minutos	
- aumento de 3000x. (Superfície).....	71
Figura 4.21 - Calcário Calcítico calcinado a 850°C e 60 minutos	
- aumento de 3000x (Fratura).....	73
Figura 4.22 - Calcário Calcítico calcinado a 850°C e 180 minutos	
- aumento de 3000x (Fratura).....	73
Figura 4.23 - Calcário Calcítico calcinado a 950°C e 60 minutos	
- aumento de 3000x (Fratura).....	74
Figura 4.24 - Calcário Calcítico calcinado a 950°C e 180 minutos	
- aumento de 3000x (Fratura).....	74
Figura 4.25 - Calcário Dolomítico calcinado a 850°C e 60 minutos	
- aumento de 3000x (Fratura).....	75
Figura 4.26 - Calcário Dolomítico calcinado a 850°C e 180 minutos	
- aumento de 3000x (Fratura).....	75
Figura 4.27 - Calcário Dolomítico calcinado a 950°C e 60 minutos	
- aumento de 3000x (Fratura).....	76
Figura 4.28 - Calcário Dolomítico calcinado a 950°C e 180 minutos	
- aumento de 3000x (Fratura).....	76

Figura 4.29 - Influência da temperatura de calcinação na Área Específica do Calcário Calcítico calcinado a diferentes tempos de calcinação.....	79
Figura 4.30 - Influência da temperatura de calcinação na Área Específica do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes tempos de calcinação.....	79
Figura 4.31 - Influência do tempo de calcinação na Área Específica do Calcário Calcítico calcinado a diferentes temperaturas de calcinação.....	80
Figura 4.32 - Influência do tempo de calcinação na Área Específica do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes temperaturas de calcinação.....	80
Figura 4.33 - Influência da temperatura de calcinação na Porosidade do Calcário Calcítico calcinado a diferentes tempos de calcinação.....	81
Figura 4.34 - Influência da temperatura de calcinação na Porosidade do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes tempos de calcinação.....	81
Figura 4.35 - Influência do tempo de calcinação na Porosidade do Calcário Calcítico calcinado a diferentes temperaturas de calcinação.....	82
Figura 4.36 - Influência do tempo de calcinação na Porosidade do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes temperaturas de calcinação.....	82
Figura 4.37 - Distribuição de Tamanho de Poros para calcário calcinado.....	84
Figura 4.38 - Influência da Área Específica na Conversão de SO ₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 60 minutos.....	87
Figura 4.39 - Influência da Área Específica na Conversão de SO ₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 120 minutos.....	87
Figura 4.40 - Influência da Área Específica na Conversão de SO ₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 180 minutos.....	88

Figura 4.41 - Influência da Porosidade na Conversão de SO₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 60 minutos.....	88
Figura 4.42 - Influência da Porosidade na Conversão de SO₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 120 minutos.....	89
Figura 4.43- Influência da Porosidade na Conversão de SO₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 180 minutos.....	89
Figura A.1 - Camadas adsorvidas na superfície de uma amostra.....	107
Figura A.2 - Esquema de Porosímetro por Intrusão de Mercúrio.....	110
Figura A.3 - Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.....	111

NOMENCLATURA

a = constante

A = efeito principal correspondente a temperatura de calcinação

AB = efeito de interação entre temperatura de calcinação e tempo de calcinação

ABC = Efeito de interação entre temperatura, tempo de calcinação e tipo de calcário

AC = efeito de interação entre temperatura de calcinação e tipo de calcário

AE = Área específica [m^2/g]

B = efeito principal correspondente ao tempo de calcinação

C = efeito principal correspondente ao tipo de calcário

BC = efeito de interação entre tempo de calcinação e tipo de calcário

d_i = diferença entre duas observações relativas ao i-ésimo ensaio

D_p = diâmetro médio das partículas [mm]

D_{p_i} = diâmetro médio das partículas retidas na peneira i e I-1 [mm]

EP = erro padrão

F = efeito

I = média de todos os efeitos

k = número de fatores

N = número de ensaios do planejamento fatorial de dois níveis

Q₁ = vazão em Nm^3/h

Q₂ = vazão em m^3/h

S₀ = parte da superfície descoberta

S₁ = parte da superfície coberta por monocamada

S₂ = parte da superfície coberta por duas camadas

S₃ = parte da superfície coberta por três camadas

s_y² = variância da combinação linear de uma amostra

s_j² = variância da média entre duas observações individuais

T₂ = temperatura de operação no leito fixo [$^{\circ}\text{C}$]

T_r = temperatura de referência do rotâmetro [$^{\circ}\text{C}$]

x = variável aleatória

x_1 = variável aleatória correspondente a temperatura de calcinação

x_2 = variável aleatória correspondente ao tempo de calcinação

\bar{x} = média aritmética

\bar{y}_- = resposta média para o nível inferior

\bar{y}_+ = resposta média para o nível superior

Subscritos

i = número da peneira e varia de 1 a k

j = número de ensaios para o planejamento fatorial de dois níveis

Letras gregas

β = valor populacional correspondente a um efeito

ε = Porosidade [%]

$\phi_m (Dp_i) \Delta Dp_i$ = fração ponderal de massa retida na peneira i

ρ = massa específica [g/m^3]

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Com o atual crescimento da demanda de energia, face ao grande desenvolvimento tecnológico, houve um aumento considerável no consumo energético, tendo como principal fonte de energia alternativa a queima de combustíveis fósseis, em particular o carvão mineral. Este processo de combustão gera poluentes tais como particulados, e gases nocivos como CO_2 , NO_x e SO_x que são emitidos à atmosfera, causando diversos danos ao meio ambiente, dentre eles o fenômeno conhecido por chuva ácida.

Na busca de soluções que minimizem os problemas causados pela geração de energia através da queima de combustíveis fósseis, muitos estudos tem sido desenvolvidos quanto a redução da emissão destes poluentes à atmosfera, seja pela limpeza das espécies poluentes, ou pela modificação do processo de combustão. Davis (1972) e Kyte (1981) apresentaram, em seus trabalhos, uma revisão dos processos de dessulfurização existentes desde 1850, classificando-os como processos úmidos ou processos à seco. Dentre os processos à seco em estudo, pode-se citar a utilização de Combustores em Leito Fluidizado, com injeção de sólidos alcalinos a altas temperaturas. Nestes combustores, o sólido alcalino é injetado na câmara de combustão, juntamente com o combustível fóssil. Durante a queima, o SO_x liberado reage com o sólido alcalino já calcinado, produzindo então um material sólido inerte. A eficiência desta reação depende, entre muitos fatores, da estrutura física do sólido reagente, desenvolvida através de uma decomposição térmica, a altas temperaturas.

O calcário tem sido o sólido alcalino mais utilizado no processo de combustão descrito acima, por ser um bom adsorvente quando calcinado e por questões econômicas, visto que se trata de um material abundante e de baixo custo. O produto final de sua reação com o SO_x é um produto sólido inerte, geralmente na forma de sulfato de cálcio, muito utilizado em países como o Japão, na área de construção civil.

A capacidade de remoção deste gás, a partir do processo descrito, depende principalmente das características físicas do calcário desenvolvidas após a reação de calcinação onde o sólido, inicialmente inerte, transforma-se em um sólido reativo, no caso o CaO. As principais características que afetam a reatividade do CaO durante a reação com o gás são a **área específica**, a **porosidade** e a **distribuição de tamanho de poros**, parâmetros estes que são influenciados pelas condições operacionais do processo, tais como temperatura e tempo de calcinação, e pelo tipo de calcário utilizado, entre outros fatores.

A revisão da literatura apresenta alguns estudos realizados no sentido de avaliar a eficiência de conversão do SO₂, tanto em leito fluidizado, quanto em leito fixo convencional. As conclusões acerca das variações estruturais sofridas pelo calcário durante a calcinação apresentam alguns pontos conflitantes, quanto à influência de determinados parâmetros.

Face ao exposto, torna-se relevante o estudo das variações estruturais do adsorvente utilizado para a remoção de SO_x, visando com isso o máximo aproveitamento do sólido durante a reação de dessulfurização.

O presente trabalho tem por objetivo contribuir com informações sobre a estrutura física de dois tipos de calcário, Calcítico e Dolomítico, desenvolvidas após a calcinação a diferentes tempos e temperaturas de reação, e avaliar a relação desta estrutura com a conversão de SO₂. Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com um planejamento fatorial de experimentos, onde foram analisados o comportamento da **área específica** e da **porosidade** em função da temperatura e do tempo de calcinação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a motivação para o trabalho proposto, descrevendo os problemas relativos à poluição do ar, em especial problemas decorrentes da emissão excessiva de poluentes atmosféricos sulfurosos. Apresenta também as principais técnicas de dessulfurização, em particular o uso de leito fluidizado com injeção de sólidos alcalinos, operando a altas temperaturas.

2.1 - Motivação à Pesquisa:

A poluição do ar é definida, em linhas gerais, como sendo a presença ou o lançamento à atmosfera de substâncias em concentrações suficientes para interferir na saúde e bem estar do Homem. A Tabela 2.1 mostra um quadro geral dos principais poluentes atmosféricos e suas fontes de emissão (Derísio, 1992):

As emissões de poluentes podem ser classificadas em:

- **Antropogênicas:** são provocadas pela ação do Homem (indústria, transporte, geração de energia, etc.).
- **Naturais:** são causadas por processos naturais (emissões vulcânicas, processos microbiológicos, etc.).

As emissões antropogênicas estão concentradas em grandes núcleos populacionais.

Os poluentes atmosféricos por sua vez, são classificados em:

- **Primários:** são aqueles lançados diretamente à atmosfera, gerados em processos industriais, gases de exaustão de motores de combustão interna, entre outros, como os SO_x , NO_x e particulados.
- **Secundários:** são produtos de reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera, entre os poluentes primários, como a formação do ozônio estratosférico.

Tabela 2.1 - Principais Fontes de Poluição e Principais Poluentes (Derísio, 1992)

FONTES		POLUENTES
E S T A C I O N Á R I O S	Combustão	Material particulado Dióxido e Trióxido de Enxofre Monóxido de carbono, Hidrocarbonetos e Óxidos de Nitrogênio
	Processo Industrial	Material Particulado (fumos, poeiras, névoas) Gases - SO_2 , SO_3 , HCl , Hidrocarbonetos, HF , H_2S , NO_x
	Queima de Resíduo Sólido	Material Particulado Gases - SO_2 , SO_3 , HCl , NO_x
	Outros	Hidrocarbonetos, Material Particulado
MÓVEIS	Veículos Gasolina/Diesel, Alcool, Aviões, Motocicletas, Barcos, Locomotivas etc.	Material Particulado, Monóxido de Carbono, óxidos de Enxofre, Óxidos de Nitrogênio, Hidrocarbonetos, Aldeídos, Ácidos Orgânicos
NATURAIS		Material Particulado - Poeiras Gases - SO_2 , H_2S , CO , NO , NO_2 , Hidrocarbonetos
Reações Químicas na Atmosfera Ex: Hidrocarbonetos + Óxidos de Nitrogênio (luz solar)		Poluentes Secundários - O_3 , Aldeídos, Ácidos Orgânicos, Nitratos, Orgânicos, Aerossol Fotoquímico etc.

A geração de energia é a atividade econômica que emite maior quantidade de poluentes à atmosfera, com cerca de 27% do total de emissões, seguida pela indústria metalúrgica (24,3%) e pela extração de petróleo (15,5%).

Dentre os inúmeros poluentes do ar atmosférico que afetam o mundo, os gases sulfurosos, em particular os óxidos de enxofre SO_x , têm recebido especial atenção, pelos efeitos nocivos que causam ao meio ambiente.

Entre as principais fontes antropogênicas geradoras de SO_x estão a combustão de combustíveis fósseis; a oxidação de minerais sulfurosos para obtenção de cobre, zinco e chumbo; processos de refino de petróleo.

Da quantidade do enxofre lançado à atmosfera, cerca de 70%, é proveniente dos processos de combustão do carvão, óleo e outros combustíveis fósseis, nas formas de dióxido de enxofre (SO_2) e em menor quantidade como trióxido de enxofre (SO_3).

O SO_2 é um gás incolor, com odor irritante e azedo. É altamente solúvel em água (10,5 g/100ml a 20°C), sendo esta a base da formação ácido sulfúrico, principal matéria-prima em inúmeros processos industriais.

Além dos óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio também são lançados à atmosfera, como resíduos gasosos da combustão. Estes dois gases, presentes simultaneamente em ambientes úmidos, formam o fenômeno conhecido por chuva ácida, identificada pela primeira vez em 1872, na grande área industrial da Inglaterra. Em termos científicos, a chuva ácida possui valores de pH iguais ou menores que 5.6. A queda contínua destas chuvas acidificam lagos e rios, matando peixes e outros seres aquáticos; nas florestas, as chuvas ácidas modificam as características do solo, podendo causar danos e até levar à morte a vegetação afetada; nas cidades, danificam construções históricas, como têm ocorrido na Europa, América do Norte e China; na saúde humana, estes gases provocam graves doenças respiratórias.

Atividades vulcânicas também são responsáveis pela produção da chuva ácida e se constituem em fontes naturais de emissão de gases sulfurosos. No entanto, por serem processos que fazem parte da natureza, ela própria se encarrega de eliminar suas consequências nocivas. O que ocorre nos dias atuais é um aumento desse fenômeno devido as causas não naturais, ou seja, devido ao grande desenvolvimento industrial mundial e em particular as emissões significativas de SO_2 . No Japão, embora o

problema não seja tão sério, muitos estudos foram iniciados no sentido de prevenir e modificar os processos de produção de energia por meio da queima de combustíveis fósseis. A emissão máxima de SO₂ no Japão é a menor do mundo: 0,04 ppm/dia. Em seguida vem a América com 0,14 ppm/dia e a Suécia, com 0,25 ppm/dia.

Segundo os padrões da EPA (Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A.), a máxima concentração de SO₂ na atmosfera, em média, é de 0,14 ppm/dia (Benitez, 1993).

Segundo Resolução nº 3 de 26/09/90, emitido pelo CONAMA/ Brasil (Conselho Nacional do Meio Ambiente), níveis de SO₂ acima de 0,30 ppm/dia merecem atenção quanto à sua concentração na atmosfera. Para níveis acima de 0,61 ppm/dia pode-se considerar estado de alerta e níveis de 0,80 são considerados casos agudos ao qual devem-se tomar medidas de emergência (Derísio, 1992).

No Brasil, em 1990, o IBAMA estabeleceu padrões nacionais de qualidade de ar, apresentados na Tabela 2.2, que foram submetidos ao CONAMA e transformados na Resolução nº 3 de 28/06/90, onde foram estabelecidos dois tipos de padrão de qualidade do ar (Derísio, 1992):

- **Padrões Primários:** são níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos;
- **Padrões Secundários:** são níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo em meta a ser alcançada a longo prazo.

O crescente consumo energético mundial, consequência direta do desenvolvimento e da modernização dos setores em geral, levou a um aumento no uso de combustíveis fósseis em processos geradores de energia. Entre os combustíveis fósseis mais comuns em processos de combustão estão o carvão e o xisto.

O carvão contém, de forma geral, cerca de 1 a 10% de enxofre total em sua constituição. Este por sua vez, apresenta-se como enxofre orgânico, na forma de tióis, e como enxofre inorgânico, na forma de Pirita (FeS₂) e Sulfato. No Brasil, o carvão representa cerca de 92% das fontes não-renováveis de energia e possui em sua composição cerca de 1,5 a 4,0% de enxofre. A concentração exata do SO₂ liberado no

gás de combustão depende do teor de enxofre presente no combustível e das condições do processo de combustão.

Tabela 2.2 - Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (Derísio, 1992)

Poluentes	Tempo de amostragem	Padrão Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
Dióxido de enxofre	24 h (1)	365	100
	MAA (3)	80	40
Partículas em suspensão	24 h (1)	240	150
	MGA (2)	80	60
Monóxido de Carbono	1 h (1)	40.000 (35 ppm)	40.000 (35 ppm)
	8 h (1)	10.000 (9 ppm)	10.000 (9 ppm)
Dióxido de nitrogênio	24 h (1)	320	190
	MAA (3)	100	100

- (1) Não deve ser excedido mais que uma vez por ano
- (2) Média Geométrica Anual (MGA)
- (3) Média Aritmética Anual (MAA)

A preocupação crescente com a emissão desses gases tem mobilizado órgãos públicos competentes e agências governamentais para a busca de soluções técnicas e legais que visem a redução de sua concentração na atmosfera. A preocupação principal está na quantidade de óxidos de enxofre que são emitidos. Em 1970, estimativas realizadas nos Estados Unidos revelaram uma emissão anual de cerca de 35.000.000 toneladas de SO_x . Embora outros países não tenham fornecido valores similares, sabe-se que em regiões industrializadas as emissões destes gases são pesadas, e aumentam a uma taxa crescente. Silcox et.al. (1984) estimou uma emissão anual de cerca de 65 milhões de toneladas, na década de 80, lançadas através de fontes industriais mundiais. Com base nestes dados, estima-se que no ano 2000, as emissões anuais de gases

sulfurosos sejam o triplo do valor apresentado acima. A Tabela 2.3 mostra a distribuição da carga de SO₂ emitida à atmosfera de acordo com Slack (1971).

Visando minimizar os prejuízos causados pela emissão dos óxidos de enxofre, estudos vem sendo desenvolvidos e apresentados desde 1850. Somente a partir de 1970 é que as primeiras instalações de dessulfurização foram implantadas, principalmente nos Estados Unidos e Japão. Em 1920, nos Estados Unidos, foi estabelecido o primeiro limite de descarga para o SO₂ em termos de nível de concentração na atmosfera de acordo com da Silva (1994).

Tabela 2.3- Estimativa da emissão de SO₂ nos Estados Unidos, segundo a National Air Pollution Control Administration, 1970

Emissão anual de SO ₂ (milhões de tons)				
	<u>1970</u>	<u>1980</u>	<u>1990</u>	<u>2000</u>
Termoelétricas (carvão e óleo)	20,0	41,1	62,0	94,5
Outras combustões de carvão	4,8	4,0	3,1	1,6
Combustão de produtos de petróleo	3,4	3,9	4,3,	5,1
Fusão de minerais metálicos	4,0	5,3	7,1	9,6
Refinarias de petróleo	2,4	4,0	6,5	10,5
Outros	2,0	2,6	3,4	4,5
Total	36,6	60,9	86,4	125,8

Em junho de 1994, cerca de 30 nações assinaram um acordo sob a supervisão da Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa. Tal acordo prevê a redução das emissões de SO₂ de 60% - 80% seus níveis de 1980, num intervalo de 1994 - 2010.

Considerando a natureza do problema, a preservação ambiental exige que os processos de combustão sejam eficientes quanto ao aproveitamento dos combustíveis e que as emissões de poluentes sejam minimizadas, destacando-se significativamente a necessidade de remoção de gases sulfurosos, que vem sendo viabilizada através de estudos de processos de dessulfurização.

2.2 - Processos de Dessulfurização:

A necessidade de remoção de enxofre tem em vista dois aspectos principais:

- **Ambiental**: controlar as emissões de óxidos, para controle e preservação do meio ambiente.
- **Econômico**: recuperar o enxofre, uma vez que se constitui em uma matéria-prima básica em muitos processos industriais.

Existem três formas significativas de reduzir a emissão de poluentes à atmosfera, em processos de combustão, visando diminuir a formação das espécies poluentes ou mesmo de promover sua destruição durante o processo gerador de energia:

- Limpeza do próprio combustível antes da queima;
- Limpeza dos produtos da combustão;
- Modificação do processo de combustão;

Os processos de dessulfurização datam de 1850, quando o interesse principal era a recuperação do enxofre pela possibilidade de seu aproveitamento como matéria-prima na produção de ácido sulfúrico. Inicialmente foram propostos processos como: lavagem em água, uso de íons metálicos como catalisador, oxidação catalítica e adsorção seca, lavagem com suspensões de cálcio, processos duplo-alcálicos, lavagem com solução de amônia. Através de trabalhos de revisão dos processos de remoção de SO₂ realizados por Davis (1972) e Kyte (1981), os processos foram classificados em processos úmidos e secos, de acordo com o valor comercial dos produtos. Pode-se ainda considerar a recuperação ou não dos adsorventes ou absorventes, classificando assim os processos em regenerativos e não regenerativos. Os processos regenerativos envolvem o fenômeno da absorção em soluções ou sais. Os métodos não regenerativos são mais econômicos e incluem a adsorção do gás em compostos alcalinos, com descarte de produto sólido, sem valor comercial (da Silva, 1994).

Atualmente, os processos de remoção de SO_2 por injeção de sólidos alcalinos em combustores de leito fluidizado a altas temperaturas têm sido amplamente estudados, como uma tecnologia limpa aplicada aos processos geradores de energia. Na maioria destes processos tem-se utilizado o calcário como adsorvente, em particular aqui no Brasil, devido a sua disponibilidade, baixo custo e abundância no mercado.

2.3 - Processo de adsorção com injeção de calcário:

O processo consiste na injeção do calcário junto à queima do carvão, para que adsorva em sua estrutura o gás SO_2 gerado pela queima do combustível. Durante a remoção, é necessário transformar o calcário em um sólido reativo, através da decomposição térmica de sua estrutura física, em reação de calcinação, formando então um sólido de estrutura de maior porosidade para posterior adsorção do SO_2 em reação de sulfatação, cuja principal característica é a formação de um produto sólido sulfatado.

A aplicação deste processo, apresenta as seguintes vantagens e desvantagens:

➤ Vantagens:

- Os custos de capital e operação são relativamente baixos;
- A eficiência de remoção, dependendo das condições de processo, podem ser superiores a 95%;
- O processo tem demonstrado bom desempenho, especialmente em sistemas de combustão de carvão.

➤ Desvantagens:

- Quantidade elevada de material de descarte;
- Tendência a ocorrência de reações intermediárias, de acordo com as condições de processo.

A eficiência da remoção do SO_2 é uma função direta do tipo de adsorvente, de suas características físicas e de sua reatividade. Estas características são desenvolvidas de acordo com as condições de processo determinadas, onde estão envolvidas as reações do fenômeno de adsorção e as condições operacionais.

2.4 - Características do Calcário e Reação de Adsorção:

O calcário é uma das mais importantes e abundantes rochas sedimentárias de emprego comercial existentes na crosta terrestre. As camadas extensas de calcário têm origem na sedimentação de organismos inferiores marinhos, e na precipitação de carbonato de cálcio dissolvido nas águas dos rios, lagos, mares e fontes de águas mineralizadas (Abreu, 1973). Exemplos de calcário de origem não-orgânica estão as estalactites e estalagmites (Boynton, 1980).

Pettijohn (1957) classificou o calcário quanto à sua formação, em quatro (4) classes:

- (a) calcários autóctones, formados por organismos inferiores, dando estruturas de recifes ou colônias de corais;
- (b) calcários clásticos, alóctones, formados por restos de organismos transportados e depositados em camadas;
- (c) calcários por precipitação química, de partículas finas;
- (d) calcários dolomíticos ou metassomáticos, alterados por dolomitização.

Os principais minerais que compõe as rochas calcárias são:

- Calcita (estrutura de CaCO_3 romboédrica)
- Aragonita (estrutura cristalina de CaCO_3 ortorômbica)
- Dolomita (estrutura cristalina $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ romboédrica)
- Magnesita (estrutura cristalina MgCO_3 romboédrica)

Os dois tipos mais importantes de calcário são: calcário calcítico, com alto teor de cálcio, e o calcário dolomítico. O calcário calcítico puro contém 100% de CaCO_3 . O calcário dolomítico puro contém 54.3% de CaCO_3 e 45.7% MgCO_3 . Sob outra classificação, pode-se dizer que este último tipo possui 30.4% de CaO , 21.8% de MgO e 47.8% de CO_2 . Nenhum dos tipos citados acima são calcário em situação comercial. Para propósitos práticos, o calcário calcítico puro contém cerca de 97-99% de CaCO_3 e o calcário dolomítico possui 40-43% de MgCO_3 , com o carbonato de cálcio (CaCO_3) levemente maior que o valor teórico, acrescido de impurezas (Boynton, 1980)

De acordo com Pettijohn (1957) os calcários são classificados ainda quanto ao teor de MgO que apresentam:

- Calcário Calcítico:..... 0,0 a 1,0% MgO
- Calcário Magnesiano:..... 1,1 a 2,1% MgO
- Calcário Dolomítico:..... 2,1 a 10,8% MgO
- Dolomito Calcítico:..... 10,8 a 19,5% MgO
- Dolomito:..... 19,5 a 21,7% MgO

O calcário é, em geral, uma rocha com porosidade natural desprezível estrutura interna densa, condições essas que variam conforme sua origem geológica: calcários mais antigos possuem uma estrutura física interna mais compacta quando comparados aos calcários de idade geológica mais recente, que possuem uma estrutura física mais porosa (Borgwardt, 1970). A captura efetiva de gases através de sua estrutura interna necessita do desenvolvimento dos poros internos através de um processo denominado calcinação, seguida da reação de conversão do gás pelo passo da sulfatação.

No Brasil, as maiores reservas de calcário encontram-se na região Sudeste e Sul, sendo abundante a ocorrência de Calcário Dolomítico, quando comparada às jazidas de Calcário Calcítico puro (Abreu, 1973).

2.4.1 - Reação de Calcinação:

A calcinação é uma reação de decomposição térmica, reversível, onde o calcário, inicialmente compacto e denso em seu estado natural, é aquecido a altas temperaturas e convertido a um sólido mais poroso e mais reativo, pela liberação do CO₂ de sua estrutura interna. Este aumento de porosidade é resultado da diferença entre o volume molar do adsorvente natural e o volume molar do CaO formado, (Hartman e Coughlin, 1974; Simon et al, 1987; Newton et al., 1989; Krishnan, 1993). O volume molar é reduzido em até 45% do volume molar do adsorvente original (da Silva, 1994). A densidade também diminui com a reação de decomposição (Hartman, Pata e Coughlin, 1978). A estrutura porosa do óxido de cálcio resultante depende do tipo de calcário e das condições de calcinação (Borgwardt e Harvey, 1972; Borgwardt, 1985).



A decomposição do calcário ocorre em uma região bem definida, entre o CaO e CaCO₃, a uma taxa constante em direção ao centro da partícula (Dennis e Hayhurst, 1987).

Existem poucas informações a respeito da taxa de calcinação de partículas com diâmetro médio entre 0,4 a 2,0 mm, dimensões estas comuns em processos de dessulfurização em combustores de leito fluidizado.

O passo controlador da taxa de reação da calcinação têm sido objeto de muitos estudos, com conclusões conflitantes ao final:

Azbe (1953) observou que esta taxa é controlada pela transferência de calor através da camada externa do CaO calcinado.

Satterfield e Feakes (1959) afirmam que existem três processos principais controladores da taxa de calcinação:

- Transferência de calor da superfície para o interior da partícula e também através da camada de CaO formado, para o meio externo;
- Transferência de massa do CO₂ através da camada de produto (CaO);
- Reação química;

Concluíram que, como a espessura da camada calcinada aumenta linearmente com o tempo de decomposição térmica, e a temperatura no interior do carbonato é maior que a temperatura de decomposição no equilíbrio, a taxa é controlada pela reação química durante a etapa da calcinação. A transferência de massa não é significativa devido ao fenômeno conhecido por sinterização, discutido no Apêndice C, que ocorre a altas temperaturas e em longos períodos de calcinação, e provoca o aumento dos poros do CaO, aumentando assim a difusão do CO₂. Os resultados de Ingraham e Marier (1963) confirmaram suas conclusões.

Para Hills (1968), a taxa de decomposição de esferas grandes de calcário (10 mm), foi controlada tanto pela transferência de calor quanto pela transferência de massa, na camada calcinada.

Beruto e Searcy (1974) verificaram que cristais de calcita, decompostos a vácuo, têm a taxa de calcinação controlada pela cinética química (Dennis e Hayhurst, 1987).

Gallager e Johnson (1976), ao estudarem a taxa de decomposição em partículas pequenas (30 µm) de CaCO₃, encontram que, à temperaturas de 900 a 950°C em atmosfera de CO₂, a taxa foi determinada pelo transporte térmico.

Borgwardt (1985) obteve conclusão similar para partículas pequenas de calcário (10-90 µm) onde verificou que, apesar da camada de produto ser aparentemente a maior resistência à transferência de massa em esferas de partículas grandes, em partículas pequenas, a fina camada do produto torna o efeito da reação química mais importante. Observou ainda que o CaO têm um tamanho mínimo de grão e uma área específica máxima imediatamente após a calcinação do carbonato. Devido ao rápido crescimento dos grãos pela sinterização, a área específica inicialmente grande do CaO pode ser retida apenas a temperaturas baixas, uma vez que a taxa de sinterização aumenta com a temperatura, e é independente do tamanho da partícula. No entanto, o

fato da área específica alta ser mantida a altas temperatura para partículas pequenas, indica neste caso que a cinética de calcinação domina a cinética de sinterização a temperaturas maiores que 1075°C.

Borgwardt (1985) observou ainda que para obter uma maior área superficial, a uma dada temperatura, a taxa de calcinação deve ser maximizada, e isso só é possível quando a partícula de calcário é minimizada, e quando a reação de decomposição ocorre sem a resistência à transferência de massa.

Dennis e Hayhurst (1987), em seus estudos sobre a taxa de calcinação de partículas de 0,4 a 2,0 mm de diâmetro médio em leito fluidizado, encontraram que a taxa de calcinação é controlada pela reação química na interface $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$. A temperatura na interface está poucos graus ($< 15 \text{ K}$) abaixo da temperatura do leito, durante a calcinação, de forma que a transferência de calor na zona de reação é secundária.

Zarkanitis e Sotirchos (1989) investigaram o efeito da calcinação no tamanho de partícula e verificaram que a maioria dos calcinados retém seu tamanho original. Algumas perdas poderiam ser causadas pela abrasão durante o peneiramento. Concluíram então que a calcinação não afeta o tamanho de partículas.

