DANIELA ANDRESA MORTARI

A estrutura física de calcários e a reatividade como sorventes de SO_2

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: **Térmicas e Fluidos**

Orientador: **Prof[a]. Dra. Paula Manoel Crnkovic**

São Carlos

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M887e

Mortari, Daniela Andresa
A estrutura física de calcários e a reatividade como sorventes de SO_2 /Daniela Andresa Mortari ; orientador Paula Manoel Crnkovic. -- São Carlos, 2011.

Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmicas e Fluidos) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Dessulfurização. 2. Calcários. 3. Planejamento experimental. 4. Termogravimetria. 5. Porosimetria. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): Licenciado **DANIELA ANDRESA MORTARI.**

Dissertação defendida e julgada em 01/04/2011 perante a Comissão Julgadora:

Aprovada

Profª. Drª. **PAULA CRISTINA GARCIA MANOEL CRNKOVIC - (Orientadora)**
(Pós-Doc/bolsa CAPES)

Aprovada

Prof. Dr. **FERNANDO EDUARDO MILIOLI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovada

Profª. Drª. **ARAÍ AUGUSTA BERNÁRDEZ PÉCORA**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Prof. Associado **MARCELO AREIAS TRINDADE**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenheira Mecânica

Prof. Associado **PAULO CÉSAR LIMA SEGANTINE**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

Dedico este trabalho aos meus pais Eulália e Laércio, ao meu irmão Danilo e à minha sobrinha Elisa.

"Você não pode se esquecer de onde você é e nem de onde você veio, porque assim você sabe quem você é e para onde você vai".

A Outra Margem do Ocidente – Ailton Krenak

Agradecimentos

A Deus, por ter me dado saúde e força para vencer os obstáculos da vida.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho, especialmente:

À professora Dra. Paula Manoel Crnkovic, pela orientação, incentivo, disponibilidade para preciosas discussões que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, pelo grande entusiasmo na arte de aprender e ensinar, pela paciência e pela amizade em todos os momentos.

À Dra. Ivonete Ávila, pela co-orientação, amizade, paciência e todos os ensinamentos.

Ao professor Dr. Geoffroy R. P. Malpass, por me ensinar a dar os primeiros passos como pesquisadora e contribuir muito em minha formação acadêmica, pela amizade, respeito e dedicação.

Aos professores Dr Antônio Moreira dos Santos, Fernando Eduardo Milioli, Geraldo Lombardi, Gherhardt Ribastki, Josmar D. Pagliuso, Artur de Jesus Motheo, Sérgio R. Fontes, Paulo Seleghim Jr., Oscar M. H. Rodriguez, agradeço por todos os ensinamentos e amizade. Deixo meu respeito e admiração.

A todos os funcionários do NETeF, em especial aos técnicos Hélio Trebbi, José Roberto Bogni, Roberto Lourenço, Roberto Pratavieira, José Torres, Jorge dos Santos e Luchesi, pelo apoio e auxílio durante estes dois anos.

A todos os funcionários da secretaria de graduação e pós-graduação, em especial as funcionárias Iara, Patrícia e Ana Paula.

À FAPESP (Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio financeiro.

Aos amigos e colegas do departamento pelos ótimos momentos compartilhados, Zé, Chicão, Cristiano, Fábio (Doug), Fran, Jaque, Vanessa, Jack, Savider, Cléber, Barba, Naná, Roberto (Cabeça), Eugênio, Patolino, Hugo, Marcelo, Luis, Janaína, Daniel, Aymer, Andrea, Karime, Bruno, Sérgio, Paula, Ivonete, Rita e Renata.

Aos amigos da vida Larissa Marin (Larica), Clóvis Grecco, Danira Silva (Nirão), Aline Fabiane da Silva, Lilian Maria dos Santos, Marciano M. Macedo, Milena Boniolo e Jéssica Fabiana.

Ao Jesner Sereni Ildefonso, por todo amor, carinho, alegria, companheirismo, incentivo e compreensão.

Aos meus avós Iracema, Felipe e Idalina, aos meus tios Bilica, Ana, Tica, Fátima, Adilson, Maria e José, aos meus primos queridos Anderson, Natanael, Antonio Rovito, Donizete Rovito, Fernanda, Gustavo, Guilherme, Carol, Eliana, aos padrinhos Luiz e Cida Vicentim, ao meu irmão Danilo, a minha sobrinha Elisa e aos meus pais Laércio e Eulália pelo amor, confiança, incentivo, carinho e tudo de bom que uma família pode oferecer.

Resumo

MORTARI, D. A. **A estrutura física de calcários e a reatividade como sorventes de SO_2.** 2011, 170p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Devido aos diversos efeitos causados pela presença de SO_2 em gases liberados na atmosfera, considerável atenção tem sido dada às técnicas para remoção deste poluente proveniente do processo de combustão. Neste trabalho apresenta-se um estudo relacionado com a determinação das melhores condições de granulometria e temperatura no processo de sorção de SO_2 por um calcário dolomítico, denominado DP, e um calcário calcítico, denominado ICB, empregando-se a termogravimetria e porosimetria de adsorção de nitrogênio. Foram estudadas cinco faixas de granulometria média (385, 460, 545, 650 e 775µm) e temperatura (variando de 745 a 920 ^{o}C) para cada calcário. Com a aplicação do planejamento experimental, obtiveram-se superfícies de resposta com pontos de máximo indicando as melhores condições para cada calcário. Para o calcário DP, as maiores conversões (52 %) foram obtidas na temperatura de calcinação de 850 ^{o}C e granulometria de 545 µm e as menores conversões foram obtidas para temperaturas acima de 900 ^{o}C e abaixo de 780 ^{o}C. Para o calcário ICB, as melhores condições foram obtidas em temperatura de 815°C e 274 µm (conversão de 36,7 %). Estabelecendo-se uma correlação entre a superfície de resposta e os parâmetros da estrutura física, os calcários, na condição de máxima conversão, apresentaram maior distribuição de poros na região de 20 a 110 Å, indicando que a quantidade de poros menores pode ser um fator importante na reatividade do calcário. Pelos

resultados apresentados na porosimetria, ambos os calcários apresentaram a média de diâmetro de poros próxima a 0,01 µm, indicando que o processo de difusão deveria seguir a Lei de Fick. No entanto, para calcário ICB observou-se o maior desenvolvimento de microporos, indicando que o mecanismo de difusão deste calcário possivelmente segue a Lei de Knudsen, justificando as menores conversões pelo rápido bloqueio dos poros, que impedem que as camadas mais internas sejam atingidas. Por meio das imagens obtidas por MEV, observou-se que a superfície do calcário ICB sulfatado apresentou uma camada mais fechada e compactada do que o calcário DP.

Palavras-chave: dessulfurização, calcários, planejamento experimental, termogravimetria, porosimetria.

Abstract

MORTARI, D. A. **The physical structures of a dolomite and a limestone and their reactivities as SO_2 sorbents.** 2011, 170p. Master thesis. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Due to various effects caused by the presence of SO_2 in gases released into the atmosphere, considerable attention has been given to techniques of removal of this pollutant from the combustion processes. This dissertation reports on studies related to the determination of the optimum conditions of temperature and particle size in SO_2 sorption by a dolomite, called DP and a calcite, called ICB. Five ranges of granulometry (385, 460, 545, 650 e 775 µm) and temperature (from 745 to 920 ^{o}C) were studie for each limestone. The application of experimental design resulted in a response surface with maximum values of temperature and particle size. For DP, the highest conversions (52 %) were obtained at 850 ^{o}C and particle size of 545 µm and the lowest conversions were obtained at temperatures over 900 ^{o}C and below 780°C For ICB, the best conditions were obtained at 815 ^{o}C and 274 µm (36.7 % conversion). The correlation between response surface and physical structure parameters showed that the amount of small pores is an important factor in the reactivity of the sorbents. For both DP and ICB, the average of pore size is close to 0.01 µm, indicating that the diffusion mechanism should follow the Fick law. However, in limestone ICB a further development of micropores was observed, allowing concluding that the diffusion mechanism possibly follows Knudsen law, which justifies the lowest conversions by quick pore blockage, consequently making the inner layers inaccessible. These assumptions were evidenced by the

scanning electron microscopy (SEM), in which a compacted and closed layer was showed on ICB sulfated surface.