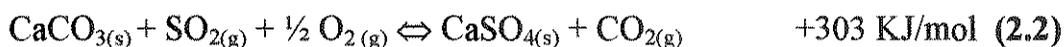
Segundo Fuertes et al. (1993), a decomposição do calcário pode ser estudada sob dois aspectos principais:

- **Termodinâmico**: onde a calcinação ocorre a temperaturas nas quais a pressão parcial do CO_2 na interface de decomposição $\text{CaCO}_3 - \text{CaO}$ é menor que a pressão de equilíbrio do CO_2 , registrada por Hills (1968) e Baker (1962);
- **Cinético**: onde a calcinação ocorre segundo o modelo “Shrinking Core” (Hills, 1968);

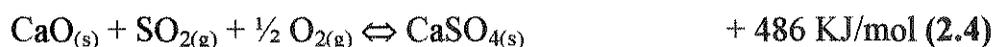
2.4.2 - Reação de Sulfatação:

A sulfatação é uma reação exotérmica, que possibilita a remoção de gases sulfurosos em sólidos alcalinos, a altas temperaturas, com formação de produtos sólidos. Esta reação pode ocorrer de duas formas:

1) - Reação direta do calcário natural com SO₂:

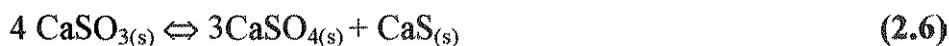


2) - Reação com prévia decomposição do calcário em CaO:



A reação direta com o calcário não é favorecida sob condições normais de operação de um combustor de leito fluidizado (da Silva, 1994).

Segundo Allen e Hayhurst (1989), do ponto de vista termodinâmico, a temperaturas inferiores a 827°C e na falta de O₂ as seguintes reações são possíveis de ocorrer:



É possível também que CaSO₄ e CaS sejam formados diretamente da reação (2.5), sem o passo (2.6), envolvendo CaSO₃:



Embora CaSO_3 se decomponha a temperaturas superiores a 827°C , a formação do sulfato de cálcio (CaSO_4) e CaS nas reações (2.6) e (2.7) são termodinamicamente favoráveis a temperaturas superiores a 1027°C .

Na presença de O_2 , o CaSO_4 é o produto principal da reação. Segundo Moss (1975), a temperaturas maiores que 850°C , o CaSO_4 é formado via CaSO_3 :



Porém, a temperaturas maiores, Moss (1975) considera que CaSO_4 pode ser produzido diretamente da combinação de CaO com SO_3 , sendo SO_3 formado pela oxidação do SO_2 .

A temperaturas menores que 850°C o aumento observado na massa se deve principalmente à formação de CaSO_3 nas reações (2.5) e (2.7) ocorrendo simultaneamente. Acima de 850°C , a formação de CaSO_3 é termodinamicamente desfavorável, e tanto CaSO_4 quanto CaS são formados vagarosamente na reação (2.7).

A razão entre o volume ocupado pelo produto sólido e o volume do sólido reagente, de acordo com a estequiometria da reação, é de aproximadamente 2,7. Dessa forma, a remoção de SO_2 caracteriza-se pelo fechamento dos poros externos do sólido calcinado e formação de poros internos inacessíveis, como consequência da formação de uma camada de produto sólido, que ocupa considerável espaço na estrutura interna do sólido reativo e leva a um aproveitamento parcial do adsorvente. (Perry et al., 1984).

Nos estágios iniciais da exposição ao gás, a reação ocorre quase que totalmente nas camadas mais superficiais do sólido. Com o aumento do tempo de exposição, a zona de reação move-se em direção ao centro da partícula, desenvolvendo assim um gradiente de concentração do sulfato em seu interior. Durante o preenchimento gradual dos poros a partir das camadas externas em direção ao interior da partícula, nota-se uma forte dependência da taxa de reação e do grau de conversão em relação a Porosidade do material original. Na maioria dos casos, a taxa de sulfatação decresce exponencialmente com o tempo, e a cinética de reação é de primeira ordem para o SO_2

e de ordem zero para o oxigênio, quando níveis de ar em excesso são empregados (Yates, 1983).

Alguns autores propõem o modelo “Shrinking Core” mostrado no esquema da Figura 2.1, para o estudo de reações gás - sólido não catalíticas. Este modelo propõe que a difusão no interior do sólido reativo é tão lenta que a zona de reação fica restrita a uma fina camada que avança da superfície ao interior da partícula (Kunii e Levenspiel, 1969).

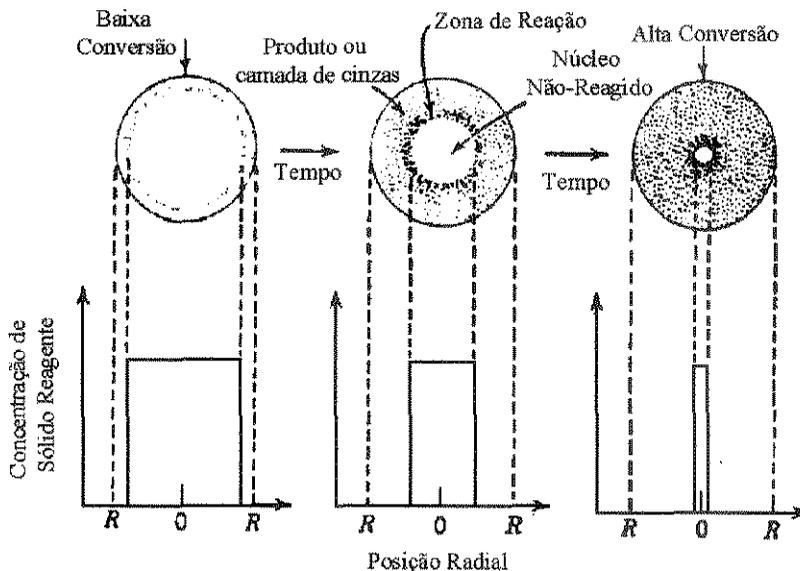


Figura 2.1 - Esquema típico do modelo “Shrinking Core” (Kuni e Levenspiel, 1969)

Pesquisadores como Hartman e Coughlin (1976), e Yates (1983), consideram que a estrutura de poros do sólido calcinado torna a “Teoria dos grãos” mais apropriada para o estudo da sulfatação, uma vez que esta teoria assume que as partículas calcinadas são compostas de grãos reativos, separados por poros através dos quais ocorre a difusão do gás, como apresentado na Figura 2.2:

Com o andamento da reação, forma-se uma camada de produto sobre os grãos e a difusão do gás torna-se mais difícil. Em casos onde a reação leva a um aumento grande do volume molar do sólido, atinge-se um ponto onde a resistência à difusão é tão forte que o gás não consegue penetrar no material ainda não reagido, e a reação cessa. Comparando-se dados obtidos a partir dessa teoria, com dados obtidos experimentalmente, foi observada uma boa concordância entre os resultados.

A grande desvantagem da aplicação desta teoria consiste na dificuldade em incorporar as equações não-lineares à hidrodinâmica dos combustores de leito fluidizado, sem que haja com isso restrições nos cálculos computacionais. Com base nisso, modelos mais simplificados foram propostos por outros autores tais como Fields e Davidson (1978), Lee et al. (1980) e Zheng et al. (1982).

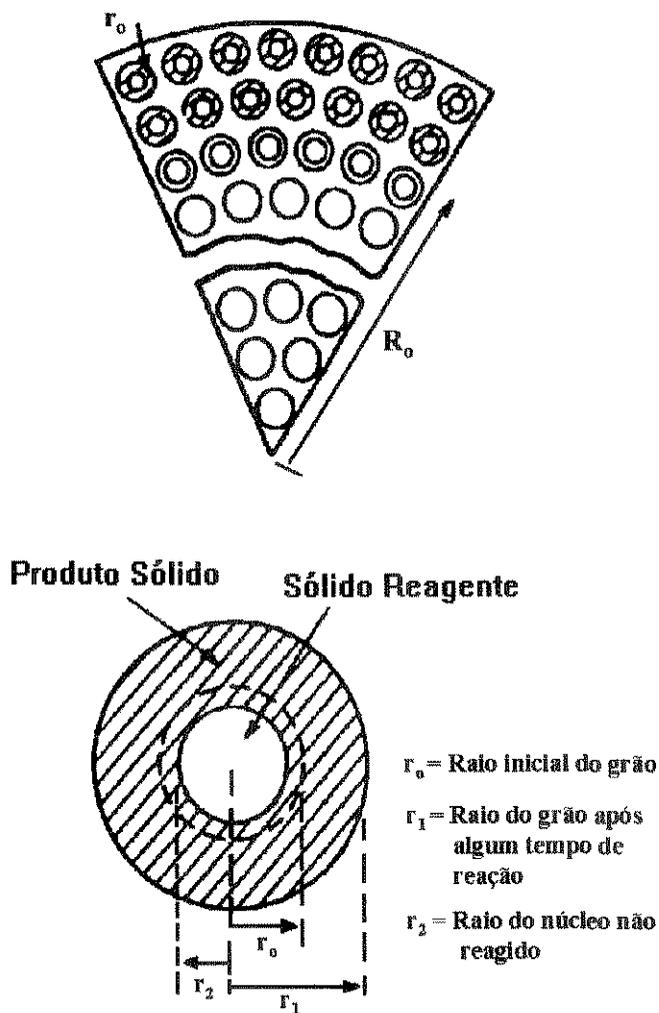


Figura 2.2 - Teoria dos grãos (Yates, 1983)

Bramer (1988), Khan e Gibbs (1991) e Newby e Keairns (1991), sugeriram o modelo de formação de camadas para explicar o mecanismo de penetração do SO_2 no interior das partículas de CaO , em leitos fluidizados.

Para Borgwardt, Bruce e Blake (1987), a taxa de reação de partículas de CaO com SO_2 é influenciada por dois processos principais:

- difusão do gás através dos espaços intergranulares;
- reação na superfície do grão.

Este último processo pode ser dominado pela reação química ou pela difusão na camada de produto.

Rubiera et al. (1991) propôs um modelo para descrever o comportamento cinético da reação $\text{CaO} - \text{SO}_2$. Foram consideradas a transferência de massa do SO_2 , a difusão do SO_2 dentro da partícula e a reação química, verificando-se que para partículas maiores que 0,5 mm a transferência de massa torna-se importante.

Na sulfatação, há uma diminuição da taxa de reação devido ao fechamento dos poros, indicando com isso uma certa dependência entre mecanismo controlador e a estrutura do poro, que por sua vez, estão relacionados às propriedades físicas e químicas do CaCO_3 utilizado como adsorvente, e aos parâmetros operacionais, como a temperatura de calcinação (Hartamn e Couhlin, 1974; Dogu, 1981; Simons et. al., 1987).

A reação do sólido calcinado com o gás SO_2 , segundo Stouffer e Yoon (1989) envolve os seguintes processos:

- Difusão de SO_2/O_2 da fase gasosa para a superfície da partícula;
- Difusão do SO_2/O_2 através dos poros para a superfície dos grãos;
- Adsorção de espécies gasosas na superfície dos grãos;
- Difusão de espécies reagente através do produto CaSO_4 na superfície dos grãos;
- Reação química;

Stouffer e Yoon (1989) concluíram em seus estudos que a taxa de remoção de SO_2 com injeção de calcário é limitada tanto pela difusão do SO_2 nos poros quanto pelo preenchimento dos poros superficiais. O fechamento de tais poros, impedem a reação dos poros mais internos, resultando na sub-utilização dos adsorventes calcinados. Devido ao forte controle difusional nos poros e ao efeito do preenchimento dos poros superficiais, o tamanho das partículas adsorventes e a distribuição de tamanho médio de poros dos calcinados são parâmetros importantes na determinação

da performance destes processos. A partir de dados de taxa de sulfatação intrínseca (taxa de reação sem as resistências difusionais gás-sólido) e modelo desenvolvido por Borgwardt e Bruce (1986), concluíram ainda que na superfície dos grãos, a sulfatação é controlada pela difusão na camada de produto. O uso de partículas pequenas de $1\mu\text{m}$ elimina a resistência à difusão nos poros. A taxa de sulfatação inicial varia inversamente com o tamanho médio das partículas. Esta é outra indicação de que a difusão nos poros é um passo controlador da taxa de reação (Stouffer e Yoon, 1989).

Segundo Newton, Chen e Kramlich (1989), a taxa de reação entre o CaO e o gás SO_2 , com excesso de oxigênio, é baixa a temperaturas menores que 900°C , devido à cinética e às limitações difusionais. Acima de 1300°C , a reação também é lenta, pois o sulfato de cálcio (CaSO_4) é instável e a reação pode não ocorrer. Na maioria das vezes, toda a área específica está na estrutura interna dos poros, exceto para partículas menores que $1\mu\text{m}$, onde a área externa também é importante, e assim a sulfatação ocorre internamente. O aumento de volume molar do sólido reagente quando preenchido pelo produto sólido formado pela reação, leva ao preenchimento das camadas externas, enquanto o interior permanece não reagido.

A sulfatação de partículas de CaO na faixa de $50 - 500\mu\text{m}$, são comuns em regimes onde a resistência difusional dos sólidos reagente é um dos parâmetro de controle mais importantes da reação (Sotirchos e Zarkanitis, 1992).

Se a reação ocorre sob **controle difusional interno**, a sulfatação ocorre principalmente na periferia das partículas porosas, causando bloqueio dos poros na superfície externa, enquanto poros abertos ainda permanecem no interior do sólido reagente. Sob **controle cinético**, é possível que ocorra o fechamento dos poros menores na superfície do sólido, que servem de caminho para as bolsas de poros maiores, levando a formação de poros não reagidos (Krishnan e Sotirchos, 1994).

Newby et. al., (1987) observou que o fenômeno da sulfatação está relacionado à composição química do adsorvente e às propriedades físicas de sólido calcinado: **área específica, porosidade e distribuição de tamanho de poros**.

Na sulfatação, o volume molar aumenta cerca de 180% do volume original, causando diminuição na porosidade do adsorvente calcinado.

O uso de amostras calcinadas no processo de sulfatação, onde CaO reage com SO₂, implica no conhecimento das características texturais do calcinado, características estas que variam de acordo com as condições operacionais impostas ao processo de calcinação:

- Porosidade;
- Distribuição de tamanho médio de poros;
- Área específica.

2.5 - Reatividade do Adsorvente:

De acordo com as informações apresentadas, verifica-se que a conversão do SO₂ é função da reatividade do adsorvente, que por sua vez, depende das propriedades físicas e químicas do sólido reativo formado durante as principais reações do processo de dessulfurização.

2.5.1 - Parâmetros Químicos:

A partícula de calcário é formado por uma coleção de cristais (grãos) dolomíticos e calcíticos individuais, dispostos juntos no interior de uma matriz, em combinação com outros cristais contaminantes como a sílica, alumina, magnésio, entre outros.

Os estudos acerca dos efeitos relacionados ao teor de carbonato de magnésio nas amostras de calcário mostram resultados conflitantes: Alguns pesquisadores encontraram que calcários dolomíticos são mais reativos (Borgwardt, 1970). Outros consideram carbonatos com alto teor de cálcio mais reativos (Falkenberry e Slack, 1969). A sílica, em grandes quantidades torna-se indesejável por diminuir consideravelmente a temperatura de fusão (Hartman, Pata e Coughlin, 1978).

Potter (1969) e Harrington et al. (1968) analisaram um grande número de rochas calcárias e não observaram nenhuma relação significativa entre a composição química do calcário e a sua capacidade dessulfurante.

Carello (1990), ao analisar a reatividade de vários materiais calcários durante a sulfatação, verificou pouca influência da composição química desses materiais na capacidade de remoção do SO_2 . O teor de MgO presente nas amostras não contribuiu para melhorar a reatividade do calcário.

Calcários com teor de carbonato mais elevado possui uma capacidade maior de retenção do gás. Os demais constituintes químicos da estrutura do calcário, especialmente os que são desprendidos ou decompostos, como MgCO_3 e água, constituinte orgânicos e componentes que tem uma interação de fase com Ca, como a sílica, alumina, sódio, potássio, podem interferir de forma favorável, como catalisadores, ou desfavorável, como barreiras inertes que impedem a difusão do SO_2 para o interior do CaO , reduzindo assim a formação de CaSO_4 (da Silva, 1994).

De forma geral, a composição química do calcário têm pouca importância para os processos de remoção de SO_2 em leito fluidizado. As grandes variações na reatividade desses materiais estão relacionadas à sua idade geológica e à estrutura física decorrente do processo de calcinação.

2.5.2 - Parâmetros Físicos:

- Origem geológica:

Calcários com formação geológica recente possuem uma estrutura física mais porosa, face a isso são mais reativos, pois uma estrutura mais aberta facilita a liberação de CO_2 do interior do sólido, durante a decomposição térmica. Materiais calcários de idade geológica mais antiga são mais compactos e densos, e durante a calcinação mostram dificuldade em liberar o CO_2 de seu interior, formando assim uma estrutura de poros pouco desenvolvida.

- **Tamanho de partículas:**

Zarkanitis e Sotirchos (1989) estudaram o efeito do tamanho das partículas de calcário calcinadas a diferentes temperaturas. Observaram que quanto menor o tamanho das partículas, maior a conversão, independente da temperatura de sulfatação num dado tempo de exposição ao SO_2 . e que o fechamento dos poros característico da sulfatação, ocorre primeiro na superfície externa das partículas reagentes, indicando forte limitação difusional intrapartícula nessa região, e levando ao término da reação no interior da partícula. Isso pode ser observado quando a conversão atinge um valor máximo, a partir do qual permanece constante. Uma vez que a conversão parece estabilizar-se sempre a um mesmo valor, a resistência difusional intrapartícula não depende do tamanho de partícula. Para amostras calcinadas a 850°C e sulfatadas a diferentes temperaturas, estes pesquisadores mostraram que:

- Partículas maiores mostram uma menor conversão e portanto menor uso do adsorvente para a adsorção, quando a temperatura de sulfatação aumenta. Este resultado concorda com o mecanismo de fechamento dos poros já mencionado, uma vez que altas temperaturas de sulfatação aumentam as taxas de reação local no interior da partícula, através de uma alta difusividade no produto sólido.
- Para partículas pequenas de calcário, a máxima conversão depende fracamente da temperatura de sulfatação, indicando que estas partículas não sofrem limitações difusionais intrapartícula.
- Para partículas pequenas, o efeito da temperatura de sulfatação é qualitativamente diferente: aumentando a temperatura de sulfatação, aumenta a conversão. Este comportamento exclui o completo preenchimento dos poros na superfície externa da partícula, mesmo que um comportamento contrário seja observado nestes casos. As conversões mais altas ocorrem devido à significativa contribuição dos poros maiores da estrutura do sólido.

Com isso, foi verificado que na sulfatação ocorria uma forte dependência entre a conversão com o tempo e o tamanho de partícula, temperatura de calcinação, temperatura de sulfatação e tipo de calcário, ou seja, a conversão atingida após algum

tempo de reação diminui com o aumento do tamanho de partícula, a temperaturas menores de calcinação e temperaturas mais altas de sulfatação. Acredita-se que este comportamento se deve ao aumento das limitações intrapartículas, com baixas conversões quando o preenchimento dos poros ocorrem na superfície externa das partículas.

Outros pesquisadores como Vogel et al. (1977), Stanton (1983) e Hasler et al. (1984) observaram que o óxido de cálcio proveniente de diferentes tipos de calcário apresentam distribuição de tamanho médio de poros similares e que partículas pequenas de calcário apresentam um grau maior de conversão a sulfato. Observaram ainda que, quando a temperatura de calcinação é alta, e a temperatura de sulfatação é baixa, para uma mesma faixa de diâmetro de partícula de calcário, o grau de conversão do SO_2 em sulfato aumenta.

Illerup et al. (1993) estudou o efeito da pressão nas reações de sulfatação baseando-se em estudos anteriores, onde Hajaligol et al. (1988) e Iisa e Hupa (1991) obtiveram altos graus de sulfatação a altas pressões e partículas pequenas. O grau de sulfatação final, à pressão atmosférica, foi máximo a temperaturas em torno de 850°C . Em condições pressurizadas, o grau de sulfatação aumenta com o aumento da temperatura na faixa de 700 a 1000°C (Ullerich et al., 1980; Iisa e Hupa, 1991).

- **Área específica:**

Durante a calcinação, o adsorvente desenvolve a sua porosidade, aumentando sua área específica, a medida que CO_2 é liberado de seu interior durante a reação. Contudo, um aumento na temperatura de calcinação pode provocar uma redução na área superficial, pela formação de poros maiores decorrentes de num processo de sinterização. Algumas impurezas, tais como sais, também podem contribuir para sua redução (Borgwardt et. al, 1986). Um Combustor em Leito Fluidizado, operando em condições reais tais como temperatura alta e presença de CO_2 e vapor d'água favorecem o processo de sinterização ativada, produzindo então sólidos calcinados de baixa área específica (Borgwardt, 1989).

Área específica maior é obtida a altas taxas de calcinação, acompanhada pela formação de poros pequenos. Taxas mais lentas produzem um calcinado com poros maiores e área específica menor (Borgwardt, 1985).

Bjerle e Ye (1991) trabalharam com partículas pequenas e obtiveram valores mais altos de área específica a 1000°C, independente do tempo de calcinação. A 1100°C houve um decréscimo da área específica, provavelmente devido à sinterização. Num estudo sobre a influência da pressão na área específica, observaram ainda que a pressões normais, a pressão parcial do CO₂ na partícula torna-se relativamente alta e promove o crescimento dos grãos, diminuindo assim a área específica. A pressões baixas, a sinterização é favorecida.

Para os autores Pu e Lin (1993) e Stouffer e Yoon (1989), temperaturas de calcinação mais baixas (650°C) produzem um calcinado cuja área específica aumenta com o tempo de calcinação, até atingir um valor máximo, a partir do qual decresce. Para temperaturas de calcinação maiores (850°C), um aumento no tempo de calcinação provocou uma redução na área específica. A temperaturas intermediárias, um aumento no tempo de calcinação leva a um decréscimo na área específica. Quando a temperaturas de calcinação e sulfatação são iguais, o grau de redução da área específica é maior a temperaturas baixas.

É possível que a grande diferença entre a área específica de partículas pequenas (< 10 µm) e grandes (≈ 1mm) calcinadas, ocorra devido a combinação de dois efeitos:

- A grande diferença no tempo de calcinação
- Presença de CO₂ a partir da difusão deste gás da interface CaCO₃ - CaO para a superfície externa da partícula, catalisando o processo de sinterização (Fuertes et al., 1991)

O aumento da concentração de CO₂ provoca um decréscimo na área específica das partículas estudadas. A presença de CO₂ aumenta o tempo de calcinação e a concentração do mesmo dentro da partícula. Os dois fatores citados aumentam a sinterização do CaO formado, diminuindo a área específica, quando comparada ao CaO formado em ambiente de N₂.

No trabalho de Stouffer e Yoon (1989), a taxa de sulfatação de partículas grandes com área específica (BET) de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ foi medida a 802°C . A altas temperaturas e área específica maior, a taxa de sulfatação inicialmente medida desvia do modelo proposto devido ao efeito da difusão nos poros, que é menor. A conversão baixa obtida por estes pesquisadores pode ser então devido à difusão nos poros, ou ao preenchimento dos poros de entrada pelo produto sólido CaSO_4 . Os gases SO_2 e O_2 devem difundir-se através do filme de gás e nos espaços vazios intergranulares (poros) antes de reagir com CaO . A forte limitação à difusão nos poros foi notada ao observar a taxa de reação inicial e sua dependência em relação à temperatura, P_{SO_2} , tamanho de partícula, área específica e estrutura de poros.

• Porosidade e Distribuição de Tamanho Médio de Poros:

As rochas de calcário, em seu estado natural, apresentam uma porosidade pouco significativa, cujo grau varia de acordo com o tipo de rocha, sua pureza e idade geológica. A decomposição térmica do calcário altas temperaturas leva à formação de um sólido com estrutura de poros bem desenvolvida, com alta porosidade e maior área específica interna (Krishnan e Sotirchos, 1994). A sulfatação, por sua vez, é caracterizada pelo fechamento dos poros e formação de poros inacessíveis no interior do sólido, como consequência da formação de camadas de CaSO_4 na superfície e no interior do CaO (Krishnan e Sotirchos, 1994). O adsorvente, quando calcinado, perde CO_2 de sua estrutura e aumenta sua Porosidade. O volume molar é reduzido até cerca de 45% do volume original do adsorvente (da Silva, 1994). O passo seguinte da sulfatação, aumenta o volume molar do sólido calcinado em até 180 %, reduzindo então a sua porosidade.

Quando a sulfatação é controlada pela difusão interna, esta reação ocorre na periferia das partículas porosas, causando bloqueio dos poros da superfície externa, enquanto poros abertos permanecem no interior da partícula. Se o controle é cinético, há formação de poros inacessíveis no interior, devido ao preenchimento dos poros menores, cuja função é servir de entrada aos poros maiores (Krishnan e Sotirchos, 1994). O fechamento dos poros superficiais e a formação de poros inacessíveis causam

o uso incompleto do sólido reativo CaO, durante o processo de adsorção do gás SO₂. Hartman et. al. (1978) desenvolveu uma teoria dos grãos que relaciona a conversão às variações de porosidade, durante o processo. Dessa forma, o volume de poros das partículas reativas têm grande influência sobre a adsorção de SO₂. A taxa de reação e a capacidade de adsorção estão relacionadas à porosidade inicial do calcário.

O fechamento dos “poros de entrada” também limita a sulfatação de calcinados altamente porosos, a altas temperaturas. Isso foi observado pela aparente queda de energia de ativação em calcinados com alta área específica BET (Stouffer e Yoon, 1989). Os poros dos sólidos calcinados estão sujeitos ao preenchimento pelo produto sulfatado, devido ao enorme volume molar do CaSO₄, quando comparado ao volume molar inferior do CaO. O uso máximo do adsorvente pode não ocorrer caso estes “poros de entrada” sejam preenchidos antes dos poros internos reagirem. O preenchimento de tais poros pode reduzir a taxa inicial de sulfatação pelo aumento da resistência difusional nos poros e pela redução da área específica dos poros de CaO. O preenchimento mais interno dos “poros de entrada” é mais provável quando a taxa intrínseca de sulfatação excede a taxa de difusão dos gases reagentes, através dos poros. O grau de desativação devido ao preenchimento dos poros pode aumentar com o aumento da temperatura, pois a taxa de sulfatação intrínseca aumenta mais rapidamente com a temperatura, que com a taxa de difusão no gás. Por causa deste efeito da temperatura, um preenchimento prematuro dos poros pode reduzir a energia de ativação aparente para a sulfatação (Stouffer e Yoon, 1989). Esta desativação é mais séria para poros pequenos, pois a taxa de difusão é mais lenta e menos CaSO₄ é requerido para o bloqueio. O grau de limitação da sulfatação pelo preenchimento dos “poros de entrada” varia com o tipo de calcário.

Segundo Hartman e Svoboda (1974), durante a sulfatação, poros pequenos aumentam e poros maiores desaparecem. Dogu (1981) propõe que, quando o calcário é calcinado a temperaturas na faixa de 750 a 850°C e sulfatado a 850°C, o tamanho médio dos poros aumenta com a sulfatação, e quando o calcário é calcinado a 950°C, o tamanho médio dos poros diminui durante a sulfatação. Quanto maior a temperatura de sulfatação, maior é a magnitude das reduções da área específica e porosidade. O efeito

da temperatura de sulfatação na redução do tamanho médio de poros não é significativo.

Hartman, Pata e Coughlin (1978), ao estudarem a influência da temperatura na calcinação, observaram que temperatura de reação a 850°C evita a redução das partículas mantendo o volume dos poros durante toda a decomposição térmica, permitindo assim determinar a porosidade do CaO. O volume dos poros de sólidos calcinados a 850°C não dependem do tamanho de partícula.

Para Newton et. al. (1989), Porosidades teóricas de cerca de 0,54 podem ser calculadas para os carbonatos, assumindo que as partículas são inicialmente não porosas e que elas mantêm seu tamanho original. A porosidade real, no entanto, depende das condições de calcinação.

Face a isso, Pu e Lin (1993) observaram em seus estudos que, baixas temperaturas de calcinação resultam em um aumento da porosidade, com o aumento do tempo de exposição, atingindo valores máximos em 7200 seg. de calcinação. Após este tempo, a porosidade decresce. O mesmo acontece para a área específica de poros. O efeito do tempo de calcinação não foi pronunciado para a distribuição do tamanho médio de poros. Quando a temperatura de calcinação é alta (> 850°C), o aumento do tempo de calcinação reduz a área específica dos poros. Observaram ainda que aumentando a temperatura de calcinação, a área específica e a porosidade diminuem. No entanto, não há variações significativas em relação ao tamanho médio dos poros. Ao analisarem os resultados da sulfatação notaram uma redução da área específica dos poros, porosidade e tamanho médio de poros, onde o óxido é convertido a sulfato durante a reação e o volume molar desse sulfato é maior que o óxido. O aumento do volume dos grãos passa a ocupar os espaços vazios dos poros, resultando na diminuição da área específica dos poros, da porosidade e da distribuição do tamanho médio de poros.

Existe pouca dependência entre a porosidade total do calcinado e a temperatura de calcinação na faixa de temperatura entre 750 a 850°C e a distribuição de tamanho médio de poros mostrou tendência a poros maiores, conforme o tempo de calcinação aumenta (Zarkanitis e Sotirchos, 1989).

Hartman e Coughlin (1974) observaram que calcário com uma fração grande de pequenos poros poderiam exibir uma baixa capacidade de remoção de SO_2 .

Segundo Hartman e Svoboda (1985), a porosidade depende da temperatura e do tempo de residência durante o processo de calcinação. Em seus estudos com partículas de 0,5 a 1,0 mm e tempo de exposição de 120 minutos, verificaram que há um decréscimo na porosidade a temperaturas acima da faixa entre 750 a 800°C. Não foi detectado uma influência muito forte do tempo de retenção sobre a porosidade, quando o tempo aumenta de 60-240 minutos a uma temperatura fixa de 800°C. Quanto maior a porosidade do sólido, maior é o espaço para acomodar o sulfato, maior será o tempo de exposição ao gás. Quanto maior a porosidade, menor é o efeito do tamanho das partículas na conversão, resultado este de grande interesse comercial.

Segundo Bjerle e Ye (1991), para sólidos com poros maiores que 50 Å, a distribuição de volume de poros e superfície de poros exercem grande influência na conversão, independente da qualidade do calcário. A distribuição de tamanho médio de poros muda durante a sulfatação.

Em seus estudos, observaram que após 30 segundos de sulfatação, as amostras de calcário com menor área específica perderam quase todos os poros menores que 100 Å, sendo isso atribuído à rápida reação superficial inicial e a reação de sinterização. O volume de poros com poros acima de 100 Å ficaram inalterados. A sinterização e a sulfatação bloqueiam os poros menores e ao mesmo tempo poros maiores são formados.