Keywords: desulfurization, limestones, experimental design, termogravimetry, porosimetry.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação do planejamento fatorial 2^2. O círculo aberto no centro representa o ponto central, o quadrado representa o planejamento fatorial normal, e o losango com quadrados sólidos nas arestas representa o fatorial em estrela. (PEREIRA-FILHO *et al*., 2002). 55

Figura 2: (a) Conjunto com duas peneiras utilizadas. (b) Detalhe da descrição da peneira. 63

Figura 3: Balança termogravimétrica. 63

Figura 4: Forno tubular. (a) vista frontal do forno, (b) detalhes do sistema de termopares. 64

Figura 5: Porosímetro de nitrogênio. 64

Figura 6: Medidor e controlador AALBORG. (a) vazão de 50 mL min^{-1}; (b) vazão de 200 mL min^{-1} 65

Figura 7: Estufa 65

Figura 8: Suporte de alumina. 66

Figura 9: Curvas TG, DTG com os patamares (1,2 e 3) utilizados para o cálculo da conversão e curva da programação de temperatura. 68

Figura 10: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da curva termogravimétrica (DTG) da calcinação seguida de sulfatação de um calcário dolomítico a 850 ^oC. 80

Figura 11: Curvas TG para o calcário dolomítico com granulometria de 545 µm e 850°C de temperatura de sulfatação. (___) resultado bom (___) resultado ruim. 80

Figura 12: Curva TG com evento de decrepitação. 82

Figura 13: Calcinação do calcário DP em atmosfera de ar sintético contendo 15% de CO_2; razão de aquecimento de 30 ^oC min^{-1} (temperatura ambiente-900 ^oC). (ÁVILA, 2008). 84

Figura 14: Calcinação do calcário ICB em atmosfera de ar sintético contendo 15% de CO_2; razão de aquecimento de 30 $^oC\ min^{-1}$ (temperatura ambiente-1000 ^oC). 84

Figura 15: Superfície de resposta com 3 repetições no ponto central para o calcário DP. 86

Figura 16: Superfície de resposta obtida para a conversão do processo de sulfatação da dolomita em função da temperatura do processo e da granulometria do calcário. .. 88

Figura 17: Superfície de resposta obtida para a conversão do processo de sulfatação do ICB em função da temperatura do processo e da granulometria do calcário. 90

Figura 18: Superfície de resposta obtida pelo segundo planejamento para o calcário ICB. 92

Figura 19: Triplicata dos experimentos para o calcário DP nas condições de 883 ^oC e 545 µm. 94

Figura 20: Triplicata dos experimentos para o calcário DP nas condições de 815 ^oC e 323 µm. 95

Figura 21: Ganho de massa na etapa de sulfatação dos calcários DP e ICB na condição do ponto central..... 96

Figura 22: Curvas TG das amostras previamente calcinadas no forno tubular. 97

Figura 23: Curvas TG e DTG da amostra previamente calcinada no forno tubular por 30 min. 98

Figura 24: Distribuição do diâmetro de poros de todos os experimentos para o calcário DP. 101

Figura 25: Distribuição do diâmetro de poros de experimentos com a mesma granulometria e variação da temperatura. 102

Figura 26: Distribuição do diâmetro de poros de experimentos com a mesma temperatura e variação da granulometria. 103

Figura 27: Comparação entre a superfície de resposta obtida pelo planejamento experimental com a distribuição do diâmetro de poros para alguns experimentos do calcário DP. 104

Figura 28: Estrutura superficial obtida por MEV do calcário DP calcinado a 920 ^oC com aumento de 20000X. 105

Figura 29: Isoterma de adsorção e dessorção do calcário DP na forma natural. 105

Figura 30: Isotermas de adsorção e dessorção para o calcário DP (a) na forma natural e (b) na forma calcinada nas condições do ponto central. 106

Figura 31: Comparação da estrutura porosa do calcário DP antes e após a calcinação. (a) imagem do calcário natural com aumento de 10000X, (b) imagem do calcário DP calcinado com aumento de 10000X, (c) imagem do calcário natural com aumento de 500X e (d) imagem do calcário DP calcinado com aumento de 500X. 107

Figura 32: Variação superficial do calcário ICB após passar pelo processo de calcinação (a) ICB natural, (b) ICB calcinado nas condições do ponto central. (Imagens obtidas por MEV com aumento de 10000X). 109

Figura 33: Distribuição de diâmetro de poros de todos os experimentos com o calcário ICB. 110

Figura 34: Distribuição do diâmetro de poros do calcário ICB de experimentos com a mesma granulometria e variação da temperatura. 110

Figura 35: Distribuição do diâmetro de poros do calcário ICB de experimentos com a mesma temperatura e variação da granulometria. 111

Figura 36: Comparação entre a superfície de resposta obtida pelo planejamento experimental com a distribuição do diâmetro de poros para alguns experimentos do calcário ICB. 112

Figura 37: Isoterma de adsorção e dessorção para o calcário ICB na forma natural. 114

Figura 38: Comparação (em escala) das isotermas de adsorção e dessorção do calcário ICB na forma natural com a forma calcinada. 114

Figura 39: Comparação (em escala) das isotermas de adsorção e dessorção na forma calcinada dos calcários DP e ICB. 115

Figura 40: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C (a) com aumento de 5000X e (b) com aumento de 10000X. 117

Figura 41: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C (a) com aumento de 5000X e (b) com aumento de 10550X. 118

Figura 42: Decomposição térmica do calcário ICB em atmosfera com 20% de CO_2. 131

Figura 43: Planilha com os níveis para construção da superfície de resposta. 141

Figura 44: Exemplificação da multiplicação dos níveis com os coeficientes..... 141

Figura 45: Resultado da multiplicação..... 142

Figura 46: Planilha completa. 142

Figura 47: Superfície de resposta..... 143

Figura 48: Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do primeiro planejamento do calcário DP com 3 repetições no ponto central. 161

Figura 49:Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do segundo planejamento do calcário DP com 5 repetições no ponto central..... 162

Figura 50: Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do primeiro planejamento do calcário ICB com 5 repetições no ponto central..... 163

Figura 51: Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do segundo planejamento do calcário ICB. 164

Figura 52: Calcário DP natural com aumento de 47X..... 165

Figura 53: Calcário DP natural com aumento de 500X..... 165

Figura 54: Calcário DP natural com aumento de 1000X..... 165

Figura 55: Calcário DP natural com aumento de 5000X..... 165

Figura 56: Calcário DP natural com aumento de 10000X..... 165

Figura 57: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 500X..... 166

Figura 58: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 1000X..... 166

Figura 59: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 5000X..... 166

Figura 60: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 200X..... 166

Figura 61: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 1000X..... 166

Figura 62: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 5000X..... 166

Figura 63: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 10000X. 167

Figura 64: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C com aumento de 500X. 167

Figura 65: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C com aumento de 1000X. 167

Figura 66: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C com aumento de 5000X. 168

Figura 67: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C com aumento de 10000X. 168

Figura 68: Calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 500X. 168

Figura 69: Calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 1000X. 168

Figura 70: Calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 5000X. 168

Figura 71: Calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 10000X. 168

Figura 72: Calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 20000X. 169

Figura 73: Calcário ICB natural com aumento de 48X. 169

Figura 74: Calcário ICB natural com aumento de 500X. 169

Figura 75: Calcário ICB natural com aumento de 1000X. 169

Figura 76: Calcário ICB natural com aumento de 5000X. 169

Figura 77: Calcário ICB natural com aumento de 10000X. 170

Figura 78: Calcário ICB natural com aumento de 10000X. 170

Figura 79: Calcário ICB calcinado a 815 ^{o}C com aumento de 500X. 170

Figura 80: Calcário ICB calcinado a 815 ^{o}C com aumento de 1000X. 170

Figura 81: Calcário ICB calcinado a 815 ^{o}C com aumento de 5000X. 170

Figura 82: Calcário ICB calcinado a 815 ^{o}C com aumento de 10000X. 170

Figura 83: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 500X. 171

Figura 84: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 1000X. 171

Figura 85: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 5000X. 171

Figura 86: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 10550X. 171

Figura 87: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 20000X. 171

Figura 88: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 500X. 172

Figura 89: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 1000X. 172

Figura 90: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 5000X. 172

Figura 91: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 10000X. 172

Figura 92: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 10000X. 172

Lista de Tabelas

Tabela 1:Exemplificação da distribuição dos níveis para construção da matriz de um planejamento fatorial 2^3.....53