Devido a alta taxa de reação entre SO_2 e CaO na superfície externa da partícula, o fechamento completo dos poros pode ocorrer nesta superfície, enquanto poros abertos ainda existem no seu interior. Para contornar esta situação, sugeriu-se trabalhar com uma distribuição de tamanho médio de poros ótima. Pode-se trabalhar com sólidos que tenham uma distribuição de poros maiores, mas esta situação envolveria uma menor área específica, e portanto uma menor conversão. Uma distribuição aleatória de Tamanho Médio de Poros também foi sugerida, porém neste caso a área específica encontra-se em sua maior parte, nos poros pequenos, o que diminui a reatividade do sólido. Assim, é difícil identificar uma estrutura de poro ótima de

sólidos calcinados, sem levar em conta as condições operacionais de sulfatação (Zarkanitis e Sotirchos, 1989).

Dogu (1981) observou que partículas de calcário de cerca de 1,5 cm, calcinadas a 950°C atingiram a porosidade teórica descrita por Newton et. al. (1989). Para temperaturas inferiores, a porosidade decresce linearmente com a temperatura.

Fisher (1955) estudou partículas de 2,54 cm de diâmetro médio e descobriu que tanto a temperatura quanto a taxa de aquecimento influenciam na Porosidade. A perda de Porosidade, quando comparada à Porosidade teórica, é resultado de um processo de sinterização térmica ativada.

Os carbonatos, quando comparados aos hidróxidos, apresentam-se mais susceptíveis à perda de porosidade, durante à sulfatação. Esta perda de porosidade maior é responsável pelos baixos níveis de captura do SO₂ por parte do CaCO₃. Isso ocorre devido a diferença na estrutura cristalina do calcinado resultante do carbonato e do hidróxido, que permite uma menor ou maior difusão do CO₂ através da estrutura cristalina. A difusão de CO₂ para o carbonato é maior, o que significa uma concentração maior deste gás no meio, acelerando o processo de sinterização ativada (Newton et. al., 1989). A perda de **porosidade**, segundo seus dados experimentais, não é constante com o tempo: os carbonatos apresentam frações que calcinam mais lentamente e frações que calcinam mais rapidamente. A tempos longos de sulfatação, pode-se prevenir a perda de **porosidade** causada pela sinterização ativada, pois o CaSO₄ formado pode agir como uma barreira difusional que reduz o acesso do CO₂ à estrutura cristalina do CaO.

Num processo de sulfatação, sólidos calcinados com poros cilíndricos perderam **área específica** e volume de poros mais rapidamente que sólidos com poros do tipo rachaduras (fissuras), provavelmente porque este último tipo permite uma expansão maior, quando comparado ao anterior (Dahlin et. al., 1993).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo descrever a metodologia experimental do trabalho e apresentar os materiais e a instalação experimental utilizada. As técnicas e os equipamentos destinados as análises físicas estruturais e o método de análise química de caracterização do material em estudo estão descritos no Apêndice A. Neste capítulo será apresentado também o método de planejamento experimental utilizado a partir de métodos desenvolvido por Barros Neto, Scarminio e Bruns (1995), sendo a teoria do método descrita mais detalhadamente no Apêndice B.

3.1. - Metodologia do trabalho:

A primeira etapa deste trabalho consiste na caracterização física e química do calcário utilizado nas etapas da calcinação e sulfatação. São analisados parâmetros tais como : **massa específica, cristalinidade, morfologia, área específica (BET), porosidade e distribuição de tamanho de poros e teor de CaCO_3 e MgCO_3 .**

Na segunda etapa realiza-se a Calcinação do Calcário Calcítico e Dolomítico, de acordo com a proposta de um planejamento experimental, onde alguns fatores operacionais são variados, como a temperatura de reação, o tempo de permanência e o tipo de calcário, com o objetivo de verificar a influência destas condições nas características do sólido calcinado. Nesta etapa, o calcário inerte decompõe-se em um sólido reativo, CaO , liberando o CO_2 , e com isso sua estrutura física sofre variações decorrentes da liberação deste gás, que são analisadas posteriormente, através do estudo dos principais parâmetros físicos afetados durante a decomposição térmica, tais como: área específica (BET), porosidade e distribuição de tamanho de poros. São realizadas ainda algumas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, com o

objetivo de avaliar a morfologia do sólido calcinado, e auxiliar a interpretação dos resultados obtidos pela análise de Porosimetria.

A terceira e última etapa visa avaliar a capacidade de conversão do calcário calcinado na etapa anterior. O calcário calcinado é submetido a reação com o gás SO_2 puro, e o sólido resultante é analisado, através de métodos químicos, quanto ao teor de sulfato em sua estrutura, e conseqüentemente, quanto a sua capacidade de adsorção do gás, visto que calcários calcinados à diferentes condições operacionais apresentam diferentes graus de conversão

3.2 - Metodologia do Planejamento Fatorial 2^3 aplicado à Calcinação:

Da literatura, têm-se que a calcinação ocorre numa ampla faixa de temperatura, que varia de 600°C a 1050°C , dependendo do tipo de calcário empregado. O tempo de calcinação é também função da estrutura do calcário, podendo levar de poucos minutos até 3 horas para que a reação ocorra completamente.

Para se determinar de que forma estas duas variáveis de processo, e o tipo de calcário, influenciam na formação da estrutura física do sólido calcinado, define-se inicialmente, os níveis (valores) para os quais estas variáveis são estudadas no planejamento fatorial 2^3 proposto. A Tabela 3.1 mostra os valores estabelecidos para estes níveis:

Tabela 3.1- Variáveis operacionais e seus respectivos níveis

	Nível Inferior (-)	Nível Superior (+)
1-Temperatura de Calcinação ($^\circ\text{C}$)	850	950
2-Tempo de Calcinação (min.)	60	180
3-Tipo de Calcário	C	D

OBS: O tipo de calcário é um fator qualitativo, onde (C) indica Calcário Calcítico e (D) indica Calcário Dolomítico.

Para executar o planejamento fatorial é necessário realizar ensaios para todas as combinações possíveis entre os níveis de cada fator analisado (Tabela 3.1), resultando num total de 8 experimentos, em duplicata. Essas combinações são melhor descritas em uma matriz de planejamento, onde os níveis são representados por coeficientes de contraste, ou seja, por sinais algébricos (+), para os níveis superiores e (-), para os níveis inferiores, como mostra a Tabela 3.2:

A partir das informações da Tabela 3.1, verifica-se na Tabela 3.2 que o ensaio 1 é realizado com Calcário Calcítico (fator 3), a uma temperatura de calcinação de 850°C (fator 1) e tempo de permanência de 60 minutos (fator 2).

Tabela 3.2 - Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste

Fator Ensaio	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Para o ensaio 2, a calcinação procede com o mesmo tipo de calcário utilizado no ensaio 1 (fator 3), o mesmo tempo de permanência utilizado no ensaio 1 (fator 2), porém com uma temperatura de calcinação (fator 1) de 950°C, ou seja maior que a temperatura de calcinação utilizada para o ensaio 1. Os outros ensaios são realizados de forma similar, obedecendo sempre as condições descritas em cada linha da Tabela 3.2, para cada um dos oito ensaios relativos ao planejamento fatorial 2³.

3.2.1 - Cálculo do efeito da temperatura de calcinação, tempo de calcinação e tipo de calcário no processo de Calcinação:

O cálculo dos efeitos é realizado com o auxílio de dois softwares desenvolvidos por Barros Neto, Bruns e Scarminio (1995):

- ENTRADA: banco de dados de entrada, necessários para a estimativa dos efeitos através do programa computacional FATORIAL;
- FATORIAL: estimativa dos efeitos correspondentes aos fatores temperatura, tempo de reação e tipo de calcário;

3.2.2 - Avaliação dos efeitos:

O estudo dos efeitos, pela verificação da significância dos fatores temperatura, tempo de reação e tipo de calcário no processo de calcinação é obtido através da análise do desvio padrão de cada efeito.

3.2.3 - Estimativa do Erro Padrão:

A estimativa do Erro Padrão de um efeito, para um planejamento fatorial 2^3 em duplicata, é obtida através do cálculo da estimativa da variância da combinação linear de variáveis independentes, como mostra a equação 3.1, considerando então que cada efeito é a combinação linear de oito valores independentes, com coeficientes $\pm 1/4$, referentes ao planejamento fatorial 2^3 .

$$s_y^2 = \sum a_j^2 s_y^2 \quad (3.1)$$

Esta equação pode ser reescrita, substituindo os coeficientes, como:

$$s_y^2 = \left(\frac{8}{16}\right) \sum_j s_j^2 \quad (3.2)$$

Cada um dos oito valores da combinação é a média de dois outros, uma vez que os ensaios foram realizados em duplicata. Dessa forma, (s_j^2) é a variância da média entre duas observações individuais, calculada a partir da equação 3.3 :

$$s_j^2 = \frac{\sum_{j=1}^N d_j^2}{4N} \quad (3.3)$$

Estimativa do Erro Padrão de um efeito é, portanto:

$$EP(\text{efeito}) = \sqrt{\frac{s_i^2}{4}} \quad (3.4)$$

3.3 - Materiais:

O material sólido empregado neste trabalho consiste em dois tipos de calcário:

- Calcário Calcítico (cedido pela Mineral S/A)
- Calcário Dolomítico (cedido pela Embracal S/A)

Para garantir a reprodutibilidade dos resultados a serem obtidos tanto na caracterização dos sólidos, quanto nas reações que envolvem o processo, são separados do lote total, 10 kg de material calcítico e 10 kg de material dolomítico. Todos os ensaios necessários à realização dos testes utilizam amostras de 200 g retiradas deste total de 10 kg estabelecido.

A faixa granulométrica do material separado para o estudo é obtida através de um Peneirador Vibrador com peneiras da série Tyler números 8, 10, 14, 20, 28 Mesh,

onde cada um, dos dois tipos de calcário, é classificado em porções de 200 g, pesados em balança semi-analítica, num total de 1kg de material, com tempo de peneiramento de 10 minutos para cada porção. Os ensaios são realizados em duplicata de forma a determinar o erro experimental associado à obtenção dos resultados envolvidos.

O diâmetro médio das partículas é calculado através da Equação de Sauter:

$$D_p = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{\phi_m(D_{p_i}) \Delta D_{p_i}}{D_{p_i}}} \quad (3.4)$$

Este procedimento é repetido após a calcinação e a sulfatação, para determinar a variação do diâmetro médio das partículas após cada etapa.

O gás utilizado na sulfatação é o SO₂ anidro, com pureza de 99,99% (White Martins). Durante a realização dos testes utiliza-se ainda o nitrogênio para lavagem do sistema a cada ensaio (Oxigênio do Brasil), e ar, sendo este último necessário somente na reação de sulfatação.

3.4 - Descrição do Sistema Experimental

O sistema experimental, esquematizado na Figura 3.1, consiste em um leito fixo tipo mufla Maitec (1), revestido internamente com aço inox 314, com capacidade para operação com duas amostras. As condições operacionais do leito fixo são programadas através de um controlador Flyever (2), modelo FE 30, com 3 ciclos de queima programáveis independente quanto a temperatura de aquecimento, tempo de permanência e taxa de aquecimento, algoritmo PID de controle, erro de leitura inferior a 1% e frequência de rede de 60 Hz. O gás SO₂ está acondicionado em cilindros de 50 Kg (3), a uma pressão de 2,4 Kgf / cm², e seu transporte até o leito fixo ocorre através de um tubo de aço inox 316L. A vazão é medida por rotâmetro Omel (4) de escala de 0 a 0,1 Nm³ / h e regulada por uma válvula agulha localizada na entrada. O cilindro de SO₂ possui válvulas reguladores de pressão manual, modelo MV, White Martins (5); o oxigênio necessário para a reação de sulfatação é fornecido por um compressor (6)

com potência de $\frac{1}{4}$ hp, através de um tubo de cobre que se une ao tubo de inox da linha de SO_2 ; a vazão de ar é medida através de um rotâmetro Omel (7), escala de 0 - 0,1 Nm^3 / h , com válvula de agulha na entrada. Para lavagem da linha de SO_2 e do leito fixo, é utilizado N_2 de lavagem, acondicionado em cilindros (8) e controlado por meio de válvulas reguladoras de pressão do tipo diafragma (9). Os gases resultantes da reação de calcinação são arrastados do interior do leito fixo pelo N_2 e lançados a um sistema de exaustão (10). Este sistema tem também a função de provocar uma depressão na pressão interna do leito fixo durante a reação de sulfatação, impedindo o vazamento de SO_2 para a parte externa do leito fixo.

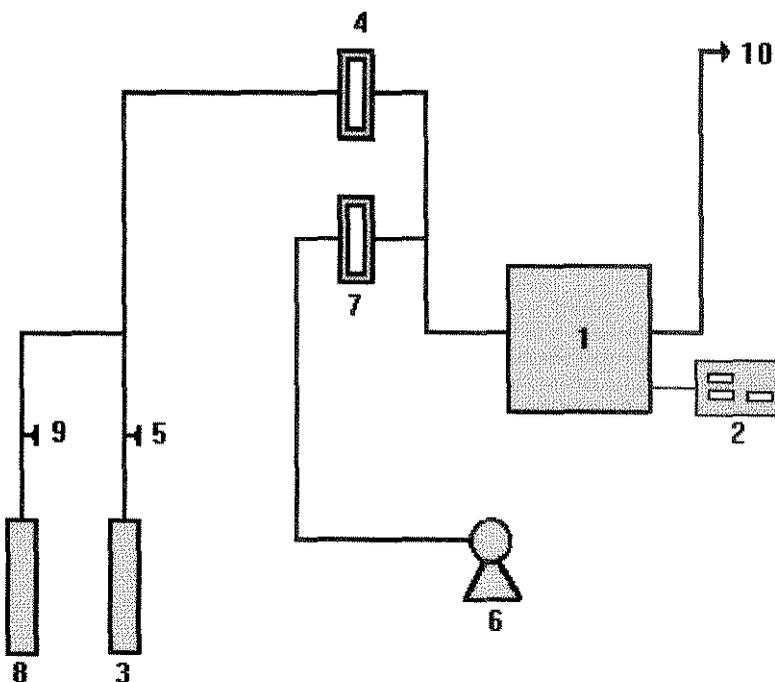


Figura 3.1 - Esquema experimental do processo de calcinação e sulfatação

Onde:

- | | |
|--|---|
| 1 - Leito fixo tipo Mufla | 6 - Compressor |
| 2 - Controlador PID | 7 - Rotâmetro para Ar |
| 3 - Cilindro de SO_2 | 8 - Cilindro de N_2 |
| 4 - Rotâmetro para SO_2 | 9 - Válvula de controle de pressão
para cilindro de N_2 |
| 5 - Válvula de controle de pressão
do cilindro de SO_2 | 10 - Sistema de exaustão |

O leito fixo e o controlador programável são mostrados na Figura 3.2:

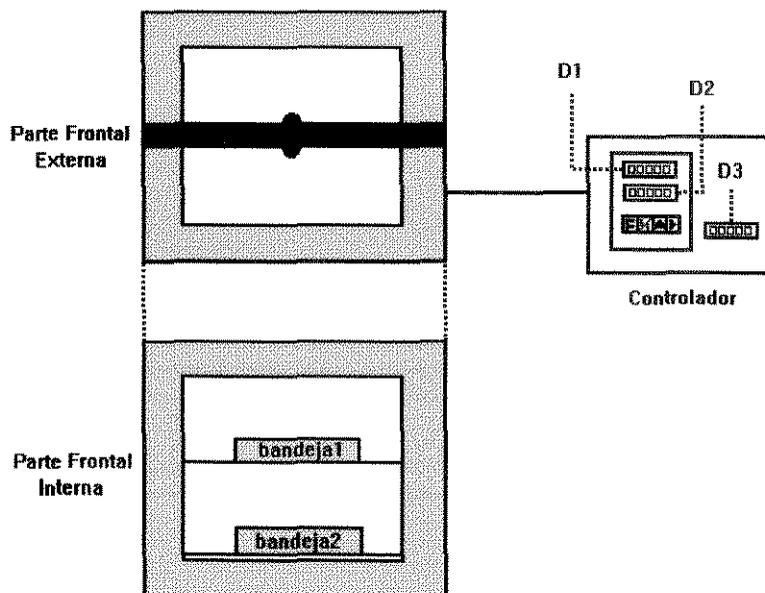


Figura 3.2 - Esquema do Leito Fixo e Controlador

Onde:

- D1 (Display 1) : leitura da temperatura da resistência do leito fixo;
- D2 (Display 2) : leitura dos valores programados;
- D3 (Display 3) : leitura da temperatura do leito fixo;

O leito tem capacidade para dois porta - amostras de aço incoel 600.

3.5 - Cálculo da Vazão de gases:

3.5.1 - Vazão de Ar e SO₂ utilizados na sulfatação:

Pela reação de Calcinação,



têm-se, para 50 Kg de amostra de calcário calcinado, a seguinte relação estequiométrica:

1 mol de SO₂ / 1/2 mol de O₂

ou ainda

57,14 g SO₂ / 14,3 g O₂

Para temperatura de 850°C, conforme Savin (1977), os valores correspondentes a massa específica do O₂ e do SO₂ são:

- $\rho_{\text{SO}_2} = 0.712 \text{ Kg/m}^3$

- $\rho_{\text{O}_2} = 0.348 \text{ Kg/m}^3$

Consequentemente, para as condições estequiométricas acima, o volume de SO₂ e O₂ é:

• $V_{\text{SO}_2} = 0.08025 \text{ m}^3$

• $V_{\text{O}_2} = 0.04106 \text{ m}^3$

O ar, por sua vez, é composto de uma mistura de 21% de O₂ e 79% de N₂. Portanto, o volume dos gases utilizados na reação de sulfatação é:

- Volume de SO₂: 0.08025 m³
- Volume ar: 0.19552 m³

Considerando a base de cálculo 1h, temos os seguintes valores para as vazões de gases:

- Vazão de SO₂: 0.08025 m³/h
- Vazão de ar: 0.19552 m³/h

A conversão da vazão de gases para vazão em Nm³/h é obtida pela equação (3.5)

$$Q_2 = Q_1 \left(\frac{T_2 + 273}{T_r + 273} \right) \quad (3.5)$$

Onde:

Q_1 = vazão em Nm³/h

Q_2 = vazão em m³/h

T_2 = temperatura de operação

T_r = temperatura de referência do rotâmetro

A vazão de SO₂ e Ar fornecidas ao sistema durante a reação de sulfatação, para 50kg de material calcário calcinado é:

- Vazão de SO₂ (Nm³/h): 0.02101
- Vazão de O₂ (Nm³/h): 0.05119

3.5.2 - Vazão de Nitrogênio de lavagem:

Assumindo um valor de 0.06 Nm³/h para a vazão de Nitrogênio de lavagem, torna-se necessário, no mínimo, um volume de 0.00844 m³ correspondente ao forno, durante 2:30 segundos. Para se obter uma margem de segurança, a lavagem por N₂ é realizada por cerca de 10 minutos.

3.6 - Procedimento Experimental

3.6.1 - Etapa 1: Caracterização do Calcário:

Separa-se do lote total destinado a realização dos experimentos, 1 Kg de Calcário Calcítico e 1 Kg de Calcário Dolomítico, para a caracterização física e química de sua estrutura sólida. Para cada uma das análises apresentadas na Tabela 3.3, foram utilizadas amostras de 100g de material calcário, tanto para o Calcítico quanto para o Dolomítico. O procedimento e os conceitos envolvendo estas técnicas analíticas estão descritos com maiores detalhes no Apêndice A.

Tabela 3.3 - Parâmetros físicos e químico analisados e respectivos equipamentos de análise

Parâmetros	Análises	Equipamentos
Massa específica	Picnometria	Picnômetro modelo Micromeritics Multivolume Picnometer 1305
Área específica	Isotermas de Adsorção BET	Analizador de Área Superficial BET modelo Micromeritics FlowSorb 2300.
-Porosidade -Tamanho de Poros -Distribuição de tamanho de poros	Porosimetria de Mercúrio	Porosímetro modelo: Micromeritics Poresizer 9320 - V2.04
Estrutura cristalina	Difratometria de Raio - X	Difratômetro de Raio-X modelo Shimadzu XD - 3A
Morfologia:	Microscopia Eletronica de Varredura	Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Jeol JSM - T - 3001
Teor de Mg e Ca:	Gravimetria	-

3.6.2 - Etapa 2: Processo de calcinação:

Esta etapa compreende somente a calcinação do material calcário. Os sólidos resultantes do processo de decomposição são analisados quanto aos principais parâmetros físicos que afetam a capacidade de remoção de SO₂, no caso, a área específica, porosidade e distribuição de tamanho de poros.

Utiliza-se para cada ensaio, amostras de 200g de Calcário Calcítico e Dolomítico. O procedimento para cada um dos oito ensaios em duplicata, que compreendem a proposta de planejamento fatorial 2³, está descrito a seguir:

1. As amostras são previamente secas em uma balança térmica a 100°C, procurando com este procedimento eliminar qualquer traço de umidade na partícula sólida, para desfavorecer a sinterização;
2. O reator fixo e a linha de gás são lavados com N₂, a uma vazão de 0.06 Nm³/h por cerca de 10 minutos, para retirada de interferentes à reação, como umidade e CO₂;
3. Após a limpeza, o leito fixo é aquecido a 400°C a uma taxa de 15°C/min, que corresponde então a temperatura mínima de calcinação, visando com isso uniformizar as condições de teste do trabalho. Ao atingir 400°C no interior do leito fixo, as amostras de Calcário Calcítico e Dolomítico são inseridas no leito fixo;
4. Programa-se o controlador para operar na temperatura e no tempo de calcinação descritos em cada um dos oito (8) ensaios do planejamento experimental apresentado na Tabela 3.2.
5. Ao final de cada ensaio, N₂ é novamente injetado no leito fixo, com vazão de 0.06 Nm³/h durante 10 minutos. O objetivo deste procedimento é eliminar principalmente a presença do CO₂ liberado durante a reação de decomposição;

6. As amostras são então retiradas do leito, e levadas para resfriar em um dessecador, até atingir a temperatura ambiente, e
7. Em seguida, as amostras são analisadas em relação a área específica, porosidade e distribuição de tamanho de poros e morfologia do sólido calcinado.

3.6.3 - Etapa 3: Processo de sulfatação:

Os sólidos, calcinados e caracterizados quanto às principais propriedades físicas que afetam a estrutura de adsorção, reagem com o gás SO_2 puro, sendo analisados então a sua capacidade de adsorção dos óxidos de cálcio resultantes do processo de decomposição térmica em diferentes condições de temperatura e tempo de reação.

Nesta etapa, em cada ensaio são utilizados 50g das amostras de Calcário Calcítico e Dolomítico calcinados. A reação com o SO_2 ocorre a uma temperatura fixa de 850°C , durante 120 minutos.

O procedimento para cada ensaio com o SO_2 compreende os seguintes passos:

1. As amostras são mantidas em uma estufa a 100°C , até o sistema atingir 400°C , que corresponde a temperatura em que as amostras são inseridas no interior do leito fixo;
2. Programa-se o controlador para uma temperatura de reação de 850°C e tempo de permanência de 120 minutos. A taxa de aquecimento é mantida em $15^\circ\text{C}/\text{minuto}$;
3. O leito fixo e a linha de gás são lavados com N_2 , a uma vazão de $0.06 \text{ Nm}^3/\text{h}$ durante todo o período de aquecimento, para retirada de interferentes à reação, como umidade e CO_2 e resíduos de SO_2 ;

4. Após atingir a temperatura 850°C , interrompe-se a alimentação de N_2 , e simultaneamente inicia-se a injeção de SO_2 puro e ar comprimido para o interior do reator fixo. A vazão total dos gases é $0.12 \text{ Nm}^3/\text{h}$, sendo a proporção de SO_2 : ar de 70% : 30%.
5. Após 120 minutos, interrompe-se a injeção de SO_2 e ar, iniciando novamente a injeção de N_2 , a uma vazão de $0.06 \text{ Nm}^3/\text{h}$ durante cerca de 15 minutos, para arrastar o excesso de SO_2 no reator.
6. As amostras são então retiradas, e colocadas para resfriar em um dessecador
7. Após resfriadas, são pesadas e analisadas quanto ao seu teor de sulfato e sulfito, através de técnicas gravimétricas.

O grau de conversão dos sólidos calcinados são analisados levando-se em conta as principais características físicas desenvolvidas a cada conjunto de condições de temperatura e tempo de calcinação estabelecidos para o estudo.

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos a partir da metodologia experimental descrita no Capítulo 3. São apresentados os resultados da caracterização física e química do Calcário Calcítico e Dolomítico em seu estado natural, bem como os resultados de área específica, porosidade e distribuição de tamanho de poros de ambos os tipos de calcário, após o processo de calcinação. Os valores apresentados para os três parâmetros que afetam a capacidade de remoção do sólido calcinado são analisados através de técnicas estatísticas com o auxílio de programas computacionais.

4.1 - Características físicas do Calcário Calcítico e Calcário Dolomítico natural:

Os resultados das análises físicas e químicas utilizadas para a caracterização dos Calcários Calcítico e Dolomítico são apresentadas na Tabela 4.1. As curvas correspondentes as características dos poros obtidas por Intrusão-Extrusão de Mercúrio são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2, a partir dos quais observa-se a distribuição de tamanho de poros nos dois tipos de calcário. A classificação da distribuição de tamanho de poros geralmente é apresentada em três grupos: macroporos ($> 0.05\mu\text{m}$), mesoporos ($0.002 - 0.05\mu\text{m}$) e microporos ($< 0.002\mu\text{m}$) (Figueiredo e Ribeiro, 1989). As Figuras 4.3 a 4.6 referem-se as análises de microscopia eletrônica de varredura, onde podem ser observadas a estrutura morfológica das partículas em duas condições distintas, ou seja, as Figuras 4.3 e 4.5 mostra a estrutura morfológica de uma partícula de Calcário Calcítico e Dolomítico, respectivamente. As Figuras 4.4 e 4.6 por sua vez, apresentam uma aproximação maior da superfície do Calcário Calcítico e do Calcário Dolomítico.

Tabela 4.1 - Caracterização do Calcário Calcítico (C) e do Calcário Dolomítico (D) natural

Propriedades Físicas	C	D
Massa específica (g / cm^3)	3.17	2.79
Área específica (BET) (m^2 / g)	0.150	0.611
Diâmetro médio de poro (μm)	0.095	0.99
Porosidade (%)	0.35	0.39
Componente predominante	CaCO_3	CaCO_3 e MgCO_3
Teor de CaCO_3 (%)	97.45	44.20
Teor de MgCO_3 (%)	3.38	27.40
Diâmetro médio de Partícula Sauter (mm)	1.1048	1.3850
Faixa Granulométrica (mm)	-2.0065 + 0.5030	-2.0065 + 0.5030

Os métodos empregados para a realização de cada uma das análises descritas na Tabela 4.1 estão descritos com maiores detalhes no Apêndice A.

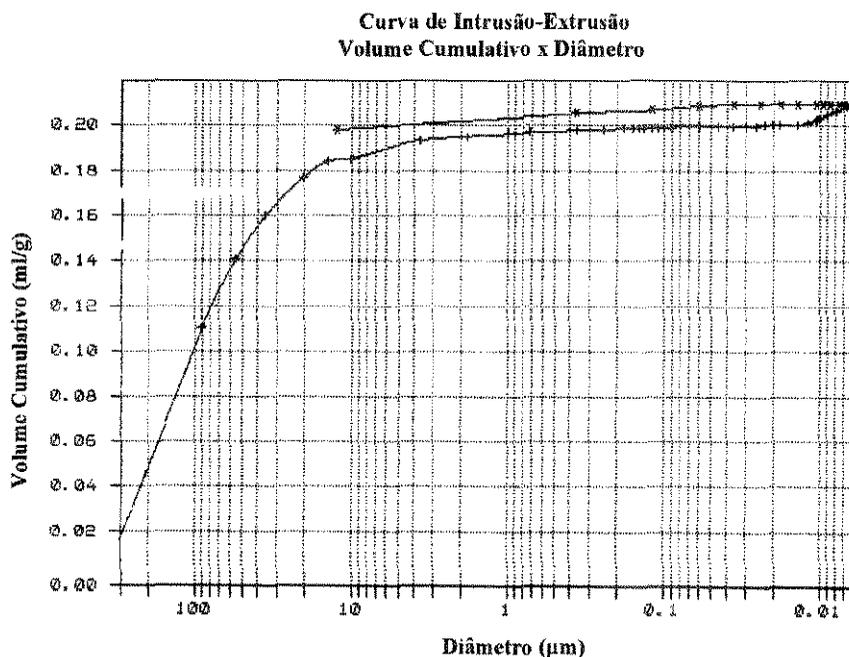


Figura 4.1 - Distribuição de tamanho de poros do Calcário Calcítico Natural

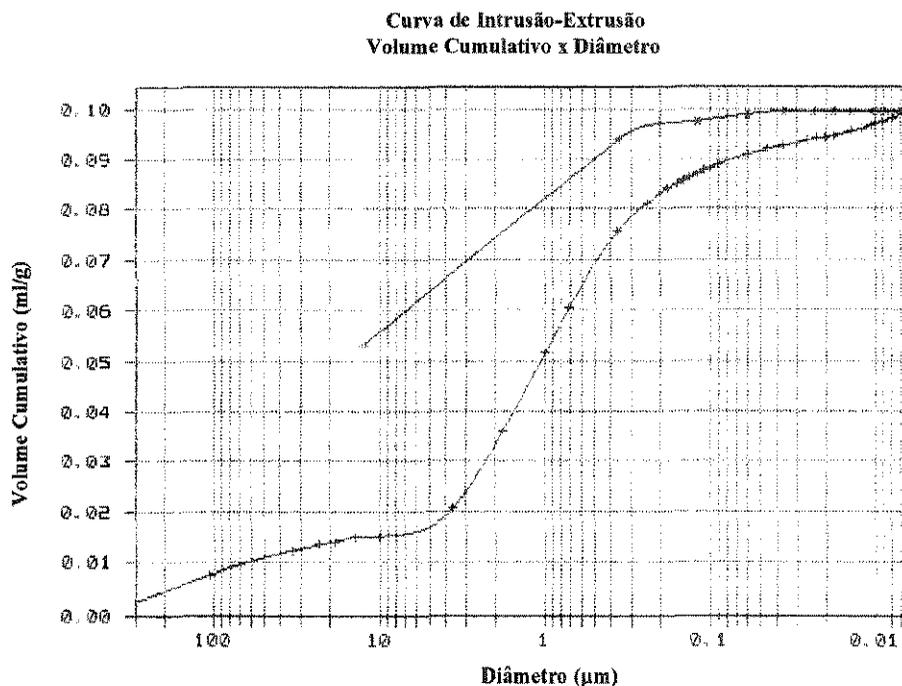


Figura 4.2 - Distribuição de tamanho de poros do Calcário Dolomítico Natural

De acordo com a classificação de distribuição de tamanho de poros apresentada por Figueiredo e Ribeiro (1989), a Figura 4.1 revela que o Calcário Calcítico é constituído principalmente de macroporos, em sua maioria poros com diâmetro maior que 10 μm . A Figura mostra ainda uma quantidade pequena de mesoporos, com poros menores que 0,05 μm , e nenhuma ocorrência de microporos. Esta evidência, analisada junto à Tabela 4.1, que mostra para este tipo de calcário uma massa específica maior e uma Área específica baixa, indica que os poros largos encontram-se na parte mais superficial de sua estrutura, sendo o seu interior compacto com uma maior resistência à penetração de mercúrio. O Calcário Dolomítico, cujo porograma está indicado na Figura 4.2, revela também uma predominância de macroporos, com um grande volume de poros entre 0,1 a 10 μm , e um volume pequeno de mesoporos, menores que 0,05 μm . Da mesma forma que o Calcário Calcítico, microporos não são observados. Observando a Tabela 4.1 quanto aos dados relativos a massa específica e a área específica do Calcário Dolomítico, verifica-se que este tipo de calcário possui uma estrutura mais porosa, inclusive em seu interior

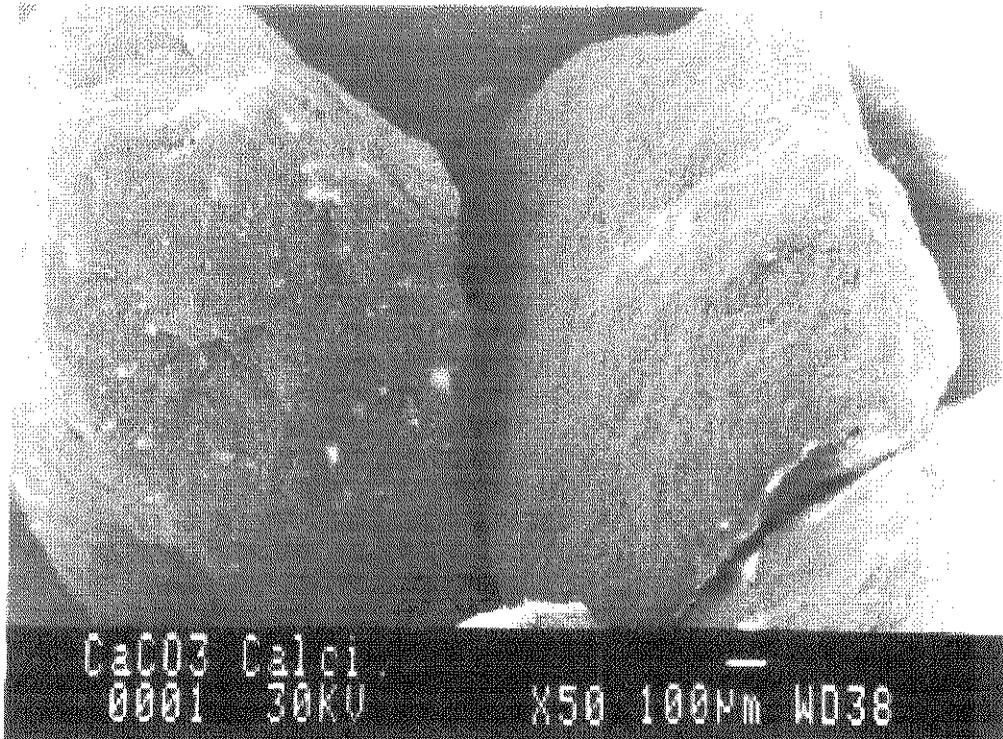


Figura 4.3 - Calcário Calcítico natural - aumento de 50 x

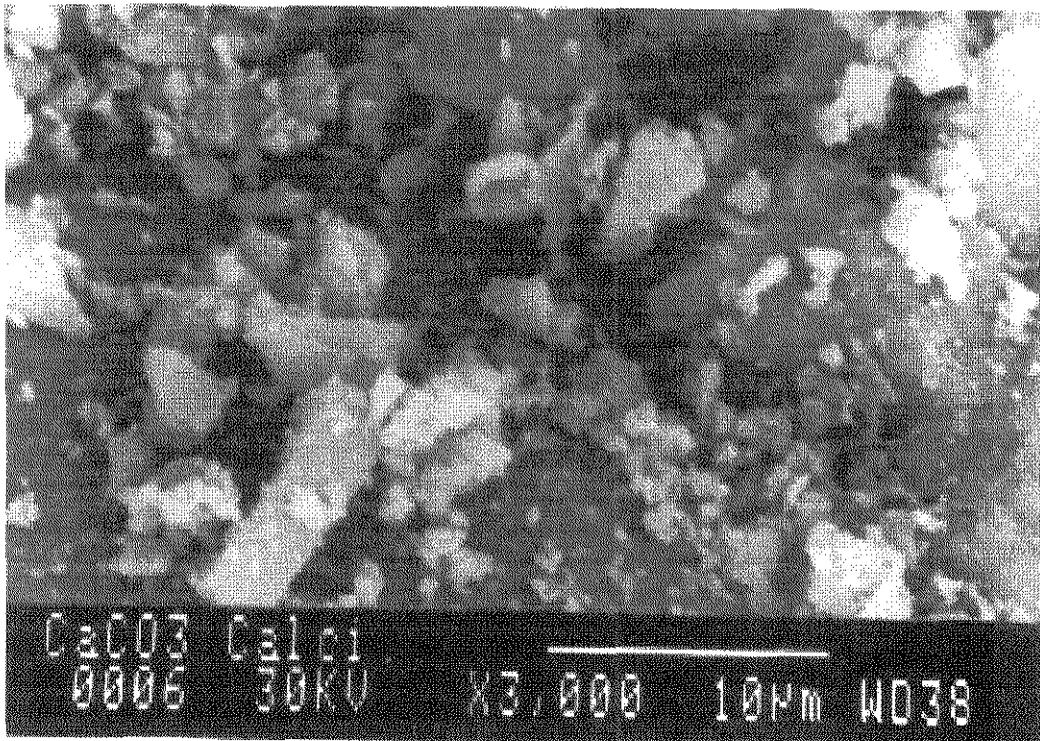


Figura 4.4 - Calcário Calcítico natural - aumento de 3000 x

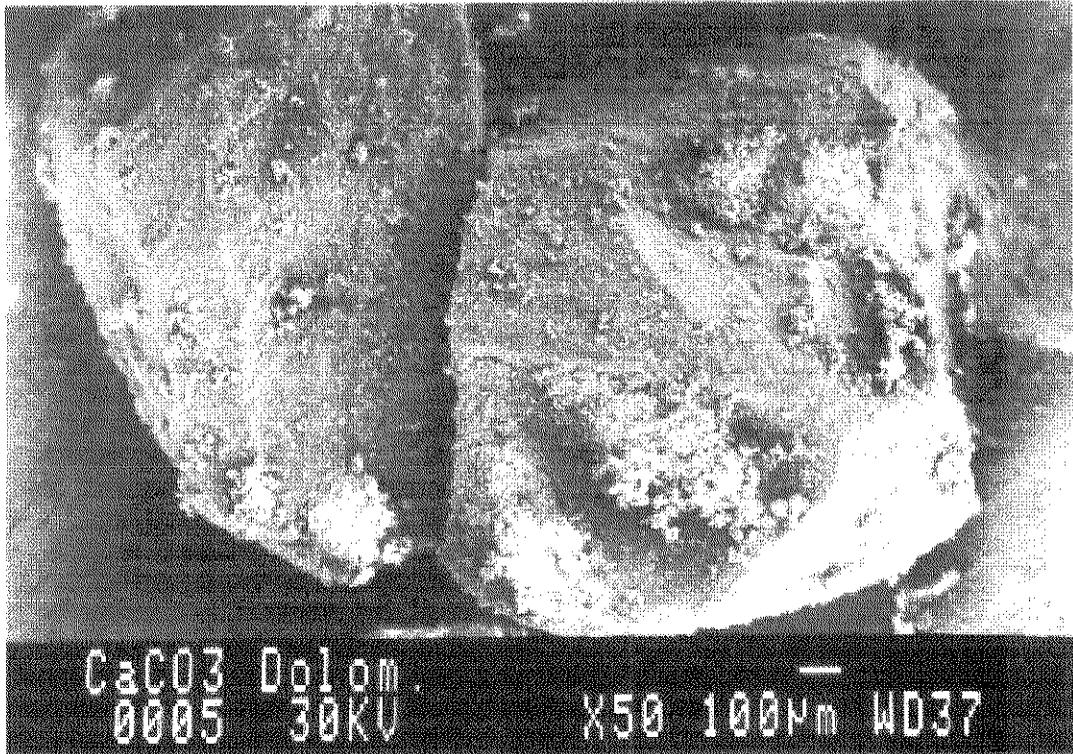


Figura 4.5 - Calcário Dolomítico natural - aumento de 50 x

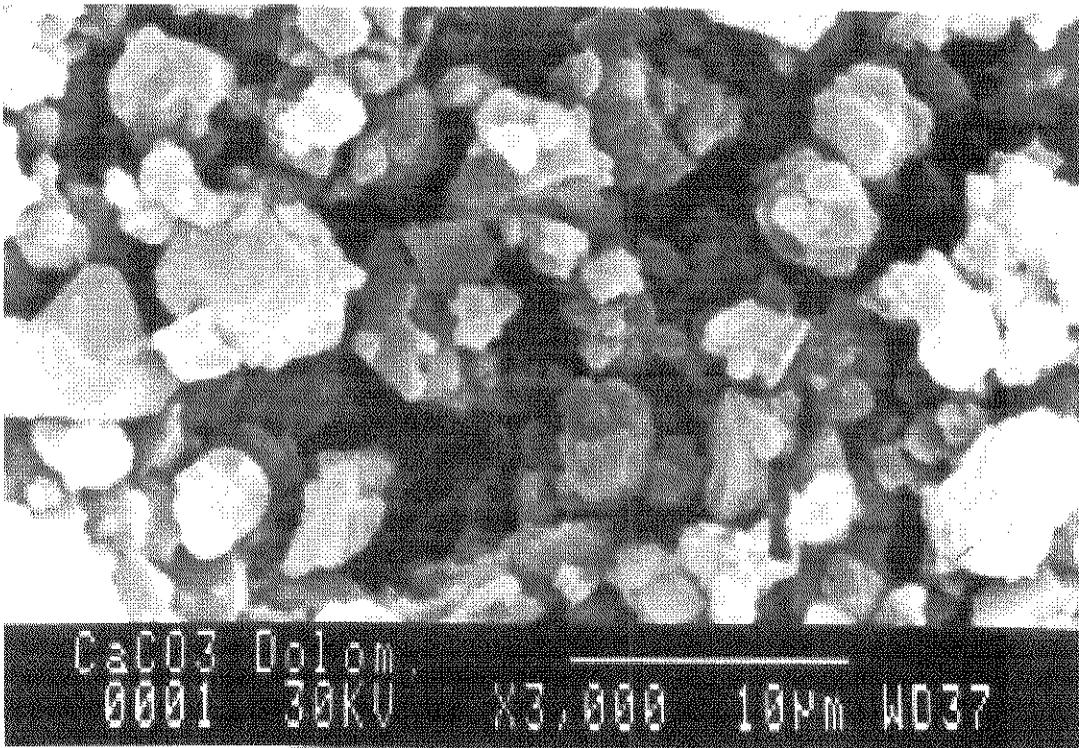


Figura 4.6 - Calcário Dolomítico natural - aumento de 3000 x

Com base nos resultados apresentados pela Tabela 4.1, e pelas Figuras 4.3 a 4.6, pode-se observar que o Calcário Calcítico é mais denso e apresenta uma estrutura de grãos mais compacta. Como consequência desta estrutura, apresenta uma porosidade e uma área específica baixa, com tamanho médio de poros menores quando comparado ao Dolomítico. Este último, por sua vez, apresenta uma estrutura sólida cujos grãos encontram-se mais separados, conferindo-lhe então uma estrutura mais porosa, com maior área específica e tamanho médio de poros maiores. Estas características físicas variam com o processo de Calcinação e Sulfatação e neste caso, o Calcário Calcítico tende a apresentar uma estrutura sólida não favorável à adsorção, com baixo aproveitamento do sólido calcinado durante a reação de sulfatação.

4.2 - Calcário Calcinado: Análise do Planejamento Fatorial 2^3 para Área específica (BET), Porosidade e Distribuição de tamanho de poros:

As variáveis temperatura de calcinação, tempo de calcinação e tipo de calcário são fatores que afetam o tipo de estrutura física do sólido calcinado formado durante a reação de decomposição térmica. Os principais parâmetros físicos que sofrem a influência destas variáveis são a **área específica (BET)**, a **porosidade** e a **distribuição de tamanho de poros**. Esta influência foi estudada através de um planejamento experimental, apresentado no Capítulo 3 e descrito mais detalhadamente no Apêndice B.

4.2.1 - Área específica (BET):

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 foram obtidos a partir dos oito (08) ensaios relativos ao planejamento fatorial 2^3 , realizados em replicata, seguindo a metodologia fornecida pela Tabela 3.2 do Capítulo 3.

Tabela 4.2 -Área específica do Calcário Calcinado

Ensaio	1	2	3	Área específica (m ² / g) análise 1	Área específica (m ² / g) análise 2	Média (m ² / g)
1	-	-	-	1.10	0.91	1.005
2	+	-	-	2.77	2.24	2.505
3	-	+	-	0.63	0.79	0.710
4	+	+	-	1.86	1.54	1.700
5	-	-	+	3.49	3.08	3.285
6	+	-	+	3.02	4.23	3.625
7	-	+	+	2.72	3.52	3.120
8	+	+	+	2.46	3.00	2.730

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 são utilizados para o cálculo das estimativas dos efeitos de cada fator, ou seja, da importância que cada fator, estudado nas condições selecionadas para cada ensaio, tem sobre a área específica (BET). Os cálculos são realizados com o auxílio de dois programas computacionais, **ENTRADA** e **FATORIAL** (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 1995) e os resultados encontram-se na Tabela 4.3.

As letras **A**, **B**, **C** representam os efeitos principais isoladamente, ou seja, a **temperatura de calcinação**, o **tempo de calcinação** e o **tipo de calcário**, respectivamente. As letras **AB**, **AC**, **BC** indicam a **interação de dois efeitos**, e **ABC**, a **interação dos três efeitos**. A letra **I** representa a **média global de todos os efeitos**.

Tabela 4.3 - Valores correspondentes aos efeitos principais e de interação:

Fatores	Valor estimado para o efeito
I	2.3350
A	0.6100
B	-0.5400
C	1.7100
AB	-0.3100
AC	-0.6350
BC	0.0100
ABC	-0.0550

4.2.1.a - Estimativa do Erro Padrão dos efeitos:

Utilizando os dados apresentados na Tabela 4.2, e as equações 3.3 e 3.4, são calculados os resultados para a estimativa da variância da média entre duas observações (s^2) e, conseqüentemente para o Erro Padrão (EP) dos efeitos:

$$s^2 = 0.18805$$

$$EP(\text{efeitos}) = 0.21682$$

Para determinar os efeitos significativos com 95% de confiança, aplica-se a Distribuição “t” de Student ao Erro Padrão do efeito, para um sistema com 8 graus de liberdade:

$$EP \text{ do efeito (95\%)} = 0.4999$$

Tabela 4.4 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 e seus erros

Fatores	Efeitos	Erro Padrão
I	2.3350	± 0.2495
A	0.6100	± 0.4999
B	-0.5400	± 0.4999
C	1.7100	± 0.4999
AB	-0.3100	± 0.4999
AC	-0.6350	± 0.4999
BC	0.0100	± 0.4999
ABC	-0.0550	± 0.4999

Estes resultados mostram que para um nível de 95% de confiança, somente os efeitos maiores que 0.499 são significativos para o tipo de estrutura física formada durante a calcinação. Analisando os valores da Tabela 4.4, observa-se que os efeitos principais tipo de calcário (C) e temperatura (A), e tempo de calcinação (B) são, juntamente com a interação entre o tipo de calcário e a temperatura (AC), os fatores que mais afetam a área específica do calcário calcinado.

Uma vez que o efeito da interação entre o tipo de calcário e a temperatura é significativo, isso implica no fato de que os dois fatores não podem ser analisados isoladamente. Assim, as Figura 4.7 e 4.8 mostram diagramas onde os efeitos da temperatura e do tipo de calcário são analisados em conjunto, para tempos curtos e longos de reação, respectivamente.

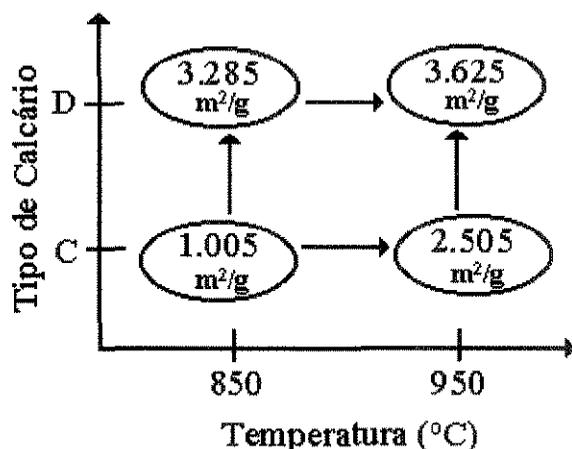


Figura 4.7 - Diagrama para interpretação dos efeitos de temperatura e do tipo de calcário na área específica, para 60 minutos de calcinação

A Figura 4.7 mostra que a área específica aumenta com a temperatura de calcinação somente para o Calcário Calcítico. Para o Calcário Dolomítico, esta variação é muito pequena, sendo atribuída ao erro associado ao experimento. Houve também um aumento de área específica quando trocamos o calcário de Calcítico para Dolomítico, sendo esta variação mais significativa para temperaturas de 850°C. Nas condições apresentadas pelo diagrama, observou-se que uma área específica alta é obtida para o Calcário Dolomítico a 950°C.

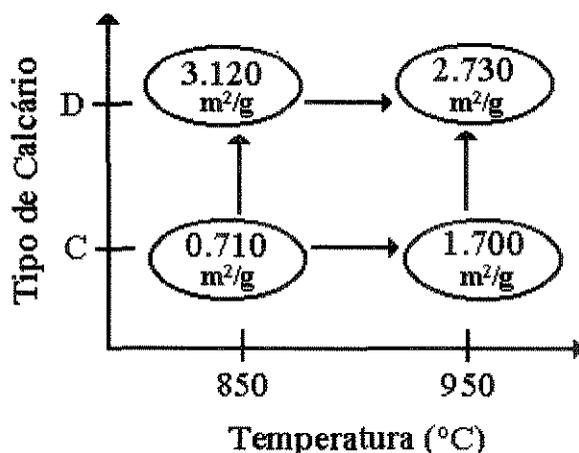


Figura 4.8 - Diagrama para interpretação dos efeitos de temperatura e do tipo de calcário na área específica, para 180 minutos de calcinação

A Figura 4.8 mostra para a área específica, um comportamento semelhante a Figura 4.7, porém os valores obtidos, correspondentes a 180 minutos de calcinação, indicam que a tempos maiores, independente do tipo de calcário utilizado, ou então da temperatura de calcinação adotada, a área específica é menor quando comparada aos valores obtidos para tempos mais curtos, ou seja, para 60 minuto de reação.

Assim, uma análise dos resultados apresentados na Tabela 4.2 para cada tipo de calcário, indicam as seguintes variações na área específica:

- **Calcário Calcítico:**

Um aumento de temperatura de 850°C a 950°C, independente do tempo de reação provoca um aumento na área específica, conforme ensaios 1 e 2, para tempo de reação de 60 minutos, e ensaios 3 e 4, para 180 minutos de reação. Este aumento é maior a tempos curtos, porém a diferença é mínima. Um aumento no tempo de calcinação, no entanto, provoca uma redução na área específica, tanto para temperaturas altas quanto para temperaturas mais baixas. Isso pode ser explicado pela recarbonatação do sólido, que ocorre quando há uma concentração significativa de CO₂ na atmosfera do reator, durante o aquecimento da amostra.

- **Calcário Dolomítico:**

Para este tipo de calcário, um aumento de temperatura, na mesma faixa de 850°C a 950°C, em média provoca um aumento da área específica, porém somente para tempos curtos de 60 minutos (ensaios 5 e 6) de reação. Para tempos mais longos, de 180 minutos de reação, observa-se que a área específica diminui. Um aumento no tempo de reação também provoca a redução da área específica, sendo esta mais significativa a temperaturas mais altas. Esta redução também pode ser explicada pela recarbonatação do sólido calcinado, em atmosfera de CO₂.

Em uma análise mais geral, os resultados apresentados na Tabela 4.2 mostram que o Calcário Dolomítico apresentou uma área específica maior que o Calcário Calcítico, como consequência da própria estrutura física natural dos dois tipos de calcário, ou seja, pelo fato do Calcário Dolomítico, conforme pode-se observar na Tabela 4.1 e Figura 4.5, apresentar uma estrutura de sólido inicial menos densa e mais aberta, semelhante a um aglomerado de grãos. Os resultados mostram ainda que a Área específica do Calcário Calcítico varia de forma mais significativa em função da temperatura e do tempo de reação, quando comparado ao Calcário Dolomítico. Isso indica que as variações estruturais do calcário durante a calcinação ocorrem em uma faixa de temperatura própria para cada tipo de calcário, ou seja, o Calcário Calcítico, por ser mais denso e compacto, necessita de temperaturas mais altas que o Calcário Dolomítico para apresentar mudanças significativas em sua estrutura física. Segundo Pu e Lin (1993), a área específica do calcário aumenta com a temperatura e com o tempo de reação, até atingir um valor máximo, onde cessa o processo de nucleação dos óxidos. A partir deste valor, os grãos que formam o sólido aglomeram-se formando então grãos maiores, e conseqüentemente há uma redução na área específica do calcário calcinado. Face a isso, o Calcário Dolomítico provavelmente apresenta este ponto de inversão a temperaturas em torno de 950°C, o que explica a pequena variabilidade da área específica com o aumento da temperatura de 850°C a 950°C.

Uma análise destes resultados experimentais é realizada através da utilização de um modelo estatístico, descrito no Apêndice B.

4.2.1.b - Modelo Estatístico:

Os valores correspondentes a área específica do Calcário Calcítico e Dolomítico calcinados de acordo com o planejamento fatorial 2^3 , apresentados na Tabela 4.6, forneceram os dados para o cálculo dos efeitos e conseqüentemente, da avaliação da significância dos fatores em estudo através de intervalo de erro, apresentados na Tabela 4.7 e 4.8, e através do teste estatístico “t” com 95% de confiança. Estes resultados experimentais foram então analisados através de um modelo empírico que

relaciona a área específica obtida experimentalmente com as variáveis de processo. Para isso foi utilizado o programa computacional FATORIAL (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 1995), que fornece então as respostas de interesse estimadas pelo modelo estatístico. Este modelo é analisado quanto ao ajuste aos resultados experimentais através dos resíduos, ou seja do erro absoluto entre os valores reais, obtidos experimentalmente, e os valores estimados, obtidos teoricamente. Os resultados relativos ao modelo são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados do Modelo Estatístico para a Área específica

Ensaio	Resposta Real (m²/g)	Resposta Prevista (m²/g)	Resíduo
1	1.1000	1.2038	-0.1038
2	2.7700	2.6538	0.1163
3	0.6300	0.5263	0.1037
4	1.8600	1.9763	-0.1162
5	3.4900	3.4438	0.0463
6	3.0200	3.0788	-0.0587
7	2.7200	2.7663	-0.0463
8	2.4600	2.4013	0.0588

Estes resultados mostram que, ao admitir como significativos, os efeitos relativos ao tipo de calcário (C), temperatura de calcinação (A), tempo de calcinação (B) e a interação entre o tipo de calcário e a temperatura de calcinação (AC), o modelo apresentou um bom ajuste em relação aos resultados experimentais obtidos. Os valores para os coeficientes do modelo apresentado no Apêndice B, são correspondentes a metade do valor destes efeitos. Uma vez que o tipo de calcário é uma variável qualitativa, assume-se para ele valores de x_3 correspondentes a (-1) para o Calcário Calcítico e (+1) para o Calcário Dolomítico. Assim, equação que descreve o modelo estatístico é apresentado tanto para o Calcário Calcítico, quanto para o Calcário Dolomítico, conforme as equações 4.1 e 4.2.

- **Área específica para o Calcário Calcítico AE(C):**

$$AE(C) = 1.480 + 0.6225x_1 - 0.270x_2 \quad (4.1)$$

- **Área específica para Calcário Dolomítico AE(D):**

$$AE(D) = 3.190 - 0.318x_1 - 0.270x_2 \quad (4.2)$$

4.2.2 - Porosidade e Distribuição de tamanho de poros:

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos para a porosidade do calcário calcinado, nos oito ensaios relativos ao planejamento fatorial 2^3 , realizados em replicata:

Tabela 4.6 - Porosidade do Calcário Calcinado

Ensaio	1	2	3	Porosidade (%)		Média (%)
				1	2	
1	-	-	-	17.44	25.38	21.41
2	+	-	-	59.26	55.14	57.20
3	-	+	-	21.91	24.90	23.40
4	+	+	-	66.33	49.67	58.00
5	-	-	+	42.37	44.18	43.20
6	+	-	+	52.79	51.02	51.90
7	-	+	+	47.32	43.65	45.49
8	+	+	+	56.49	58.71	57.60

O cálculo dos efeitos e a análise da significância dos fatores são idênticos ao procedimento estabelecido para a área específica. A Tabela 4.7 apresenta os efeitos calculados a partir de programas computacionais, para a análise da influência dos fatores tipo de calcário, temperatura e tempo de calcinação, na porosidade do sólido calcinado.

Tabela 4.7 - Valores correspondentes aos efeitos principais e de interação:

Fatores	Valor estimado para o efeito
I	44.775
A	22.800
B	2.6950
C	9.5450
AB	0.5550
AC	-12.3950
BC	1.300
ABC	1.1500

4.2.2.a - Estimativa do Erro padrão dos efeitos:

Os resultados da Tabela 4.6 permitem calcular a estimativa do erro padrão (EP), através das equações 3.3 e 3.4, com os resultados apresentados na Tabela 4.8.

$$s^2 = 24.457$$

$$EP(\text{efeitos}) = 2.4727$$

Os efeitos significativos com 95% de confiança, são determinados aplicando-se a Distribuição “t” de Student ao Erro Padrão do efeito, para um sistema com 8 graus de liberdade:

$$EP \text{ do efeito (95\%)} = 5.70205$$

Tabela 4.8 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 e seus erros

Fatores	Efeitos	Desvio Padrão
I	44.775	± 2.85103
A	22.800	± 5.70205
B	2.6950	± 5.70205
C	9.5450	± 5.70205
AB	0.5550	± 5.70205
AC	-12.3950	± 5.70205
BC	1.3000	± 5.70205
ABC	1.1500	± 5.70205

O resultado do teste estatístico “t” revela que para um nível de 95% de confiança, a porosidade é afetada pelo tipo de calcário (C), pela temperatura de calcinação (A), e pela interação tipo de calcário / temperatura de calcinação (AC). Conforme discutido anteriormente, devido ao grande efeito desta interação, estes dois fatores não podem ser avaliados isoladamente, e portanto, a influência da Temperatura de Calcinação na porosidade é analisada em conjunto com cada tipo de calcário, conforme os diagramas apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10.

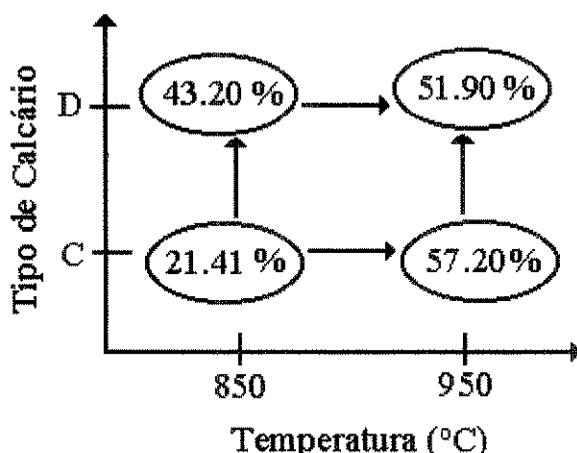


Figura 4.9 - Diagrama para interpretação dos efeitos de temperatura e do tipo de calcário na porosidade, para 60 minutos de calcinação

O diagrama da Figura 4.9 mostra que um aumento da temperatura de calcinação provoca um aumento na porosidade do sólido calcinado. Este aumento é mais significativo para o Calcário Calcítico quando comparado ao Dolomítico. Se usarmos o Calcário Dolomítico ao invés do Calcítico, há um aumento da porosidade do sólido calcinado somente para temperaturas baixas. Para 950°C, a variação na porosidade, quando se troca o tipo de calcário de Calcítico para Dolomítico é muito pequena, sendo esta variação decorrente de um erro experimental. Este mesmo efeito pode ser observado para tempos mais longos de reação, conforme mostra a Figura 4.10.