Tabela 2:Exemplificação da distribuição dos níveis para a construção da matriz do planejamento DCCR.....55

Tabela 3: Relação das peneiras utilizadas para compor cada granulometria média estudada..62

Tabela 4: Parâmetros para o cálculo da conversão.....68

Tabela 5: Níveis e valores das variáveis estudadas do planejamento com 5 repetições no ponto central. 71

Tabela 6: Matriz para o delineamento 2^2 completo com 5 repetições no ponto central para os calcários DP e ICB. 72

Tabela 7: Valores codificados (níveis) e originais das variáveis estudadas no segundo planejamento com o calcário ICB. 72

Tabela 8: Matriz para o segundo delineamento 2^2 completo com 5 repetições no ponto central para o calcário ICB.....73

Tabela 9: Composição de Ca e Mg (%massa/massa) do calcário DP e ICB.....83

Tabela 10: Planejamento para o estudo da sulfatação do calcário DP com 3 repetições no ponto central. 85

Tabela 11: Planejamento para o estudo da sulfatação do calcário DP com 5 repetições no ponto central. 87

Tabela 12: Análise de Variância (ANOVA) para o calcário DP.....89

Tabela 13: Planejamento para o estudo da sulfatação do calcário ICB com 5 repetições no ponto central. 89

Tabela 14: Segundo planejamento para o estudo da sulfatação do calcário ICB com 5 repetições no ponto central. 91

Tabela 15: Análise de Variância (ANOVA) do segundo planejamento para o calcário ICB. . 93

Tabela 16:Parâmetros da estrutura porosa* obtidos pela adsorção de nitrogênio do calcário DP para cada ensaio do planejamento experimental. 100

Tabela 17:Valores físicos referente aos processos de adsorção e dessorção do calcário ICB. 108

Tabela 18:Dados necessários para o cálculo estequiométrico 131

Tabela 19: Valores codificados (níveis) e originais das variáveis de estudo. 135

Tabela 20: Matriz para o delineamento 2^2 completo. Valores codificados das variáveis de estudo (temperatura e granulometria). 136

Tabela 21: Matriz X. 137

Tabela 22: Matriz Y (conversão %). 138

Tabela 23: Matriz X transposta. 138

Tabela 24: Matriz X transposta multiplicada pela matriz X. 139

Tabela 25: Inverso da matriz X transposta. 139

Tabela 26: Matriz X transposta multiplicada pela matriz Y e a esquerda, valores dos coeficientes. 140

Tabela 27:Valores de M_A, M_C e M_F para o cálculo da conversão para os experimentos do planejamento com 3 repetições do ponto central para o calcário DP. 159

Tabela 28:Valores de M_A, M_C e M_F para o cálculo da conversão para os experimentos do planejamento com 5 repetições do ponto central para o calcário DP. 159

Tabela 29:Valores de M_A, M_C e M_F para o cálculo da conversão para os experimentos do planejamento com 5 repetições do ponto central para o calcário ICB. 160

Tabela 30:Valores de M_A, M_C e M_F para o cálculo da conversão para os experimentos do segundo planejamento com 5 repetições do ponto central para o calcário ICB. ... 160

Tabela 31: Padrões nacionais de qualidade do ar para o dióxido de enxofre (CETESB, 2011).