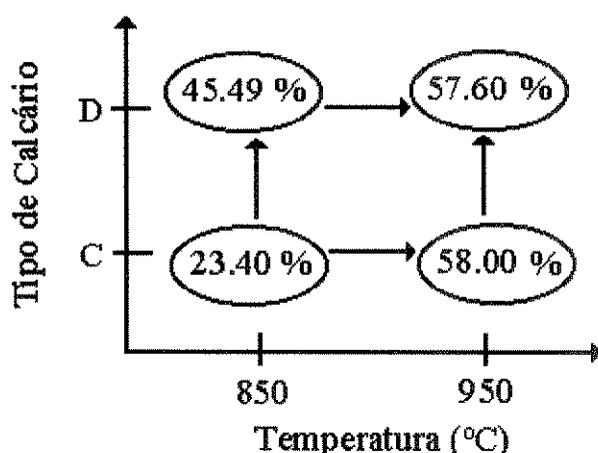


Figura 4.10 - Diagrama para interpretação dos efeitos de temperatura e do tipo de calcário na porosidade, para tempos longos de reação (180 minutos)

Seguindo o mesmo tipo de análise realizada para a área específica, foram obtidas as observações seguintes:

- **Calcário Calcítico:**

Um aumento de temperatura de calcinação produz um sólido calcinado mais poroso, e ao contrário do que ocorre com a área específica, há também um aumento na porosidade quando o tempo de reação aumenta de 60 a 180 minutos de reação. Esta diferença de comportamento entre a área específica e a porosidade pode ser atribuída a uma recarbonatação da superfície do calcário calcinado, sendo que a parte interna do sólido continua a desenvolver a Porosidade com a liberação do CO_2 . Neste caso, tem-se então, uma estrutura de sólido pouco favorável à conversão, devido o acesso ao interior reativo da partícula ser limitado.

- **Calcário Dolomítico:**

As mesmas observações constatadas para o Calcário Calcítico foram verificadas para o Dolomítico: um aumento de temperatura de calcinação provoca um aumento na porosidade, mais significativo que o aumento provocado pela variação de tempo de reação de 60 a 180 minutos. Este tipo de calcário pode estar sofrendo também uma recarbonatação de sua superfície, enquanto os poros continuam a se desenvolver no interior da partícula.

Uma análise geral dos dados apresentados na Tabela 4.6 mostra que a porosidade varia de forma similar a área específica, ou seja, é maior para o Calcário Dolomítico, devido a sua estrutura física natural, e apresentou as maiores variações na Porosidade para o Calcário Calcítico.

4.2.2.b - Modelo Estatístico:

Através da mesma metodologia adotada para a área específica, os resultados obtidos para o modelo através do programa computacional FATORIAL, são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados do Modelo Estatístico para a Porosidade

Ensaio	Resposta Real (%)	Resposta Prevista (%)	Resíduo
1	21.41	22.4050	-0.9950
2	57.20	57.6000	-0.4000
3	23.40	22.4050	0.9950
4	58.00	57.6000	0.4000
5	43.00	44.3450	-1.1450
6	51.90	54.7500	-2.8500
7	45.49	44.3450	1.1450
8	57.60	54.7500	2.8500

A equação que descreve o modelo estatístico empregado para a análise da influência das variáveis de processo na porosidade é descrita a seguir através das equações 4.3 e 4.4:

- **Porosidade para o Calcário Calcítico $\epsilon(C)$:**

$$\epsilon(C) = 35.23 + 23.795x_1 \quad (4.3)$$

- **Porosidade para o Calcário Dolomítico $\epsilon(D)$:**

$$\epsilon(D) = 54.32 - 0.995x_1 \quad (4.4)$$

4.2.2.c - Distribuição de tamanho de poros:

Os sólidos calcinados apresentam uma variação também na distribuição de tamanho de poros, apresentados através de curvas de Intrusão - Extrusão de mercúrio, nas Figuras 4.11 e 4.12:

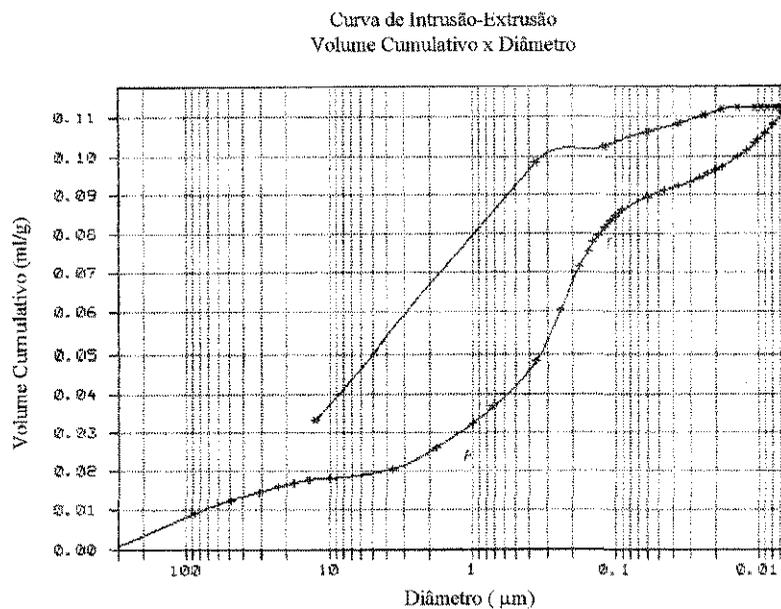


Figura 4.11 - Distribuição de tamanho de poros - Calcário Calcítico calcinado

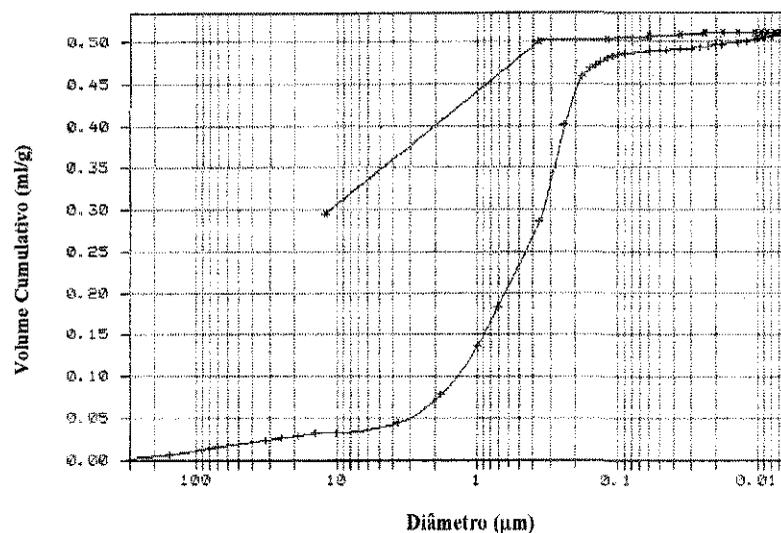


Figura 4.12 - Distribuição de tamanho de poros - Calcário Dolomítico calcinado

De acordo com a classificação da distribuição de tamanho de poros apresentada por Figueiredo e Ribeiro (1989), observa-se pelas Figuras 4.11 e 4.12 que o calcário calcinado possui uma estrutura porosa composta basicamente por macroporos. O Calcário Calcítico possui um grande volume de poros na faixa compreendida entre 0.1 a 5 μm , e uma quantidade menor de poros com diâmetro inferior a 0.1 μm e superior a 5 μm . O Calcário Dolomítico, por sua vez, possui uma distribuição semelhante, porém com um volume maior de poros entre 0.1 a 5 μm , e um volume pouco significativo de mesoporos.

A Porosimetria por Intrusão de Mercúrio fornece, além da determinação de porosidade, distribuição de tamanho de poros, diâmetro médio de poros, resultados sobre a área específica do sólido. Tanto este método, quanto o método de determinação de área específica por adsorção de nitrogênio não levam em conta a forma do poro. Quando os dois métodos são comparados, geralmente há uma boa concordância entre seus resultados, porém quando há uma diferença, isso não implica em dizer que qualquer um dos dois métodos estejam errados. Ao contrário, estas diferenças podem ser usadas para obter informações úteis que, isoladamente, não poderiam ser fornecidas. A própria estrutura do poro pode ser avaliada através da comparação entre a área específica dos dois métodos. Quando a área específica obtida por adsorção de nitrogênio é maior que a área específica obtida pelo porosímetro de mercúrio, há um grande volume de microporos e os poros contêm cavidades esferoidais. No caso em contrário, quando a área específica obtida pelo porosímetro de mercúrio for muito maior comparada aos resultados obtidos por adsorção de nitrogênio, indica que o sólido é constituído por poros cilíndricos porém fechados em uma das extremidades, ou então abertos nas duas extremidades, com bolsões separados por estrangulamentos. Neste caso ainda, os poros podem ser do tipo “ink-bottle”, ou seja, poros com uma pequena e estreita cavidade de entrada, seguida de um corpo largo, semelhante então a uma garrafa. Neste último caso, a intrusão do mercúrio para dentro do corpo largo, não ocorre até que uma pressão suficiente seja aplicada, forçando então a entrada pela cavidade estreita do poro. O volume de mercúrio que é forçado para dentro do poro é considerado pela técnica como sendo o volume necessário para preencher uma grande quantidade de poros pequenos (Lowell e Shields, 1984; Figueiredo e Ribeiro, 1989).

A Tabela 4.10 apresenta os resultados dos testes realizados com os dois tipos de calcário calcinados, onde verifica-se que a constituição da formação dos poros é do tipo “ink-bottle”.

Tabela 4.10 - Área específica de calcário calcinado obtida por Intrusão de Mercúrio (1) e por Adsorção de Nitrogênio (2).

Condições de Calcinação	Calcítico		Dolomítico	
	Área específica (1) (m ² /g)	Área específica (2) (m ² /g)	Área específica (1) (m ² /g)	Área específica (2) (m ² /g)
850 °C / 60 min	8.767	1.005	12.886	3.285
850 °C / 180 min	9.284	0.710	11.751	3.120
950 °C / 60 min	15.878	2.505	12.303	3.625
950 °C / 180 min	12.5115	1.70	11.8765	2.73

4.2.3 - Morfologia:

As características morfológicas do calcário calcinado nas condições apresentadas pelo planejamento fatorial 2³ são apresentados em micrografias, nas Figuras 4.13 a 4.28. As Figuras 4.13 a 4.20 apresentam as características da superfície dos Calcários calcinados, e as Figuras 4.21 a 4.28 mostram as características morfológicas internas dos Calcários Calcinados, através de uma fratura realizada nos sólidos.

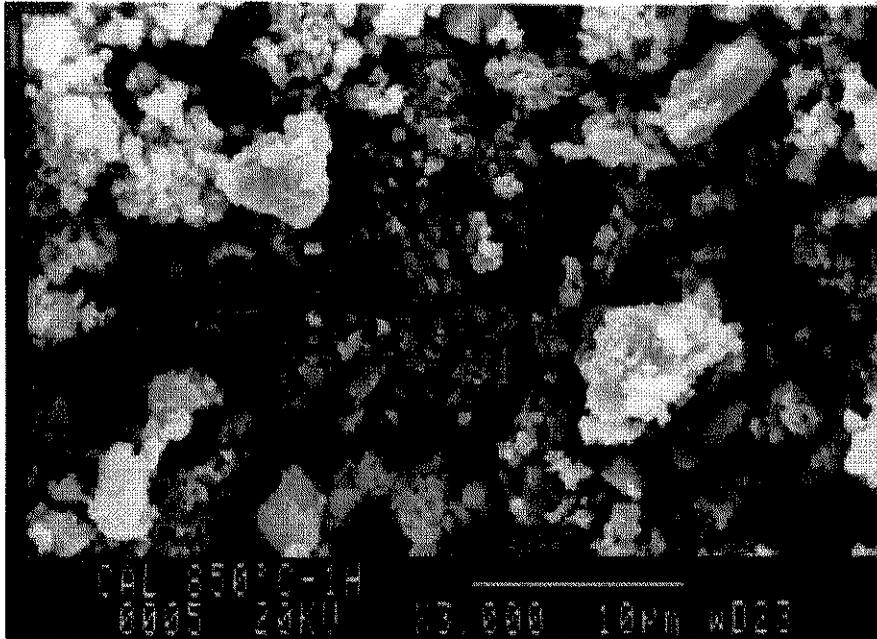


Figura 4.13 - Calcário Calcítico calcinado a 850°C e 60 minutos - aumento de 3000 x

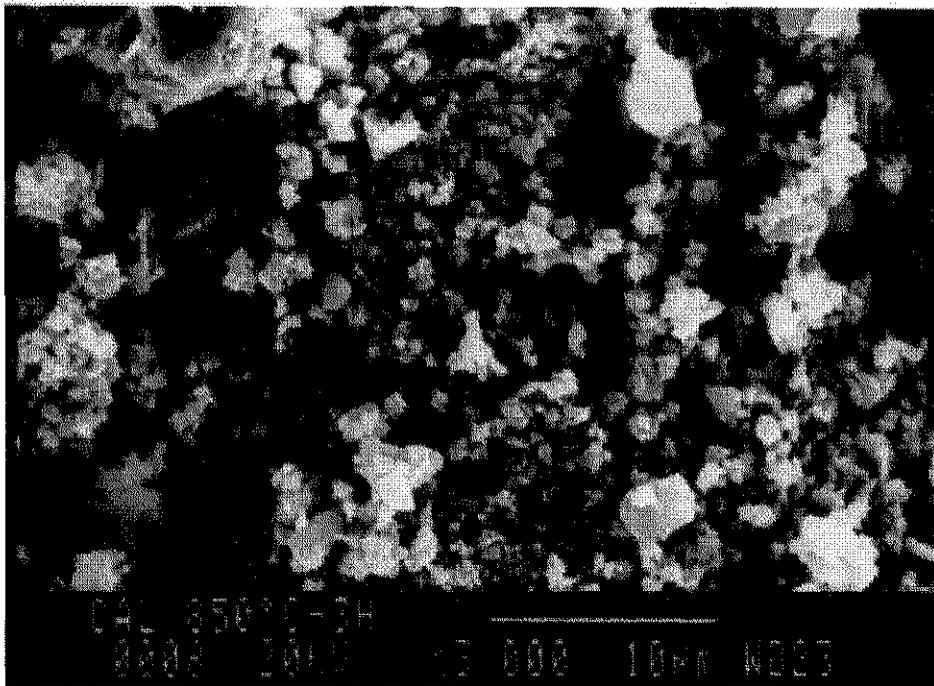


Figura 4.14 - Calcário Calcítico calcinado a 850°C e 180 minutos-aumento de 3000 x

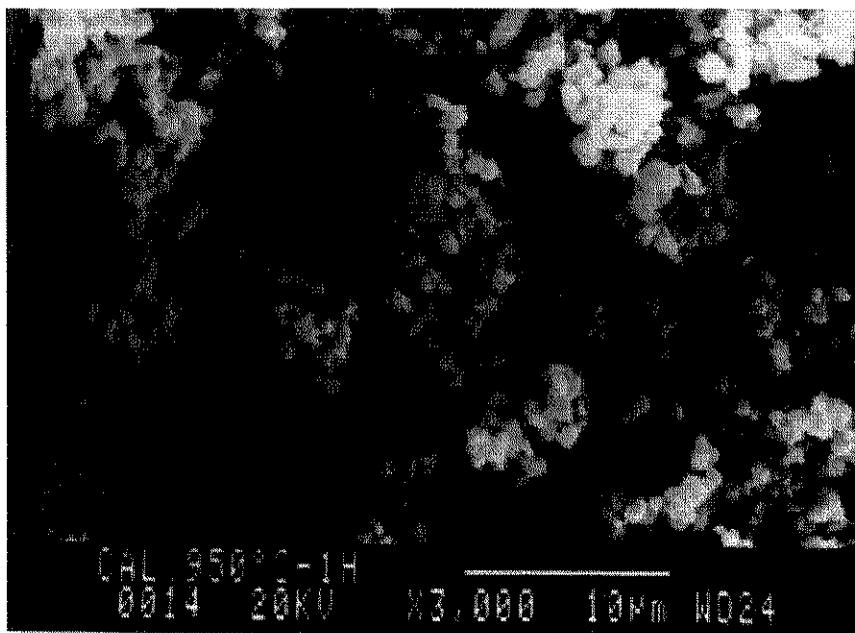


Figura 4.15 - Calcário Calcítico calcinado a 950°C e 60 minutos - aumento de 3000 x

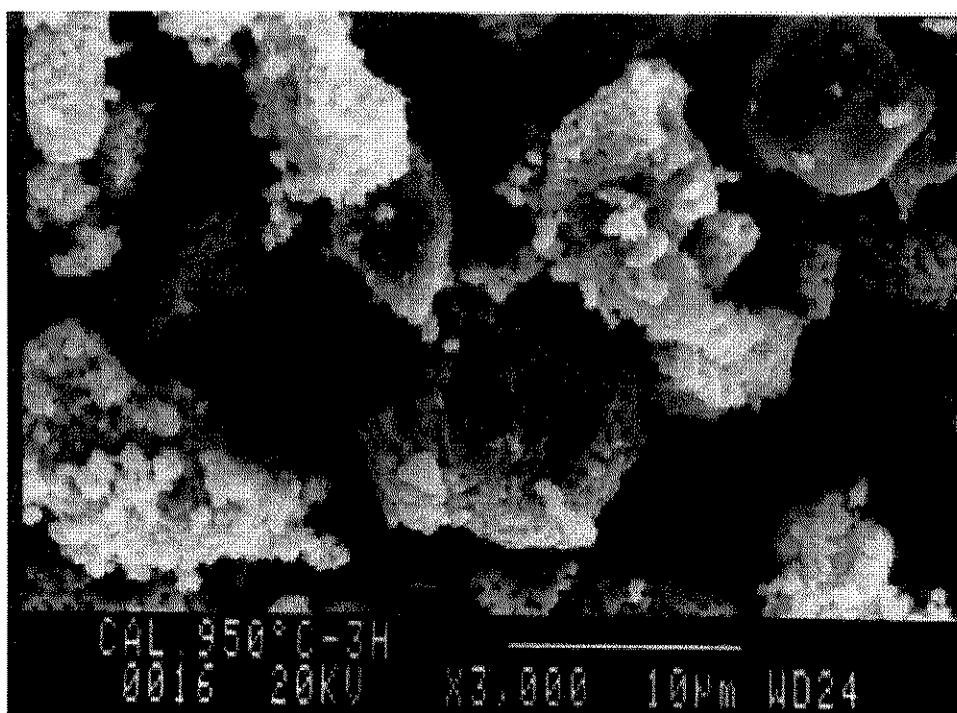


Figura 4.16 - Calcário Calcítico calcinado a 950°C e 180 minutos-aumento de 3000 x

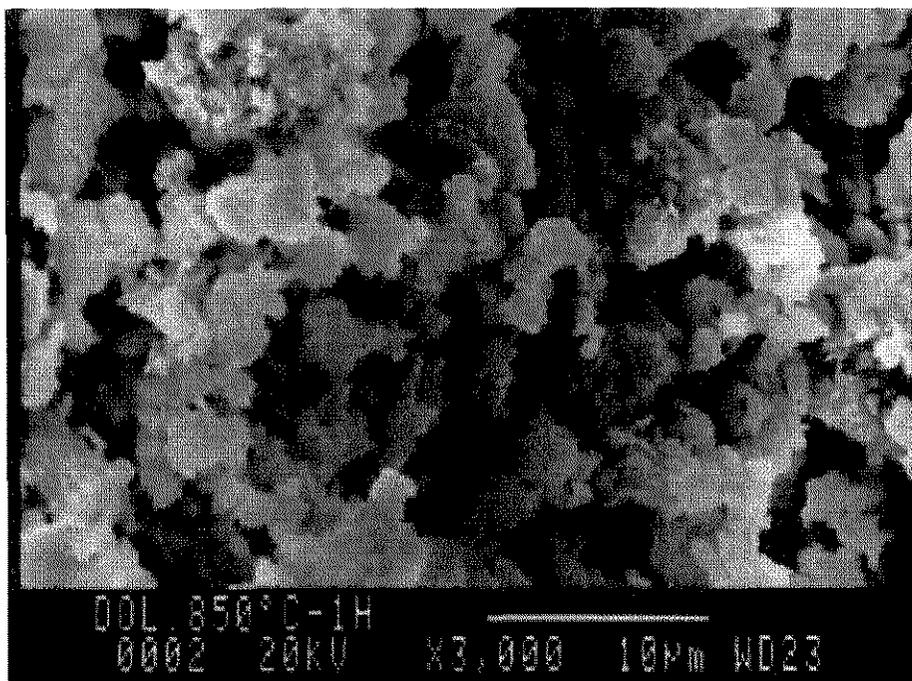


Figura 4.17 - Calcário Dolomítico calcinado a 850°C e 60 minutos-aumento de 3000 x

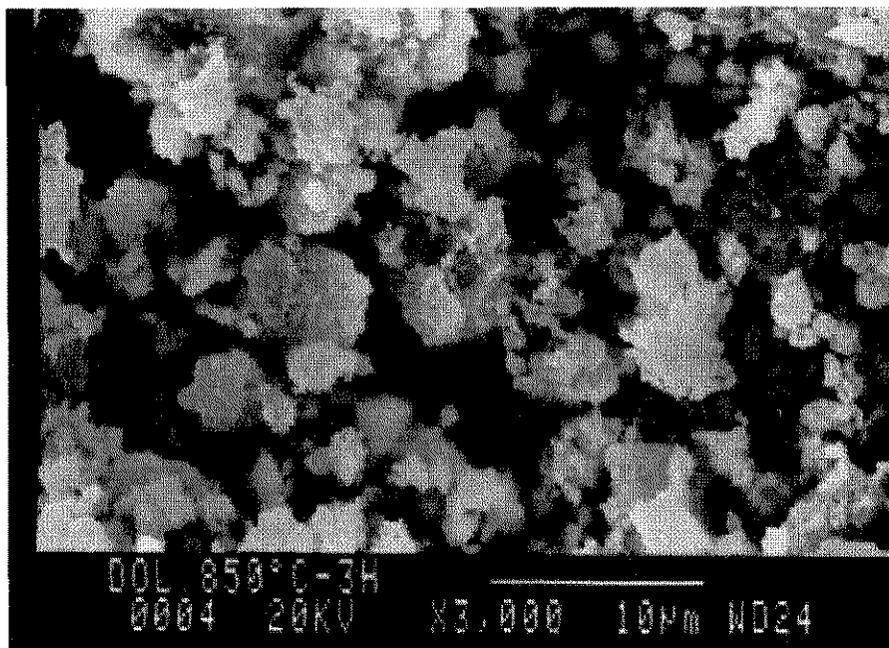


Figura 4.18 - Calcário Dolomítico calcinado a 850°C e 180 minutos - aumento de 3000 x

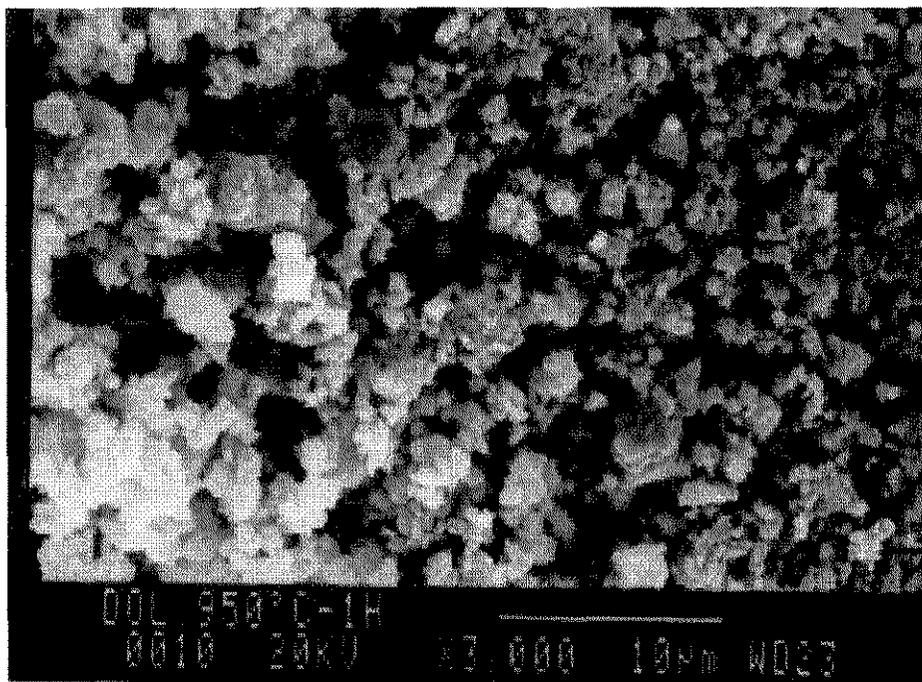


Figura 4.19 - Calcário Dolomítico calcinado a 950°C e 60 minutos-aumento de 3000 x

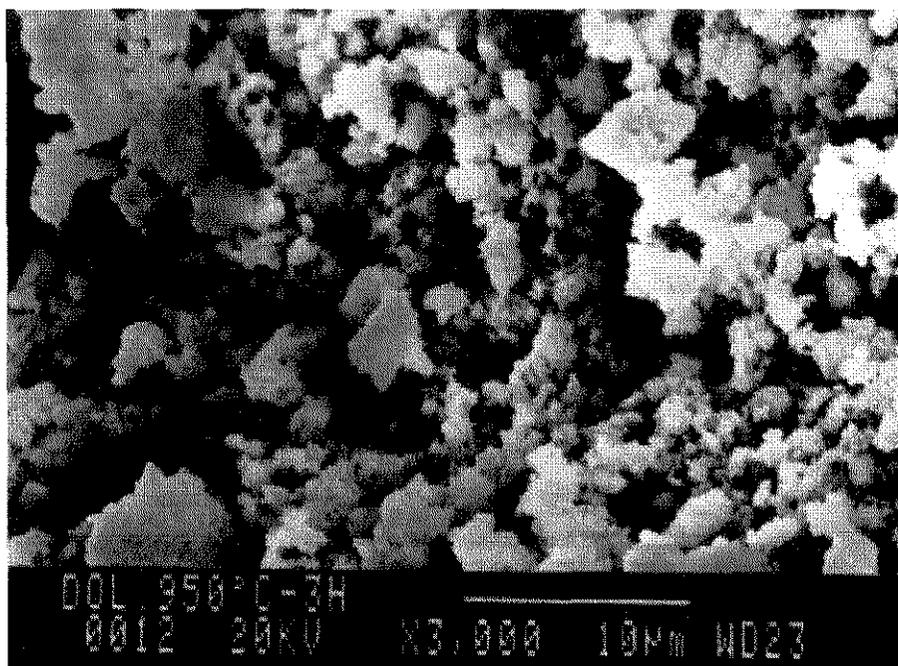


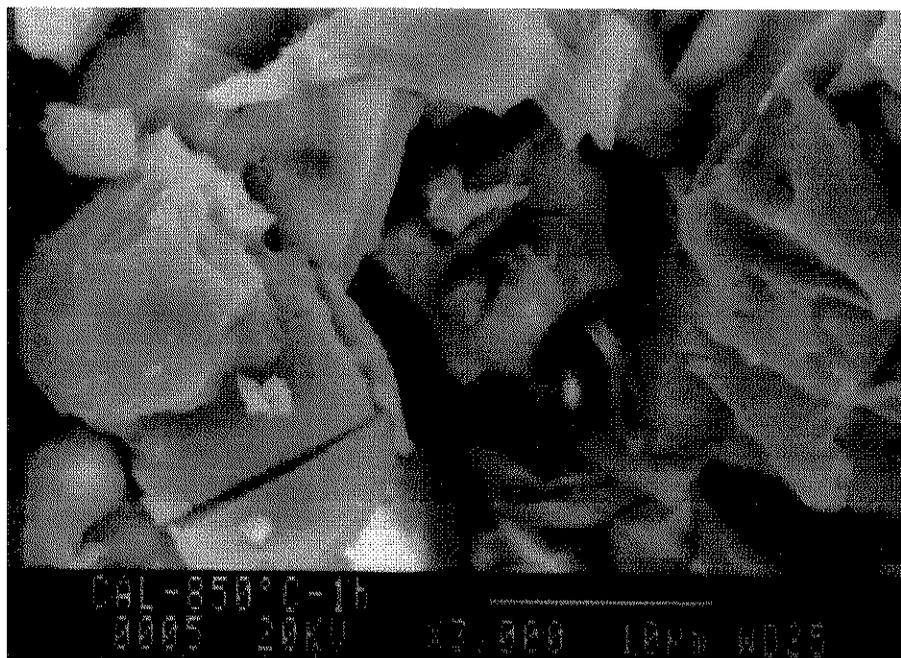
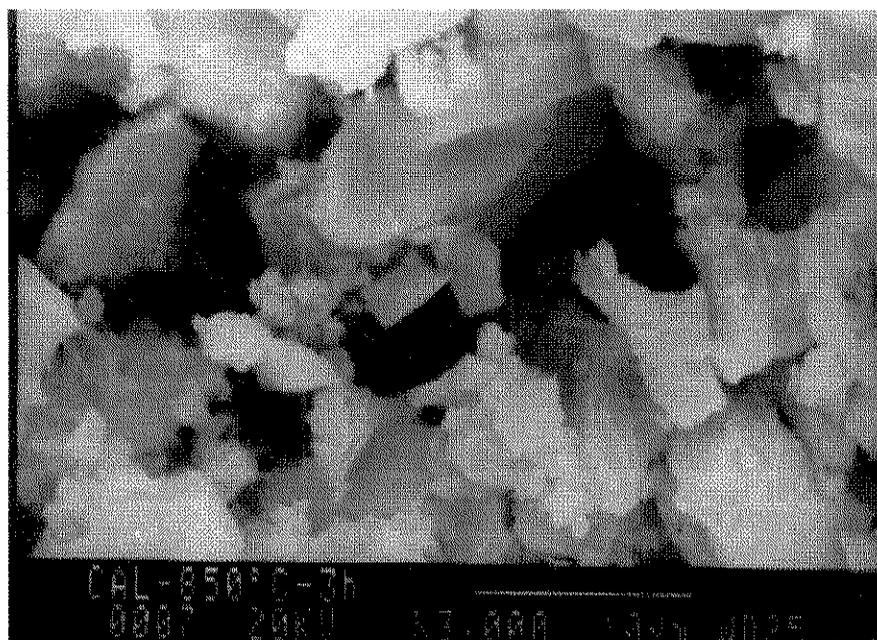
Figura 4.20 - Calcário Dolomítico calcinado a 950°C e 180 minutos - aumento de 3000 x

As análises das micrografias correspondentes à superfície do calcário calcinado revelam as variações ocorridas a diferentes condições de processo. As Figuras 13 e 14 mostram que para o Calcário Calcítico, mantendo a temperatura constante a 850°C, um aumento no tempo de calcinação provoca uma pequena expansão dos pequenos grãos (cerca de 1µm) que formam a partícula, resultando em uma estrutura de sólido mais porosa na superfície, concordando com os resultados obtidos pelo planejamento fatorial apresentados nas Tabela 4.6. Um aumento do tempo de calcinação a 950 °C, representado pelas micrografias das Figuras 4.15 e 4.16 mostra que os pequenos grãos constituintes da partícula se reúnem formando um aglomerado, resultando então em uma estrutura de poros maiores na superfície.

As Figuras 4.17 e 4.18, correspondentes ao Calcário Dolomítico, apresentam, nas mesmas condições analisadas para o Calcário Calcítico, uma variação semelhante. No entanto, para um aumento de tempo de calcinação a 950°C, não ocorreu a formação de um aglomerado dos pequenos grãos da estrutura calcinada, permanecendo a estrutura quase inalterada, considerando-se somente a análise da superfície da partícula, conforme mostram as micrografias das Figuras 4.19 e 4.20.

Uma análise da influência da temperatura de calcinação mostrou que, a tempos constantes de reação, o Calcário Calcítico apresentado nas Figuras 4.13 e 4.15 para 60 minutos de reação, e nas Figuras 4.14 e 4.16, para 180 minutos de reação, possui um aglomerado de microgrãos na superfície da partícula mais significativo que o Calcário Dolomítico, nas mesmas condições de análise, conforme as Figuras 4.17 e 4.19, para tempos curtos e nas Figuras 4.18 e 4.20, para tempos longos de calcinação. Para o Calcário Dolomítico, a principal consequência desta diferença é a redução da porosidade na superfície da partícula, uma vez que para o Calcário Calcítico, a porosidade parece aumentar.

Nada pode-se afirmar quanto a área específica da partícula, visto que se trata de uma análise de superfície, onde os detalhes correspondentes ao interior da partícula não são revelados.

4.2.3.a - Micrografias correspondentes a uma fratura dos sólidos calcinados:**Figura 4.21 - Calcário Calcítico calcinado a 850°C e 60 minutos - aumento de 3000 x****Figura 4.22 - Calcário Calcítico calcinado a 850°C e 180 minutos-aumento de 3000 x**

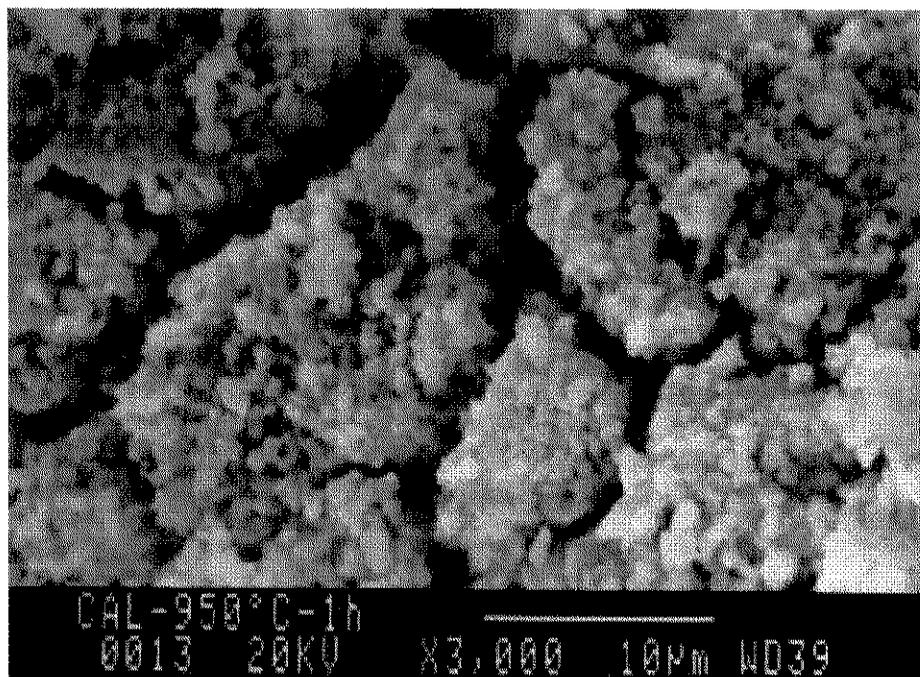


Figura 4.23 - Calcário Calcítico calcinado a 950°C e 60 minutos - aumento de 3000 x

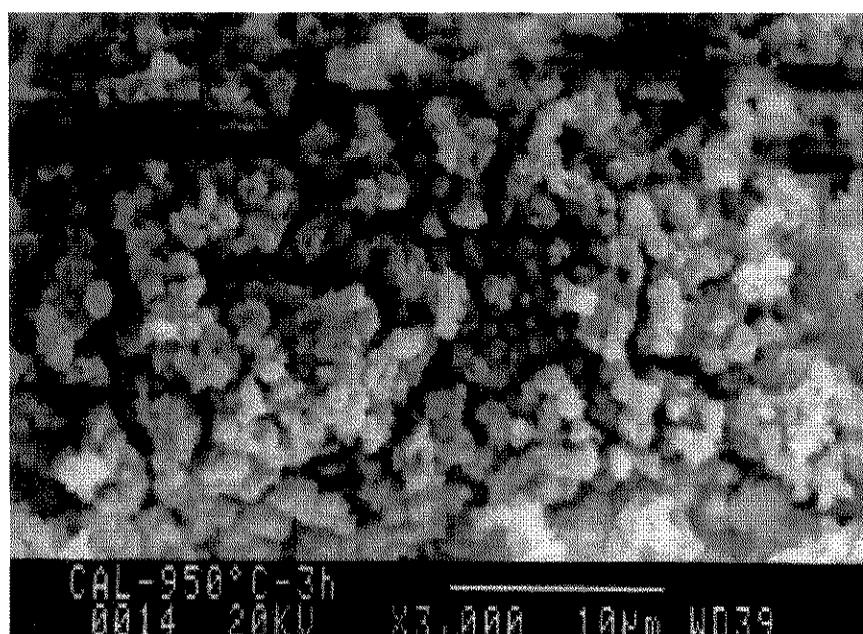


Figura 4.24 - Calcário Calcítico calcinado a 950°C e 180 minutos-aumento de 3000 x

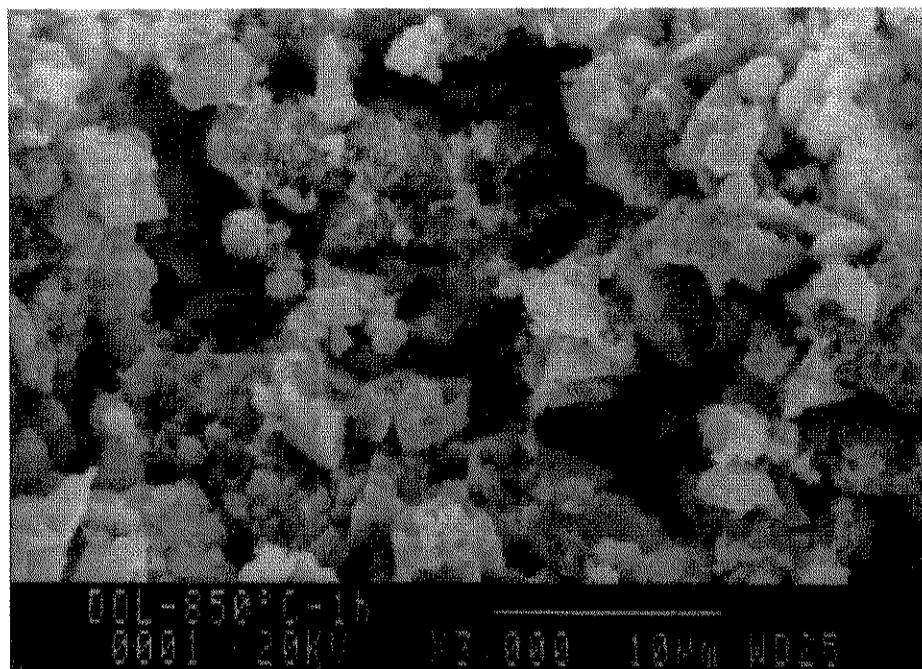


Figura 4.25 - Calcário Dolomítico calcinado a 850°C e 60 minutos-aumento de 3000 x

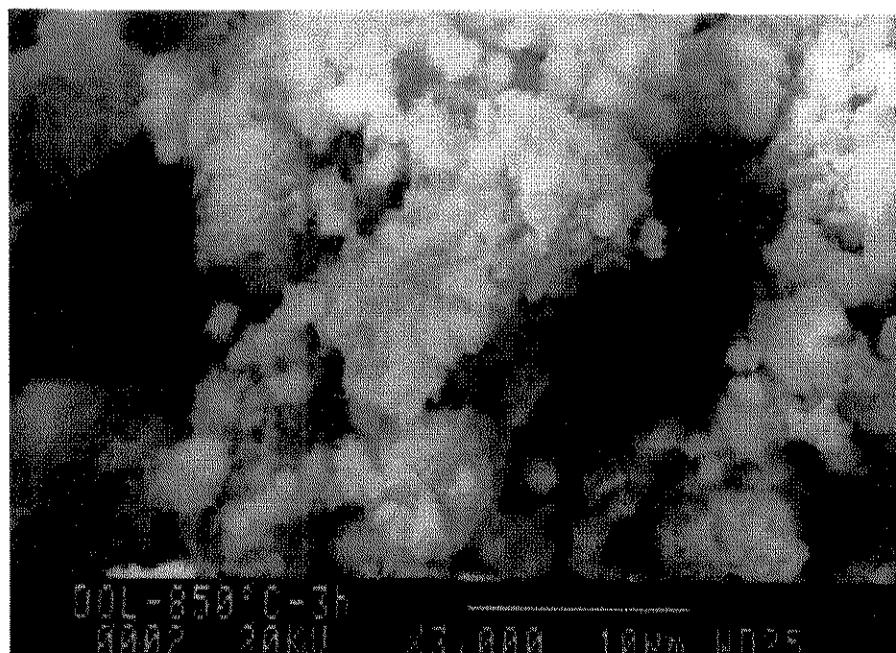


Figura 4.26 - Calcário Dolomítico calcinado a 850°C e 180 minutos - aumento de 3000 x

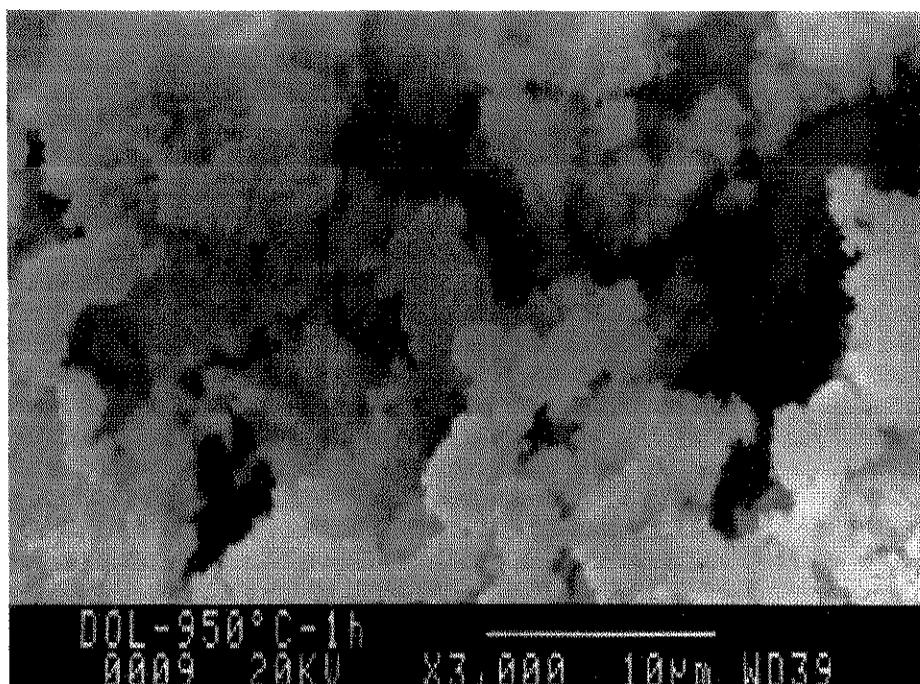


Figura 4.27 - Calcário Dolomítico calcinado a 950°C e 60 minutos-aumento de 3000 x

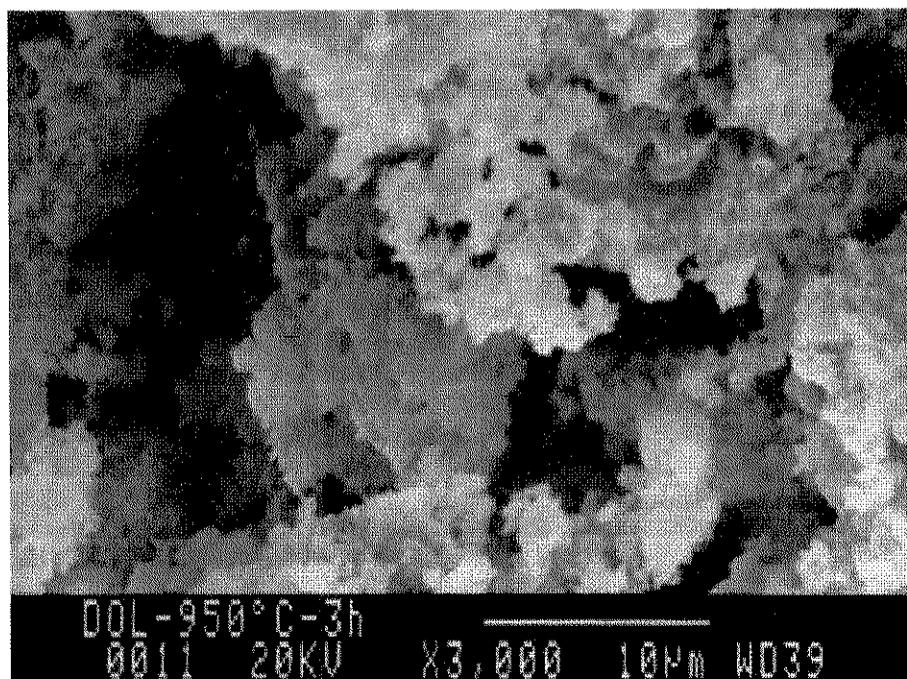


Figura 4.28 - Calcário Dolomítico calcinado a 950°C e 180 minutos - aumento de 3000 x

As micrografias apresentadas pelas Figuras 4.21 a 4.28 revelam a estrutura de uma fratura da partícula calcinada. As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam as variações estruturais sofridas pelo Calcário Calcítico, para uma calcinação a 850°C. Verifica-se que o Calcário Calcítico possui uma estrutura interna formada por grãos maiores (cerca de 10 µm), que sofre uma expansão com o aumento de tempo calcinação, aumentando assim a porosidade interna do sólido calcinado. A 950°C, estes grãos maiores parecem se decompor em um aglomerado de pequenos grãos, que se expandem com o aumento do tempo de calcinação de 60 para 180 minutos. Um aumento da temperatura de calcinação de 850 a 950°C, tanto para 60 minutos de reação, Figuras 4.23 a 4.24, quanto para 180 minutos de reação, Figuras 4.25 e 4.26, mostram bem esta transformação de um grão inteiriço e compacto, para um aglomerado de grãos menores de cerca de 1µm. A mesma análise para o Calcário Dolomítico mostrou que para temperatura de calcinação de 850°C, um aumento do tempo de reação de 60 minutos, Figuras 4.27 e 4.28, provocou a formação de poros maiores, consequentes do agrupamento dos grãos menores que constituem a partícula. Para temperatura de calcinação maior, ou seja, para 950°C, o aumento do tempo de reação apresentou um comportamento similar, conforme mostram as Figuras 4.29, 4.30, 4.31 e 4.32.

Analisando agora a superfície e a fratura de cada um dos dois tipos de calcário calcinado, para todas as condições de operação do processo de calcinação, verificou-se que a estrutura porosa desenvolve-se melhor na superfície, tornando-se mais coesa a medida que se penetra na partícula calcinada.

4.3 - Reação de Calcinação:

Com o objetivo de identificar os limites inferior e superior de calcinação, foram realizadas outras corridas, com valores diferentes para a temperatura de calcinação e tempo de reação, conforme a Tabela 4.11. Uma vez que o Calcário Calcítico necessita de temperaturas maiores para a calcinação, foram escolhidas duas temperaturas, uma de 900°C, intermediária às temperaturas utilizadas no planejamento fatorial, e outra de

1000°C, maior que a temperatura de 950°C. Para o Calcário Dolomítico, porém, foram escolhidas temperaturas abaixo da faixa de temperatura utilizada no planejamento fatorial e intermediária a elas, ou seja, 800°C e 900°C, pois temperaturas maiores provocam a sinterização dos grãos constituintes das partículas.

Os resultados obtidos para a área específica, porosidade encontram-se em gráficos nas Figuras 4.29 a 4.36. A análise das curvas de Intrusão e Extrusão de mercúrio, mostram que esta variação na temperatura e no tempo de calcinação não afetou significativamente a distribuição de tamanho de poros do sólido calcinado, apresentando todos o mesmo comportamento descrito na Figura 4.37.

Tabela 4.11 - Condições operacionais de temperatura e tempo de calcinação

Calcário Calcítico		Calcário Dolomítico	
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
850	60	800	60
	120		120
	180		180
900	60	850	60
	120		120
	180		180
950	60	900	60
	120		120
	180		180
1000	60	950	60
	120		120
	180		180

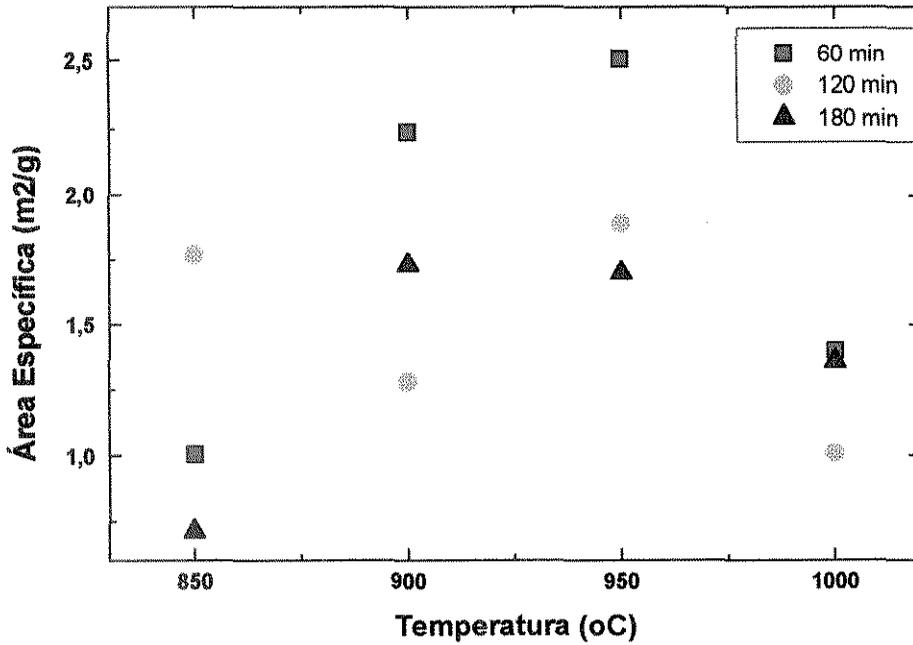


Figura 4.29 - Influência da temperatura de calcinação na área específica do Calcário Calcítico calcinado a diferentes tempos de calcinação

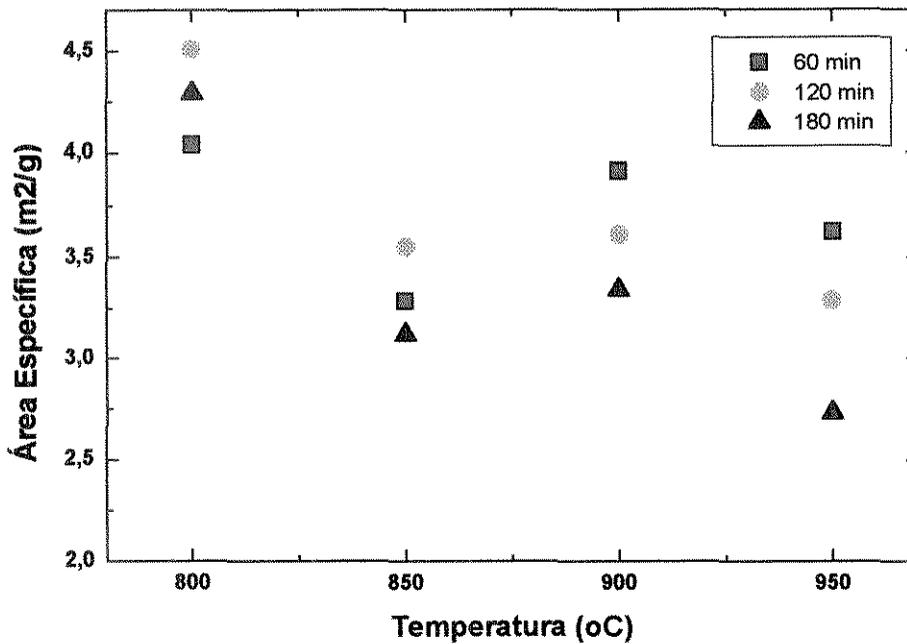


Figura 4.30 - Influência da temperatura de calcinação na área específica do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes tempos de calcinação

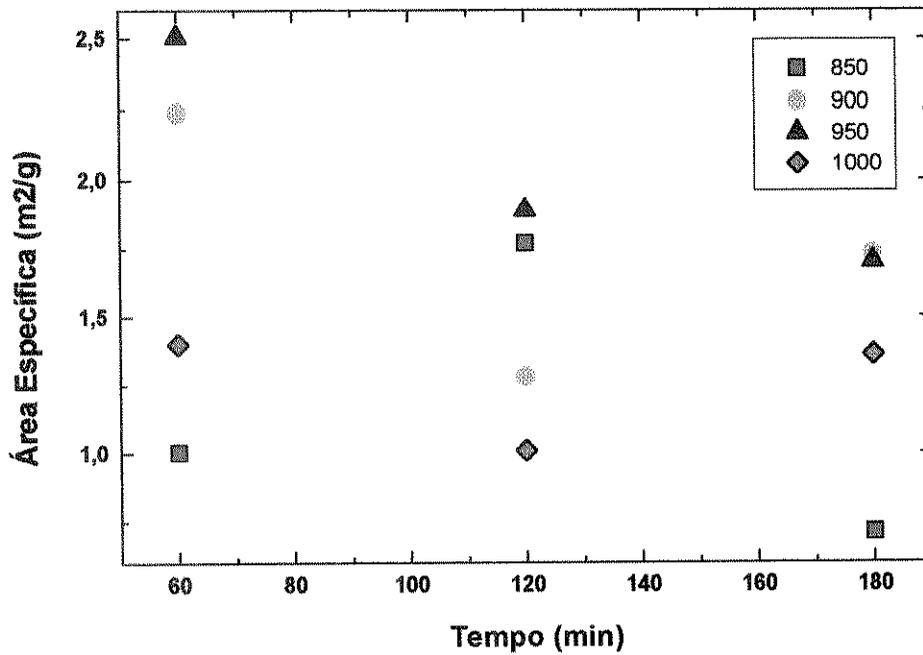


Figura 4.31 - Influência do tempo de calcinação na área específica do Calcário Calcítico calcinado a diferentes temperaturas de calcinação

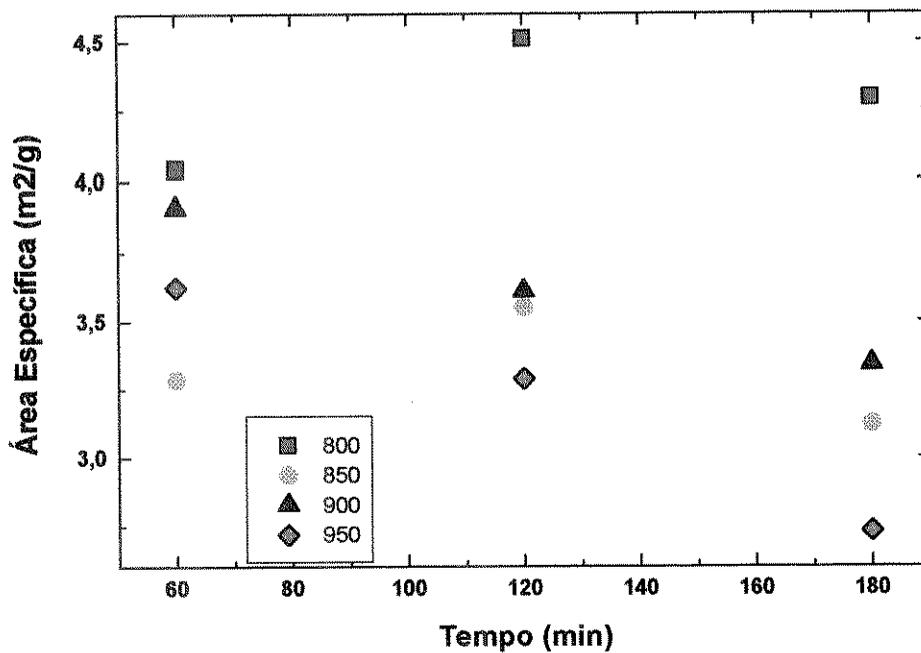


Figura 4.32 - Influência do tempo de calcinação na área específica do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes temperaturas de calcinação

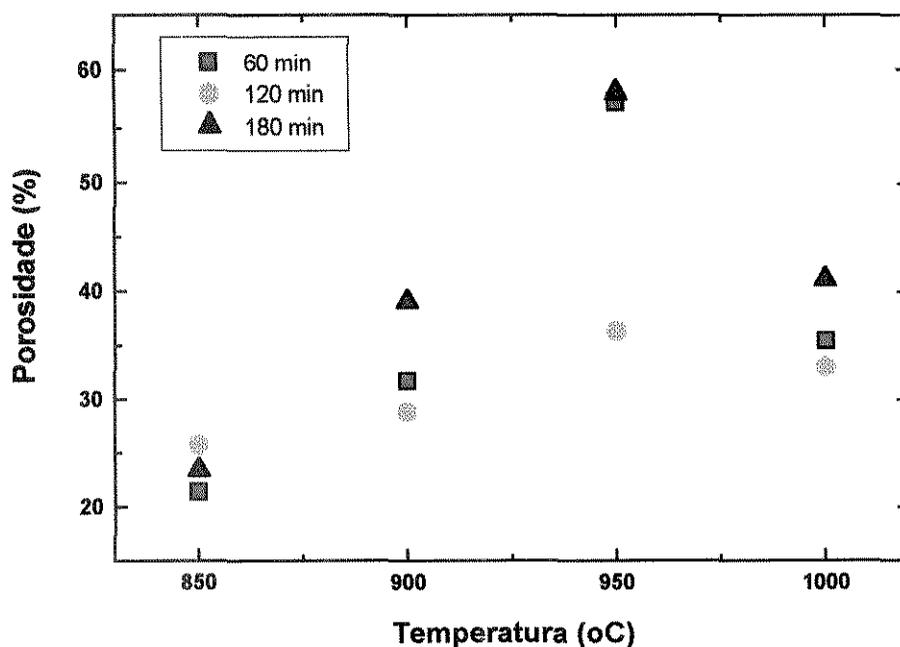


Figura 4.33 - Influência da temperatura de calcinação na porosidade do Calcário Calcítico calcinado a diferentes tempos de calcinação

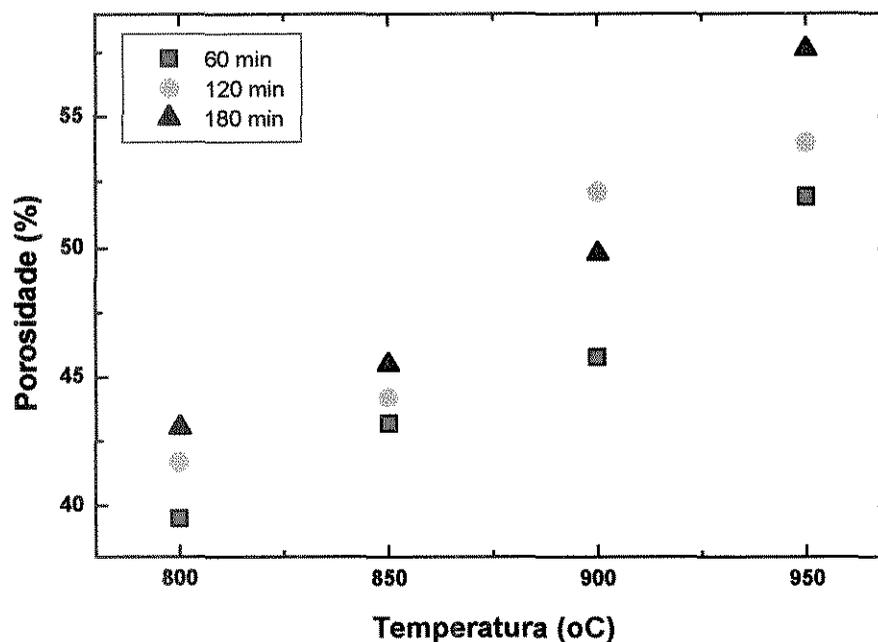


Figura 4.34 - Influência da temperatura de calcinação na porosidade do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes tempos de calcinação

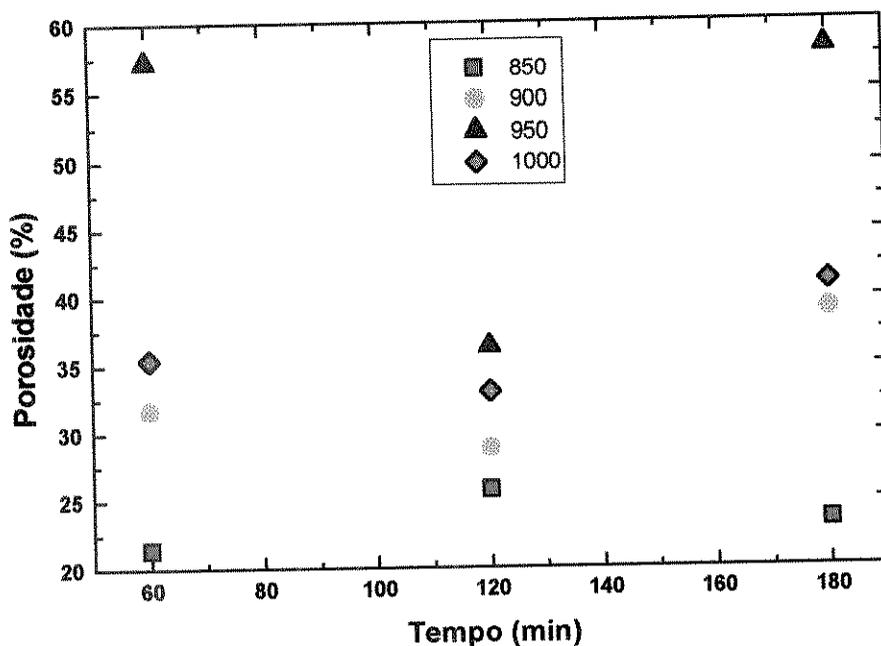


Figura 4.35 - Influência do tempo de calcinação na porosidade do Calcário Calcítico calcinado a diferentes temperaturas de calcinação

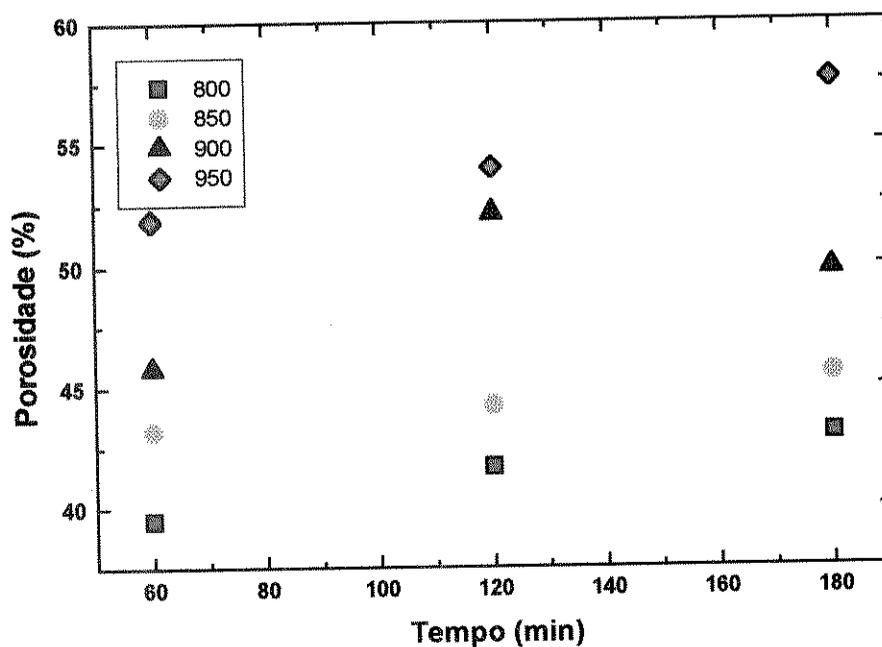


Figura 4.36 - Influência do tempo de calcinação na porosidade do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes temperaturas de calcinação

Os gráficos das Figuras 4.29 a 4.36 mostram que a área específica e a porosidade são fortemente afetadas pelas temperatura e pelo tempo reação. No entanto, observa-se, em alguns casos, um comportamento distinto entre os dois tipos de calcário. Para o Calcário Calcítico, a área específica aumenta com a temperatura, até atingir um valor máximo, a partir do qual decresce, devido a sinterização do sólido, sendo que este mesmo comportamento não se aplica a reações de calcinação realizadas a 120 minutos, onde parece existir uma forte influência da recarbonatação do sólido a 900°C. O Calcário Dolomítico, por sua vez, mostra que um valor máximo de Área específica é obtida para temperaturas mais baixas de calcinação, ou seja, 800°C, independente do tempo de reação. A temperaturas maiores que 800°C, começa então a ocorrer o processo de sinterização dos grãos, e conseqüentemente, a redução da área específica. A Figura 4.31 mostra que para temperatura de 850°C, a área específica atingiu seu valor máximo a 120 minutos de reação, sendo que, o andamento da reação a tempos mais longos leva a um agrupamento dos cristais, reduzindo então a Área específica. Para temperaturas mais altas, um aumento do tempo de calcinação provoca uma redução da área específica, indicando uma forte influência da sinterização. A Figura 4.32 apresenta resultados semelhantes para o Calcário Dolomítico, ou seja, para temperaturas mais baixas, a área específica atinge seu valor máximo a tempos mais longos; a temperaturas mais altas, isso ocorre a tempos mais curtos de reação. A porosidade, por sua vez, aumenta com a temperatura, tanto para o Calcário Calcítico quanto para o Dolomítico. Entretanto, para o Calcário Calcítico, a porosidade atingiu valores máximos a 950°C, ocorrendo em seguida a sinterização de sua estrutura sólida. Os gráficos relacionados a análise da influência do tempo de calcinação na porosidade do calcário calcinado, mostram que no geral, a Porosidade aumenta com o tempo de reação.

A Figura 4.37 apresenta a distribuição de tamanho de poros de sólidos calcinados nas condições indicadas pela Tabela 4.11, e mostra uma estrutura de poros formada basicamente por macroporos, segundo a classificação de Figueiredo e Ribeiro (1989), com um grande volume de poros com diâmetro entre 0.1 a 5µm. Verificou-se que uma variação na temperatura e no tempo de calcinação não afetam de forma significativa a distribuição de tamanho e poros do calcário calcinado.

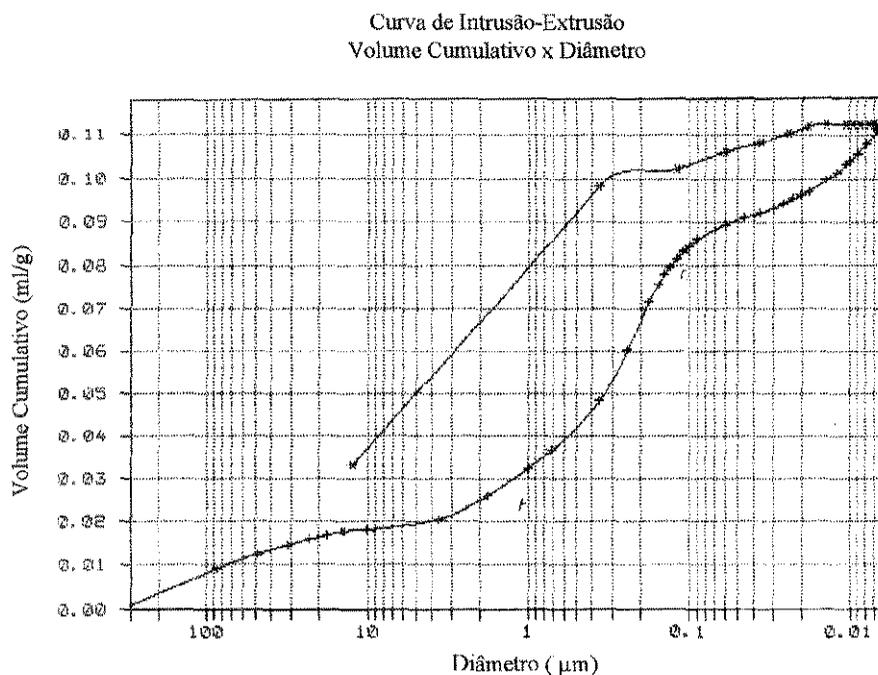


Figura 4.37 - Distribuição de tamanho de poros para calcário calcinado

4.4 - Reação de Sulfatação:

Segundo trabalhos já desenvolvidos nesta área, a temperatura ótima de sulfatação ocorre a 850°C, durante 2 horas de reação. No presente trabalho, foram então adotadas estas condições, obtendo os resultados de conversão apresentados na Tabela 4.12, tanto para o Calcário Calcítico, quanto para o Calcário Dolomítico calcinados nas condições estabelecidas pelo planejamento fatorial 2³.

Tabela 4.12 - Conversão do calcário calcinado

Condições de Calcinação	Tipo de Calcário	
	Calcítico (% SO ₄)	Dolomítico (% SO ₄)
850°C / 60 minutos	21.48	48.27
850°C / 180 minutos	27.90	44.91
950°C / 60 minutos	27.90	46.83
950°C / 180 minutos	38.01	48.27

Pode-se observar que o Calcário Dolomítico apresentou uma maior conversão, comparado ao Calcítico, sendo a conversão mais significativa para sólidos calcinados a 950°C e 180 minutos de sulfatação e menor para sólidos calcinados a 850°C e 180 minutos. Pode-se dizer que um aumento de temperatura durante a calcinação, a tempos longos de decomposição, produz um sólido com estrutura favorável à remoção de SO₂.

Pela Tabela 4.13, observa-se que a melhor conversão em todos os testes ocorreu à temperatura de calcinação de 1000°C e a 180 minutos, seguido da conversão à temperatura de 950°C e 180 minutos.

Tabela 4.13 - Conversão do Calcário Calcítico calcinado a diferentes condições de Temperatura e Tempo de reação

Temperatura de Calcinação	Tempo de calcinação (% SO ₄)		
	60 (min)	120 (min)	180 (min)
850°C	21.48	25.80	27.90
900°C	19.08	24.84	17.31
950°C	27.90	19.08	38.01
1000°C	35.40	33.01	41.12

Estes resultados mostram que a conversão depende fortemente das condições de calcinação e do tipo de calcário, e mostram ainda que em temperaturas mais elevadas e tempos mais longos de calcinação, a conversão é favorecida.

A Tabela 4.14 mostra resultados de conversão para o Calcário Dolomítico, verificando-se que a melhor conversão ocorreu em 120 minutos, para uma temperatura de 800°C, seguido da condição de 950°C e 120 minutos.

Tabela 4.14 - Conversão do Calcário Dolomítico calcinado a diferentes condições de Temperatura e Tempo de reação.

Temperatura de Calcinação	Tempo de calcinação		
	60 (min)	120 (min)	180 (min)
800°C	36.72	63.84	43.77
850°C	48.27	57.27	44.91
900°C	55.65	51.15	43.77
950°C	46.83	58.86	48.27

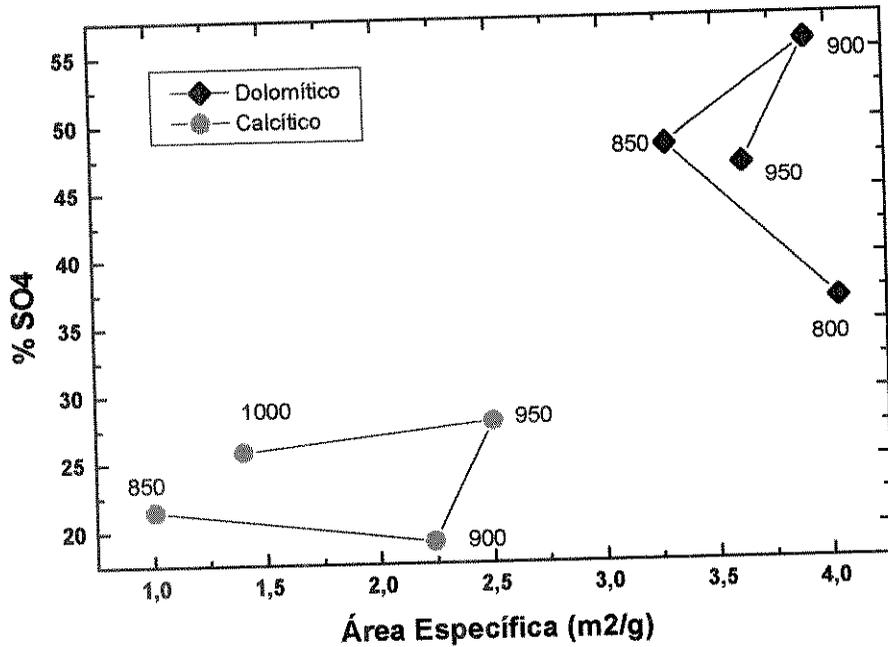


Figura 4.38 - Influência da área específica na conversão de SO₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 60 minutos

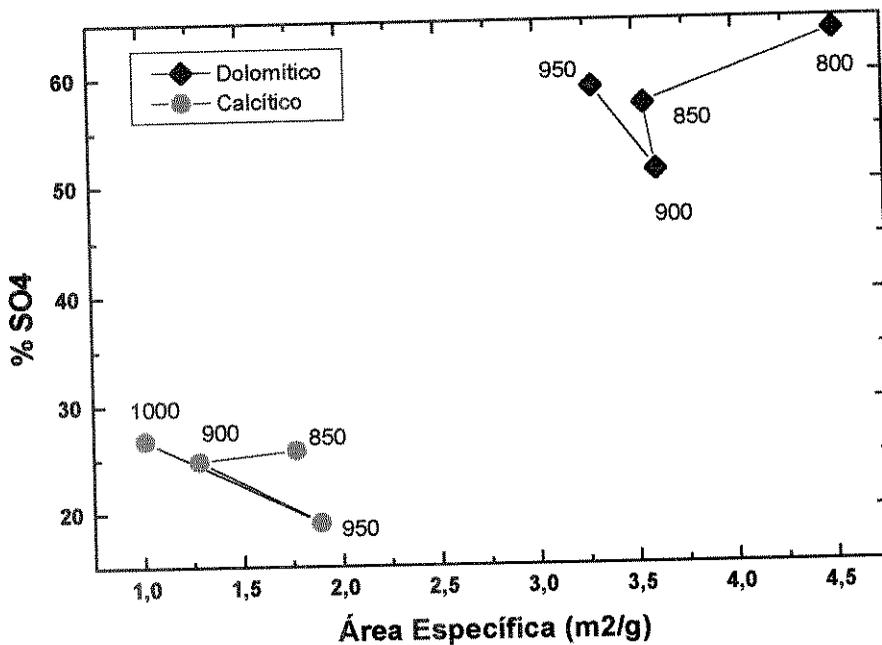


Figura 4.39 - Influência da área específica na conversão de SO₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 120 minutos

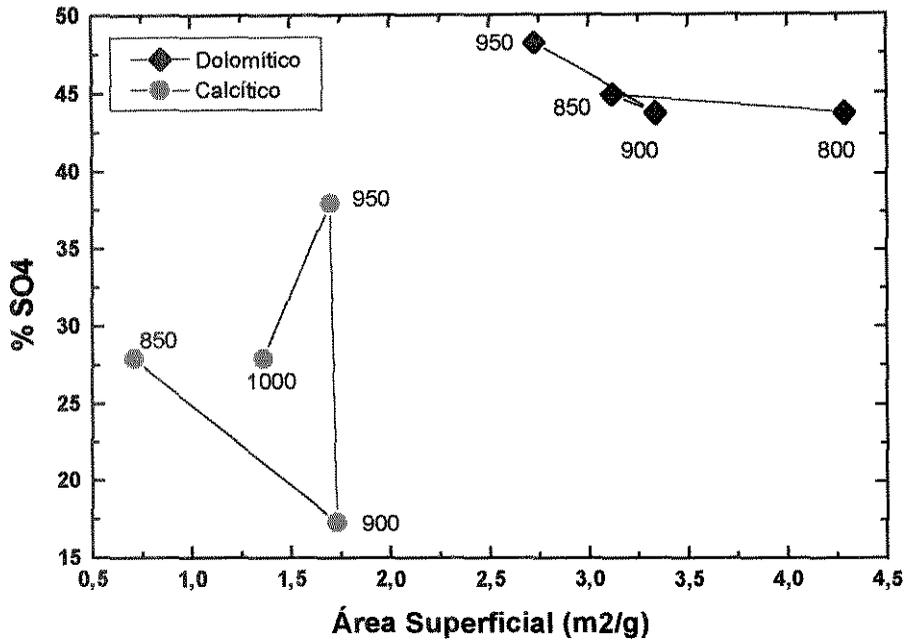


Figura 4.40 - Influência da área específica na conversão de SO₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 180 minutos

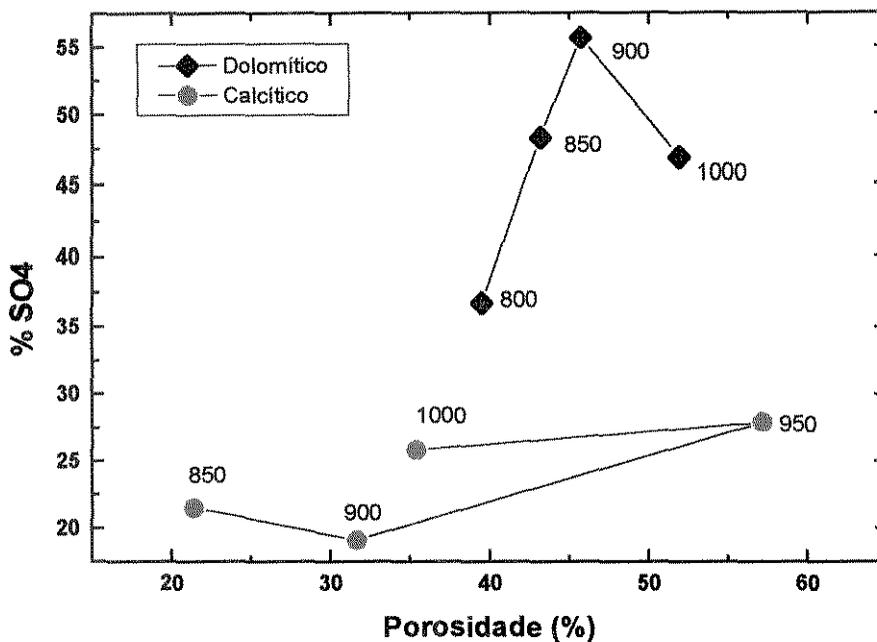


Figura 4.41 - Influência da porosidade na conversão de SO₂ para diferentes temperaturas de calcinação a 60 minutos

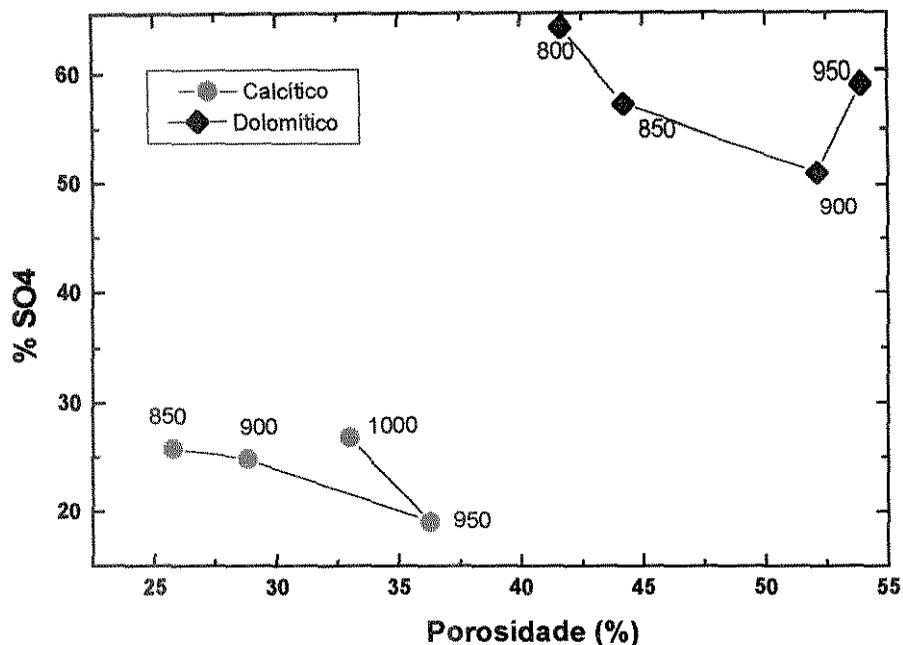


Figura 4.42 - Influência da porosidade na conversão de SO_2 para diferentes temperaturas de calcinação a 120 minutos

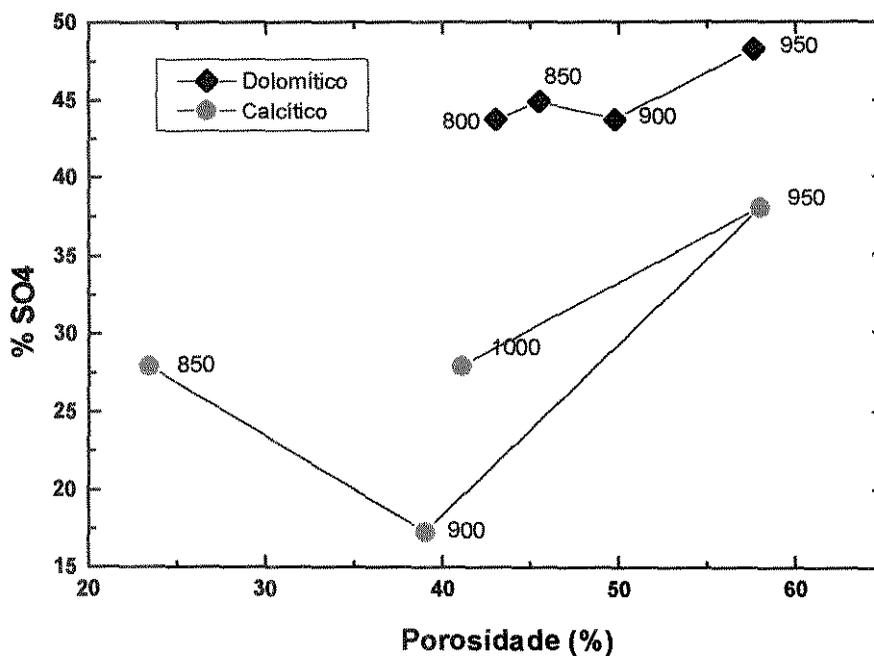


Figura 4.43- Influência da porosidade na conversão de SO_2 para diferentes temperaturas de calcinação a 180 minutos

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este capítulo apresenta, com base nos resultados obtidos no Capítulo 4, as considerações finais para o presente trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

5.1 - Conclusões:

- Observou-se que a estrutura física inicial do calcário afeta a reatividade, ou seja, sólidos com uma estrutura mais compacta e mais densa apresentam uma conversão menor.
- Através do planejamento fatorial 2^3 , verificou-se que as variáveis que mais afetam a área específica e a porosidade do sólido calcinado são o tipo de calcário e a temperatura de calcinação, sendo que estes dois fatores devem ser analisados simultaneamente devido a forte influência de interação entre ambos. O tempo de calcinação, segundo o planejamento fatorial aplicado, afeta somente a área específica.
- A distribuição de tamanho de poros não parece ser função das condições de calcinação, uma vez que não apresenta variações significativas durante o processo de calcinação.
- Existe um limite inferior e superior para a temperatura de calcinação, que é função do tipo de calcário. O Calcário Calcítico sofre variações significativas numa faixa de temperatura de 850 a 1000°C. O Calcário Dolomítico, pela própria estrutura física menos compacta, apresenta uma faixa de temperatura inferior, de 800 a 950°C.

Os dados de conversão obtidos para os sólidos calcinados a diferentes condições de temperatura e tempo de calcinação mostram que o Calcário Dolomítico apresentou maior conversão a sulfato que o Calcário Calcítico, conforme a Tabela 4.11.

Observa-se ainda que a conversão não apresenta um comportamento linear em relação a área específica e a porosidade do sólido calcinado, indicando a influência de alguns outros fatores na reação de sulfatação, tal como a ocorrência de uma reação simultânea de calcinação. Neste caso, se a pressão parcial do CO_2 liberado durante a decomposição for maior que a pressão parcial do SO_2 , o gás não consegue penetrar no sólido, afetando então a capacidade de remoção do sólido calcinado, embora a área específica e a porosidade continuem a se desenvolver em seu interior. O gás CO_2 que não conseguir vencer a resistência à difusão do gás SO_2 , pode permanecer no interior da partícula, provocando então a recarbonatação do sólido.

Este comportamento pode ser explicado ainda pela presença de poros do tipo “ink-bottle”, ou seja, poros com uma abertura estreita e um corpo mais largo, também chamado de bolsão. Esta estrutura de poros permite que a camada de produto sulfatado preencha totalmente a cavidade menor destes poros, impedindo que o gás penetre em seu interior, proporcionando a formação de espaços vazios reativos inacessíveis, e portanto inutilizados. Um aumento de pressão poderia forçar o gás a penetrar através da camada de produto, permitindo então um aproveitamento maior do sólido calcinado.

- Ensaios adicionais de calcinação, dentro da faixa de temperatura indicada para cada tipo de calcário, mostram que o tempo de calcinação afeta a estrutura física do sólido calcinado, principalmente para temperaturas mais altas de reação.
- Com base nos resultados da Tabela 4.11, verifica-se que o Calcário Dolomítico apresenta maior conversão comparado ao Calcário Calcítico, nas mesmas condições de temperatura e tempo de reação, propostas para o trabalho.
- A conversão do calcário calcinado não apresentou um comportamento linear em relação a área específica e porosidade, indicando a existência de interferentes à reação de sulfatação.
- Os resultados apresentados mostram que as condições ótimas de conversão do SO_2 estão associadas a interação de todos os tipos de parâmetros físicos relacionados à estrutura do sólido calcinado, que por sua vez, é função dos parâmetros operacionais.

5.2 - Sugestões para trabalhos futuros:

- Desenvolver a reação de dessulfurização em leito fluidizado, analisando a influência do meio na estrutura física do calcário e, conseqüentemente, em sua reatividade.
- Determinar a reatividade de diversos tipos de calcário em leito estacionário pressurizado, analisando a influência da pressão na conversão do SO₂.
- Estudar a cinética de adsorção do processo de dessulfurização.
- Estudar o processo de calcinação, sulfatação e sinterização simultâneos e sua influência na reatividade do calcário calcinado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S.F., "Recursos minerais do Brasil - vol.I", 2^a Ed., 1973.

ALLAL, K.M.; ABBESSI, M.; MANSOUR, A., "Determination of kinetical data for the reaction of SO₂ with CaO using a thermobalance", Trans. IChemE, vol. 70, part B, pp. 140 - 144, 1992.

ALLEN, D.; HAYHURST, A.N., "A study of the reaction between sulphur dioxide and solid calcium oxide both with and without oxygen present", Joint Meeting of the British and French Section of Combustion Institute, 1989.

ALVFORD, P.; SVEDBERG, G., "Modelling of the simultaneous calcination, sintering and sulphation of limestone and dolomite", Chem. Eng. Science, vol. 47, n. 8, pp. 1903 - 1912, 1992.

AZBE, V.J., Rock Prod., vol. 56, n. 2, pp. 100; vol. 56, n. 12, pp.111, 1953, apud **DENNIS, J.S.; HAYHURST, A.N.**, "The effect of CO₂ on kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particle in fluidized beds", Chem. Eng. Science, vol. 42, n.10, pp. 2361-2372, 1987.

BAKER, E.H., "The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1 - 300 atmospheres", J. Chem. Soc., pp. 464 - 470, 1962, apud **ILLERUP, J.B.; DAM-JOHANSEN, K.; LUNDÈN, K.**, "High temperature reaction between sulfur dioxide and limestone - IV: the influence of high pressure", Chem. Eng. Science, vol. 48, n. 11, pp. 2151-2157, 1993.

- BARROS NETO, B.N.; SCARMINIO, I.P.; BRUNS, R.E.**, “Planejamento experimental e otimização de experimentos”, 3^a ed., Unicamp, 1995.
- BENÍTEZ, J.**, “Process engineering and design for air pollution control”, Prentice-Hill, 1993.
- BERL, W.G.**, “Physical methods in chemical analysis - II”, Academic Press Inc. Publishers, NY, 1951.
- BERUTO, D.; SEARCY, A.W.**, “Use of Langmuir method for kinetic studies of decomposition reactions: calcite (CaCO_3)”, J.Chem. Soc. Faraday Trans., vol. 7, n. 2, pp. 145, 1974, apud **BORGWARDT, R.H.**, “Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles”, AIChE Journal, vol. 31, n. 1, pp. 103-111, 1985.
- BJERLE, I.; YE, Z.**, “Particle structure change of CaO during high temperature sulphatization”, Chem. Eng. Technol., vol. 14, pp. 357-362, 1991.
- BORGWARDT, R.H.**, “Kinetic of the reaction of SO_2 with calcined limestone”, Environ. Sci. Technol., vol. 4, pp. 59, 1970.
- BORGWARDT, R.H.; HARVEY, R.D.**, “Properties of carbonate rocks related to SO_2 reactivity”, Environ. Sci. Technol., vol. 6, pp. 350 - 360, 1972.
- BORGWARDT, R.H.**, “Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles”, AIChE Journal, vol. 31, n. 1, pp. 103-111, 1985.
- BORGWARDT, R.H.; BRUCE, K.R.**, “Effect of specific surface area on reactivity of CaO with SO_2 ”, AIChE Journal, vol. 32, pp.239, 1986, apud **STOUFFER, M. R.; YOON H.**, “An investigation of CaO sulfation mechanisms in boiler sorbent injection”, AIChE Journal, vol.. 35, n. 8, pp.1253-1262, 1989.

- BORGWARDT, R.H.; BRUCE, K.R.; BLAKE, J.**, “An investigation of product layer diffusivity for CaO sulfation”, *Ind. Eng., Chem., Res.*, vol. 26, n. 10, pp. 1993 - 1998, 1987.
- BORGWARDT, R.H.**, “Sintering of nascent calcium oxide”, *Chem. Eng. Science*, vol. 44, pp. 53, 1989, apud **BJERLE, I.; YE, Z.**, “Particle structure change of CaO during high temperature sulphatization”, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 14, pp. 357-362, 1991.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S.**, “Statistics for Experimenters - An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building”, 1978.
- BOYNTON, R.S.**, “Chemistry and technology of lime and limestone”, New York, Interscience, 2nd ed., 1980.
- BRAKEL, J.V.; MODRÝ, S.; SVATÁ, M.**, “Mercury porosimetry, state of the art”, *Powder Technology*, vol. 29, pp. 1 -12, 1981.
- BRAMER, E.A.**, “Sulfur capture under reducing conditions at AFB combustion”. In: *International Fluidized Combustion Conference, 4, 1988, London. Proceedings of the 4th Int. Fluid. Comb. Conf., London, 1989, V.I, pp. I/11/1 - I/11/11*, apud **DA SILVA, M.G.C.**, “Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com adição de calcário”, Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1994.
- CARELLO, S.A.**, “Avaliação da reatividade de materiais calcários calcinados como agentes desulfurantes de gases de combustão de unidades termoelétricas”, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 1990.

- CARELLO, S.A.; VILELA, A.C.F.**, "Evaluation of reactivity of south brazilian limestone in relation pure SO₂ through thermoanalysis and scanning electron microscopy", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, pp. 3135-3142, 1993.
- DAHLIN, R.S.; SNYDER T.R.; BUSH,P.V.**, "Effects of sorbent injection on particulate properties: part II. high - temperature sorbent injection", *Air & Waste*, vol. 43, pp. 91 - 951993.
- DAVIS, J.C.** (ed), "Desulfurization-Pt.2: SO₂ removal still prototype", *Chem. Eng.*, vol. 79, n. 13, pp. 52, 54 - 56, 1972, apud **DA SILVA, M.G.C.**, "Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com adição de calcário", Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1994.
- DENNIS, J.S.; HAYHURST, A.N.**, "The effect of CO₂ on kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particle in fluidized beds", *Chem. Eng. Science*, vol. 42, n.10, pp. 2361-2372, 1987.
- DERÍSIO, J.C.**, "Introdução ao Controle de Poluição Ambiental", 1^a Ed., março de 1992.
- DOGU, T.**, "The importance of pore structure and diffusion in the kinetics of the gas solid non-catalytic reactions: reaction of calcined limestone with SO₂", *Chem. Eng. Journal*, vol. 21, pp. 213 - 222, 1981.
- DULLIEN, F.A.L.**, "Porous media - fluid transport and pore structure", Academic Press Inc. Publishers, NY, 1979.
- EFTHIMIADIS, E.A.; SOTIRCHOS, S.V.**, "Sulfidation of limestone - derived calcines", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, pp. 2311 - 2321, 1992.

- FALKENBERRY, H.L.; SLACK, A.V.**, Chem. Eng. Prog., vol. 65, n. 12, pp. 62, 1969, apud **HARTMAN, M.; PATA, J.; COUGHLIN, R.W.**, "Influence of porosity of calcium carbonates on their reactivity with sulfur dioxide", In. Eng. Chem. Process Dev. Res. , vol. 17, n. 4, pp. 411-419, 1978.
- FIELDER, R.B.; DAVIDSON, J.F.**, AIChE. National Meeting (1978).
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R.**, "Catálise Heterogênea", 1989.
- FISHER, H.C.**, "Calcination of calcite: I. effect of heating rate and temperature on bulk density of calcium dioxide", J. Amer. Ceram., vol. 38, pp. 7, 1955, apud **NEWTON, G.H.; CHEN, S.L.; KRAMLICH, J.C.**, "Role of porosity loss in limiting SO₂ capture by calcium based sorbents", AIChE Journal, vol. 35, n. 6, pp. 988-994, 1989.
- FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B.**, "Princípios das operações unitárias", Guanabara Dois, 2ª edição, 1982.
- FUERTES, A.B.; ALVAREZ, D.; RUBIERA, F., PIS, J.J., MARBÁN, G.**, "Simultaneous calcination and sintering model for limestone particles decomposition", Trans. IChemE, vol. 71, Part A, pp. 69-76, 1993.
- GALLAGHER, P.K.; JOHNSON, D.W.**, "Kinetics of the thermal decomposition of CaCO₃ in CO₂ and some observations on the kinetic compensation effect", Thermochemica Acta, vol. 14, pp. 255, 1976, apud **BORGWARDT, R.H.**, "Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles", AIChE Journal, vol. 31, n. 1, pp. 103-111, 1985.
- HAJALIGOL, M.R.; LONGWELL, J.P.; SAROFIM, A.F.**, "Analysis and modelling of direct sulfation of CaCO₃", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 27, pp. 2203 - 2210, 1988, apud **ILLERUP, J.B.; DAM-JOHANSEN, K.; LUNDÈN, K.**, "High

temperature reaction between sulfur dioxide and limestone - IV: the influence of high pressure”, Chem. Eng. Science, vol. 48, n. 11, pp. 2151-2157, 1993.

HARRINGTON, R.E.; BORGWARDT, R.H.; POTTER, A.E., “Reactivity of selected limestones e dolomites with sulfur dioxide”, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., vol. 29, pp.152, 1968, apud **ZARKANITIS, S.; SOTIRCHOS, S.V.**, “ Pore structure an particle size effects on limestone capacity for SO₂ removal”, AIChE Journal, vol. 35, n.5, pp. 821-830, 1989.

HARTMAN, M.; COUGHLIN, R.W., ‘Reaction of sulfur dioxide with limestone and the influence of pore structure”, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., vol. 13, n. 3, pp. 249-253, 1974.

HARTMAN, M.; COUGHLIN, R.W., “Reaction of sulfur dioxide with limestone and the grain model”, AIChE Journal, vol. 22, n. 3, pp. 490- 498, 1976, apud **DA SILVA, M.G.C.**, “Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com adição de calcário”, Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1994.

HARTMAN, M.; PATA, J.; COUGHLIN, R.W., “Influence of porosity of calcium carbonates on their reactivity with sulfur dioxide”, In. Eng. Chem. Process Dev. Res. , vol. 17, n. 4, pp. 411-419, 1978.

HARTMAN, M.; SVOBODA, K., “Physical properties of magnesite calcines and their reactivity with sulfur dioxide”, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 24, pp. 613 - 621, 1985.

HARTMAN, M.; SVOBODA, K.; TRNKA, O.; VESELÝ, V., “Reaction of sulfur dioxide with magnesia in a fluidized bed”, Chem. Eng. Sci., vol. 43, n. 8, pp. 2045 - 2050, 1988.

- HASLER, J.R. ET AL.**, "Testing of limestone sample from the TVA region as sulfur dioxide sorbents in atmospheric fluidized - bed combustors. Kentucky: Inst. Mining Mineral Res., Univ. Kentucky, 1984, apud **ZARKANITIS, S.; SOTIRCHOS, S.V.**, " Pore structure an particle size effects on limestone capacity for SO₂ removal", *AICHE Journal*, vol. 35, n.5, pp. 821-830, 1989.
- HEESINK, A.B.M.; PRINS, W.; van SWAAIJ, W.P.M.**, "A grain size distribution model for non-catalytic gas-solid reactions", *Chem. eng. Journal*, vol. 53, pp. 25 - 57, 1993.
- HILLS, A.W.D.**, "The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate", *Chem. Eng. Science*, vol. 23, pp. 297-320, 1968.
- IISA, K.; HUPA, M.**, "Sulphur absorption by limestone at pressurized fluidized bed conditions". In: *Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion*, pp. 943 - 948. The Combustion Institute, 1991, apud **ILLERUP, J.B; DAM-JOHANSEN, K.; LUNDÈN, K.**, "High temperature reaction between sulfur dioxide and limestone - IV: the influence of high pressure", *Chem. Eng. Science*, vol. 48, n. 11, pp. 2151-2157, 1993.
- ILLERUP, J.B; DAM-JOHANSEN, K.; LUNDÈN, K.**, "High temperature reaction between sulfur dioxide and limestone - IV: the influence of high pressure", *Chem. Eng. Science*, vol. 48, n. 11, pp. 2151-2157, 1993.
- INGRAHAM, T.R.; MARIER, P.**, "Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate", *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 41, pp. 170, 1963, apud **BORGWARDT, R.H.**, "Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles", *AICHE Journal*, vol. 31, n. 1, pp. 103-111, 1985.
- KHAN, W.U.Z; GIBBS, B.M.**, "The effects of bed temperature and oxygen stoichiometry on sulfur dioxide capture of limestone in fluidized bed combustor".

In: International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1991. Proceedings of the 11th Int. Conf. FBC: ASME, vol. 3, pp. 1303 - 1307, 1991, apud **DA SILVA, M.G.C.**, “Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com adição de calcário”, Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1994.

KRISHNAN, S.V., “Mass transport in porous sorbents of evolving morphology used in flue and coal gas desulfurization”. PhD Thesis, University of Rochester, 1993, apud **KRISHNAN, S.V.; SOTIRCHOS, S.V.**, “Effective diffusivity changes during calcination, carbonation, recalcination and sulfation of limestones”, Chem. Eng. Science, vol. 49, n. 8, pp. 1195-1208, 1994.

KRISHNAN, S.V.; SOTIRCHOS, S.V., “Effective diffusivity changes during calcination, carbonation, recalcination and sulfation of limestones”, Chem. Eng. Science, vol. 49, n. 8, pp. 1195-1208, 1994.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O., “Fluidization engineering”, 1969.

KYTE, W.S., “Some chemical and chemical engineering aspects of flue gas desulphurisation”, Trans. IChemE, vol. 59, pp. 219 - 228, 1981, apud **DA SILVA, M.G.C.**, “Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com adição de calcário”, Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1994.

LAWES, G., “Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis”, 1987.

LEE, D.C.; HODGES, J.L.; GEORGAKIS, C., Chem. Eng. Sci, vol. 35, pp.302, 1980.

- LOUIS, J.F.; TUNG, S.E.**, “Desulfurization component modeling of fluidized bed combustors - vol. V”, Massachusetts Institute of Technology, Energy Laboratory, Cambridge, Massachusetts, 1978.
- LYNGFELT, A.; LECKNER, B.**, “Sulfur capture in fluidized bed combustors: the temperature dependence and lime conversion” Depart. of Energy Conversion - Chalmers University of Technol.: Goteborg, pp. 2-33, 1987.
- MARTEN, J.C.**, “A history of flue gas desulfurization systems since 1850”, J.Air Pol. Control Association, vol. 27, n. 10, pp. 945-961, 1987.
- MOSS, G.**, “The fluidized bed desulphurization gasifier”. In: International Fluid-Bed Combustion, 2, Proceedings 2nd Int. Fluid - bed Comb., vol. 2, pp. II - 6 - 1 6 - II - 6 - 7, 1975, apud **DA SILVA, M.G.C.**, “Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com adição de calcário”, Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1994.
- NEWBY, R.A.; KEAIRNS, D.L.**, “FBC sulfur removal do we know enough? In: International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1991. ASME, vol. 1, pp. 65 - 75, apud **DA SILVA, M.G.C.**, “Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com adição de calcário”, Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1994.
- NEWTON, G.H.**, “Sulfation of calcium based sorbents in a combustion environment”, PhD Dissertation, Dept. of Chemical Engineering, University of Utah, 1987, apud **NEWTON, G.H.; CHEN, S.L.; KRAMLICH, J.C.**, “Role of porosity loss in limiting SO₂ capture by calcium based sorbents”, AIChE Journal, vol. 35, n. 6, pp. 988-994, 1989.

- NEWTON, G.H.; CHEN, S.L.; KRAMLICH, J.C.**, "Role of porosity loss in limiting SO₂ capture by calcium based sorbents", *AIChE Journal*, vol. 35, n. 6, pp. 988-994, 1989.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O.** (Eds), *Chemical Engineer's Handbook*, 6th edition. McGraw-Hill, NY, 1984.
- PETTIJOHN, F.J.**, "Sedimentary rocks", Harper, 1957, apud **ABREU, S.F.**, "Recursos minerais do Brasil - vol.I", 2^a Ed., 1973.
- POTTER, A.E.**, "Sulfur oxide capacity of limestones", *Am. Ceramic Soc. Bull.*, vol. 48, n. 9, pp. 855, 1969, apud **STOUFFER, M. R.; YOON H.**, "An investigation of CaO sulfation mechanisms in boiler sorbent injection", *AIChE Journal*, vol. 35, n. 8, pp. 1253-1262, 1989.
- PU, C.C.; LIN, C.I.**, "Variations of physical properties in pellets containing magnesium during calcination and sulfation", *Chem. Eng. Science*, vol. 48, n. 11, pp. 2159-2168, 1993.
- RUBIERA, F.; FUERTES, A.B.; PIS, J.J.; GARCIA-LABIANO, F; ADÁNEZ, J.**, "Characterization of reactivity of limestone with SO₂ in a fluidized bed reactor", *Fluidized Bed Combustion ASME*, pp. 1489-1495, 1991.
- SAVIN, I.V.**, "Design and Calculation Reference Book", Mir Publishers, Moscow, 1977.
- SATTERFIELD, C.N.; FEAKES, J.**, "Kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate", *AIChE Journal*, vol. 5, pp. 115, 1959, apud **DENNIS, J.S.; HAYHURST, A.N.**, "The effect of CO₂ on kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particle in fluidized beds", *Chem. Eng. Science*, vol. 42, n.10, pp. 2361-2372, 1987.

SIBILIA, J.P., "A guide to materials characterization and chemical analysis", 1988.

SILCOX, G.D.; SLAUGHTER, D.M.; PERSHING, D.W., "High temperature sulfation studies in an isothermal reactor: a comparison of theory and experiment", In: Twentieth Symposium Combustion / The Combustion Institute, pp. 1357-1364, 1984.

da SILVA, M.G.C., "Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com adição de calcário", Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1994.

SIMONS, G.A., GARMAN, A.R., "Small pore - closure and the deactivation of the limestone sulfation reaction", *AIChE J.*, vol. 32, n. 9, pp. 1491, 1986, apud **BJERLE, I.; YE, Z.**, "Particle structure change of CaO during high temperature sulphatization", *Chem. Eng. Technol.*, vol. 14, pp. 357-362, 1991.

SIMONS, G.A., GARMAN, A.R., BONI A.A., "The kinetic rate of SO₂ sorption by CaO", *AIChE Journal*, vol. 33, n. 2, pp. 211-217., 1987.

SLACK, A.V., "Sulfur dioxide removal from waste gases", 1971.

SNOW, M.J.H.; LONGWELL, J.P.; SAROFIM, A.F., "Direct sulfation of calcium carbonate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, pp. 268 - 273, 1988, apud **ILLERUP, J.B; DAM-JOHANSEN, K.; LUNDÈN, K.**, "High temperature reaction between sulfur dioxide and limestone - IV: the influence of high pressure", *Chem. Eng. Science*, vol. 48, n. 11, pp. 2151-2157, 1993.

SOTIRCHOS, S.V.; ZARKANITIS, S., "Inaccessible pore volume formation during limestone sulfation", *AIChE Journal*, vol. 38, pp. 1536 - 1550, 1992.

- SOTIRCHOS, S.V.; ZARKANITIS, S.**, "A distributed pore size and length model for porous media reacting with diminishing porosity", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, n. 8, pp. 1487 - 1502, 1993.
- STANTAN, J.E.**, "Sulphur retention in fluidized combustion", In: HOWARD, J.R. *Fluidized bed Combustion and applications*. 5.ed. Applied Science Publ., 1983, apud **DA SILVA, M.G.C.**, "Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO₂ na combustão de carvão mineral com adição de calcário", Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1994.
- STOUFFER, M. R.; YOON H.**, "An investigation of CaO sulfation mechanisms in boiler sorbent injection", *AIChE Journal*, vol. 35, n. 8, pp. 1253-1262, 1989.
- TREYBAL, R.E.**, "Mass - transfer operations", McGraw - Hill Intern. Editions, 3^a edição, 1981.
- ULERICH, N.H.; NEWBY, R.A.; KEAIRNS, D.L.**, "A thermogravimetric study of the sulfation of limestone and dolomite - prediction of pressurized and atmospheric fluidized - bed desulfurization", *Thermochimica Acta*, vol. 36, pp. 1 -6, 1980, apud **ILLERUP, J.B; DAM-JOHANSEN, K.; LUNDÈN, K.**, "High temperature reaction between sulfur dioxide and limestone - IV: the influence of high pressure", *Chem. Eng. Science*, vol. 48, n. 11, pp. 2151-2157, 1993.
- VOGEL, G. ET AL.**, Quartelt repl., "Prepared for DOE Argonne Nat., 1977, apud **ZARKANITIS, S.; SOTIRCHOS, S.V.**, " Pore structure and particle size effects on limestone capacity for SO₂ removal", *AIChE Journal*, vol. 35, n.5, pp. 821-830, 1989.
- YATES, J.G.**, "Fundamentals of Fluidized - bed Chemical Process", 1983.

ZARKANITIS, S.; SOTIRCHOS, S.V., “ Pore structure an particle size effects on limestone capacity for SO₂ removal”, AIChE Journal, vol. 35, n.5, pp. 821-830, 1989.

ZHENG,J.;YATES,J.G.; ROWE,P.N., Chem. Eng.Sci, vol.37, pp.167, 1982.

APÊNDICE A

O princípio de funcionamento das análises físicas e químicas utilizadas na caracterização das partículas de calcário em seu estado natural, após a calcinação e sulfatação estão descritos neste apêndice.

A.1 - Analisador de Área Específica - Método Brunauer, Emmett e Teller (BET):

O método mais utilizado para analisar Área Específica de sólidos segue as equações de Brunauer, Emmett e Teller - BET (Berl, 1951).

O desenvolvimento da teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) tem como base os fundamentos da adsorção onde apenas as forças de Van der Waal's são as principais interações entre o sólido e o gás. Os resultados da teoria são comuns como método de determinação de área porque um dos parâmetros nas equações resultantes é o volume de gás requerido, V_m , para formar uma camada monomolecular na superfície do sólido.

O método baseia-se na adsorção e dessorção de um gás na superfície da amostra sólida, e a isoterma utilizada é a de BET. Esta isoterma considera a existência simultânea, a qualquer pressão de equilíbrio, de grupos ou aglomerados de partículas formadas por várias camadas:

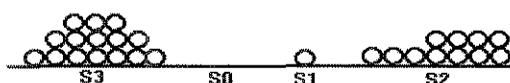


Figura A.1 - Camadas adsorvidas na superfície de uma amostra

- S_0 - parte da superfície descoberta.
- S_1 - parte da superfície coberta por monocamada.
- S_2 - parte da superfície coberta por duas camadas.
- S_3 - parte da superfície coberta por três camadas.

Os postulados básicos do modelo BET podem ser resumidos em:

- 1 - A adsorção do gás na superfície do sólido se efetua em múltiplas camadas. As áreas S_0 , S_1 , S_2 , etc..., dos aglomerados são invariáveis;
- 2 - O calor desprendido devido a adsorção da primeira camada de moléculas corresponde ao calor de adsorção, e o calor desprendido com a adsorção da segunda camada sobre a primeira, a terceira sobre a segunda, etc..., são iguais entre si e ao calor de condensação do vapor.
- 3 - Com exceção da primeira camada, as condições de condensação/evaporação são idênticas.

O equipamento utilizado é o Quantasorb, próprio para determinação de Área Específica (BET) e isotermas de adsorção/dessorção de materiais particulados em geral, utilizando como adsorbato, gases não corrosivos.

A técnica consiste na adsorção de um gás (adsorbato) de uma mistura gasosa do próprio adsorbato com um gás inerte, que tem a função de transportar a mistura gasosa. Os processos de adsorção e dessorção são monitorados através da medição de mudanças de condutividade térmica da mistura de gases. A razão do adsorbato para o gás de inerte é estabelecida de forma a conseguir uma pressão parcial conhecida do adsorbato na mistura. À temperatura ambiente, zera-se o equipamento através da passagem do fluxo de gases pela amostra. A adsorção inicia-se através da imersão da amostra em um refrigerante apropriado, como por exemplo, o nitrogênio líquido, sendo que o pico da adsorção é produzido neste instante, através da mudança da

condutividade térmica da mistura de gases, resultante da redução da concentração do adsorbato devido à adsorção na superfície da amostra à temperatura mais baixa. Esta diferença de condutividade térmica é registrada em um detector apropriado. a adsorção é finalizada quando não houver mais diferença de condutividade entre o gás de saída e o gás de entrada do equipamento. O equipamento, através dos dados de variação de condutividade térmica da mistura de gases, fornece o volume adsorvido ou dessorvido em função da pressão parcial do adsorbato. O gráfico obtido destes pontos é a isoterma de adsorção/dessorção.

A.2 - Porosímetro por Intrusão de Mercúrio:

Técnica muito empregada na caracterização da estrutura porosa de materiais sólidos não - compressíveis, onde define o tamanho médio de poros, distribuição de tamanho de poros, densidade “bulk”, e em alguns casos determina também a área específica. É aplicável a poros cujo tamanho varia de 3 nm a 300 μm , tanto para sólidos rígidos, quanto para sólidos maleáveis, não podendo ser utilizada para materiais frágeis, compressíveis ou muito grandes. Abaixo desta faixa de tamanho de poros, esta técnica é aplicável somente para para partículas rígidas.

A análise da estrutura de poro através desta técnica baseia-se na medição do volume de mercúrio que é forçado para o interior dos poros da amostra, como função da pressão. A pressão para o qual o fenômeno ocorre é inversamente proporcional ao diâmetro do poro. Com valores corretos de tensão superficial do mercúrio e ângulo de contato interfacial, o diâmetro do poro, a qualquer pressão, pode ser determinado, com precisão de cerca de 10% (Sibilia, 1988).

O porosímetro é composto basicamente de três partes:

- Câmara com a amostra sólida e o mercúrio (dilatômetro);
- Fonte de pressão;
- Equipamento de monitoração do preenchimento de mercúrio na amostra;

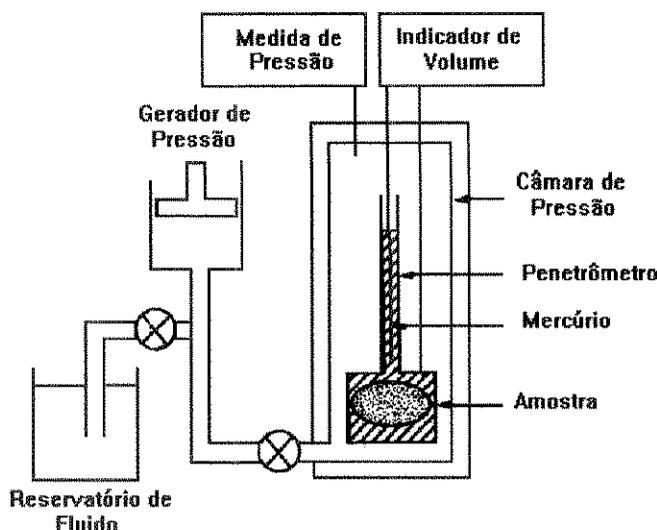


Figura A.2 - Esquema de Porosímetro por Intrusão de Mercúrio (Sibilia, 1988)

Trata-se de um método versátil, de simples manuseio e de resposta rápida. No entanto, a precisão e a reprodutibilidade das medidas podem ser prejudicadas pelo fato do volume de poros preenchido pelo mercúrio ser função da pressão máxima utilizada pelo equipamento (Brakel, Modrý e Svatá, 1981).

É muito utilizada em materiais cerâmicos e metalúrgicos, podendo ser aplicada também em alguns polímeros.

A.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura:

É utilizado principalmente para o estudo da topografia superficial de materiais sólidos. O tamanho da amostra deve ser inferior a 10 cm.

Seu princípio de funcionamento consiste na incidência de um feixe de elétrons na superfície do material, ocorrendo então interação, reflexão e absorção destes elétrons, emissão de elétrons secundários, raio-x, geração de calor e forças eletromotrizes. Cada um destes efeitos transmitidos a um sistema receptor como o microscópio de varredura, fornece um tipo de informação sobre a espécie estudada. A intensidade dos elétrons secundários detectados durante a varredura pela sonda eletrônica é determinada por três fatores: topografia da superfície, variação da voltagem e composição elementar da espécie.

O procedimento da análise compreende os seguintes passos: fixação da amostra no porta amostra do microscópio; metalização para tornar a amostra condutora de elétrons; colocação da amostra no equipamento sob vácuo; observação e fotografias. No presente trabalho, utilizou-se o ouro para a metalização, que foi depositado sobre a superfície a ser analisada formando uma camada de metal de cerca de 25Å.

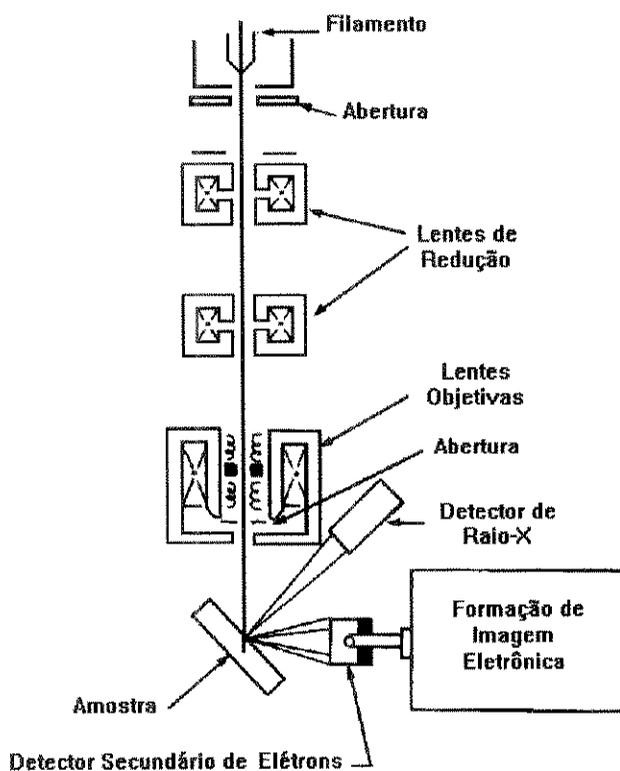


Figura A.3 - Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura (Sibilia, 1988)

A.4 - Gravimetria:

A análise gravimétrica, também chamada de análise quantitativa por peso, é um processo em que o elemento em questão é isolado e pesado sob forma tão pura quanto possível. O elemento é separado de uma porção da substância que está sendo analisada. A maior parte das análises gravimétricas está relacionada com a transformação do elemento a ser determinado em um composto estável puro, que pode ser convertido em uma forma adequada para pesagem. O peso pode então ser facilmente calculado, desde que se conheça a fórmula do composto e os pesos atômicos dos elementos constituintes.

A separação do elemento pode ser efetuada de várias maneiras, dentre as quais as mais importantes são: método de precipitação, métodos de volatilização e de desprendimento, métodos eletroanalíticos, métodos de extração e métodos cromatográficos.

Neste trabalho foi utilizado o método de precipitação: os constituintes a serem determinados são precipitados de uma solução, sob a forma pouco solúvel para que não ocorra uma perda apreciável durante a filtração e pesagem.

APÊNDICE B

B.1 - Quimiometria - Planejamento e Otimização de Experimentos:

A Quimiometria consiste basicamente na utilização de técnicas estatísticas básicas para a realização de planejamentos experimentais com o objetivo principal de extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis, com o mínimo de experimentos. É frequentemente aplicado em otimização de processos, sistemas ou produtos.

A maioria das técnicas estatísticas apresentadas são antigas e foram desenvolvidas no início do século. Outros métodos têm sido propostos por Box, Hunter e Hunter (1978).

Existem diferentes tipos de planejamento experimental, e a escolha do método adequado dependerá exclusivamente do objetivo a ser alcançado. A Tabela B.1 relaciona o objetivo do estudo às técnicas propostas pela quimiometria:

Tabela B.1 - Relação das principais técnicas de planejamento experimental e respectivas aplicações (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 1995)

Objetivo	Técnica
Triagem de variáveis	Planejamentos fracionários
Avaliação da influência de variáveis	Planejamentos fatoriais completos
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	RSM, Simplex

B.2 - Planejamento Fatorial Completo:

Na maioria dos estudos experimentais torna-se necessário saber de que forma, significativa ou não, algumas variáveis influenciam no processo estudado.

A técnica de planejamento fatorial completo mais usual é o planejamento fatorial em dois níveis, pois além da facilidade de execução, fornece informações preliminares sobre a influência dos fatores analisados sobre a resposta, sem um estudo mais profundo desta influência.

O primeiro passo deste tipo de planejamento é determinar o número de fatores a serem analisados em dois níveis nos experimentos: um estudo de K fatores em dois níveis implica na realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, onde o efeito, ou influência sobre a resposta de cada fator, será analisado isoladamente ou em conjunto com outro fator. Os efeitos isolados são chamados de efeitos principais, o conjunto dos efeitos, de efeito de interação. Este tipo de planejamento recebe o nome de Planejamento Fatorial 2^k . Os fatores e as respostas podem ser quantitativos ou qualitativos, dependendo do problema a ser analisado.

O segundo passo é especificar os níveis, ou seja, especificar os valores quantitativos ou qualitativos para os quais serão estudados os fatores empregados nos experimentos.

A execução desta técnica consiste em realizar experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis estabelecidos para os K fatores, observando os resultados obtidos para cada um destes ensaios. As combinações são listadas em uma matriz de planejamento, onde os níveis da cada fator são substituídos por sinais algébricos que identificam-no como nível superior (+), ou nível inferior (-). A Tabela 3.2 e a Tabela 3.3 do Capítulo 3 exemplificam o procedimento descrito para a montagem das matrizes.

Tabela 3.2 - Variáveis operacionais e seus respectivos níveis

	Níveis	
	(-)	(+)
1-Temperatura de Calcinação (°C)	850	950
2-Tempo de Calcinação (min.)	30	180
3-Tipo de Calcário	C	D

Tabela 3.3 - Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste

Fator	1	2	3
Ensaio			
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Para o cálculo dos efeitos, acrescenta-se à esta matriz de planejamento, uma coluna com as respostas obtidas em seus respectivos ensaios. A realização dos ensaios em duplicata permite o cálculo do erro experimental associado à obtenção das respostas individuais.

O efeito principal de cada fator é definido como sendo a diferença entre a resposta média no nível superior, e a resposta média no nível inferior do fator em questão, como mostra a equação (B.1):

$$F = \bar{y}_+ - \bar{y} \quad (\text{B.1})$$

O algoritmo proposto para o cálculo dos efeitos consiste em utilizar a coluna com os coeficientes de contraste da matriz de planejamento referente ao fator analisado, aplicá-la às respostas correspondentes, fazer a soma algébrica e dividir o resultado por dois.

Uma coluna contendo apenas sinais positivos é adicionado à matriz de planejamento, para o cálculo da média de todos os ensaios, sendo quatro o divisor da soma algébrica.

Um conjunto de programas computacionais é proposto por Barros Neto, Scarminio e Bruns (1995): consiste em um programa de entrada de dados, ENTRADA, que fornece os dados pertinentes para o programa FATORIAL, onde são realizados os cálculos dos efeitos.

Os valores obtidos para os efeitos são analisados quanto à sua importância para o sistema, através do erro padrão associado a cada efeito:

B.3 - Estimativa do Erro Experimental:

A estimativa combinada da variância de uma observação individual é dada pela equação (B.2):

$$s^2 = (\sum d_j^2) / 2N \quad (\text{B.2})$$

onde d_i é a diferença entre duas observações correspondentes ao i -ésimo ensaio, quando este for realizado em duplicata.

A estimativa da variância do efeito é descrita pela equação (B-3):

$$s^2 (\text{efeito}) = s^2 / 4 \quad (\text{B.3})$$