.....176

Lista de Símbolos

ΔM	- variação de massa do calcário calcinado	[kg]
B_A	- fluxo resultante do movimento da espécie gasosa A	[mol. $\mu m^{-2}.s^{-1}$]
C_A	- concentração da espécie A	[mol. μm^{-3}]
CV	- coeficiente de variação	[%]
D_{AB}	- coeficiente de difusão	[μm^2. s^{-1}]
$D_{P.ads}$	- diâmetro de poros na adsorção	[Å]
$D_{P.ds}$	-diâmetro de poros na dessorção	[Å]
J_A	- taxa de difusão de massa de uma espécie A	[mol. $\mu m^{-2}.s^{-1}$]
M_A	- massa inicial da amostra de calcário natural	[kg]
M_C	- massa do calcário calcinado	[kg]
M_F	- massa final após sulfatação completa	[kg]
M_{O2}	- massa de O_2	[kg]
M_{SO2}	- massa de SO_2	[kg]
n_{Ca}	- quantidade molar de cálcio	[mol]
n_e	- quantidade de moles da espécie química que entra no processo	[mol]
n_{Mg}	- quantidade molar de magnésio	[mol]
n_{O2}	- quantidade molar de O_2	[mol]
n_s	- quantidade de moles da espécie química que sai do processo	[mol]
n_{SO2}	- quantidade molar de SO_2	[mol]

R	- constante universal dos gases	[J mol^{-1}.K^{-1}]
R^2	- coeficiente de determinação	
S_P	- área superficial específica	[m^2. g^{-1}]
T	- temperatura	[K]
V	- velocidade molar média	[µm. s^{-1}]
V_A	- velocidade de partícula da espécie A	[µm. s^{-1}]
V_B	- velocidade de partícula da espécie B	[µm. s^{-1}]
$V_{P.ads}$	- volume de poros na adsorção	[cm^3. g^{-1}]
$V_{P.ds}$	- volume de poros na dessorção	[cm^3. g^{-1}]
W_A	- fluxo molar total da espécie A	[mol. µm^{-2}.s^{-1}]
W_B	- fluxo molar total da espécie B	[mol. µm^{-2}.s^{-1}]
W_{Ca}	- massa molar de cálcio	[kg. kmol^{-1}]
W_{Mg}	- massa molar de magnésio	[kg. kmol^{-1}]
W_{O2}	- massa molar de O_2	[kg. kmol^{-1}]
W_{SO2}	- massa molar de SO_2	[kg. kmol^{-1}]
X	- conversão de Ca em $CaSO_4$	[%]
Y_A	- fração molar da espécie A	
Y_B	- fração molar da espécie B	
Y_{Ca}	- fração molar de cálcio	
Y_{Mg}	- fração molar de magnésio	

Lista de Apêndices

Apêndice A: Cálculo estequiométrico para determinação dos teores de Ca e Mg dos calcário.

Apêndice B: Cálculo detalhado dos coeficientes da equação matricial e obtenção da superfície de resposta utilizando Excel.

Apêndice C: Procedimento detalhado de operação, retirada de dados e limpeza do porosímetro.

Apêndice D: Valores de M_A, M_C e M_F para todos os experimentos realizados com o calcário DP e ICB.

Apêndice E: Planilhas geradas a partir do Excel para a construção da superfície de resposta de cada calcário.

Apêndice F: Microscopia Eletrônica de Varredura dos calcários DP e ICB naturais e calcinados.

Apêndice G: Histórico de monitoramento e índices de emissões de SO_2

Sumário

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 29

1.1. INTRODUÇÃO 29

1.2. OBJETIVOS 32

2 ESTADO DA ARTE 33

2.1. REMOÇÃO DE SO_2 33

2.2. INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA POROSA E TAMANHO DAS PARTÍCULAS EM REAÇÕES GÁS-SÓLIDO (CALCINAÇÃO E SULFATAÇÃO) 37

2.3. ESTUDO CINÉTICO 39

2.4. POROSIMETRIA 41

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 47

3.1. FUNDAMENTOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA 47

3.2. CÁLCULO DA CONVERSÃO DO PROCESSO DE SULFATAÇÃO 50

3.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 52

3.4. ANÁLISE DE VARIÂNCIA 56

4 MATERIAIS E MÉTODOS 61

4.1. MATERIAIS 61

4.1.1 Amostras 61

4.1.2 Gases 62

4.1.3 Equipamentos 62

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 66

4.2.1 Ensaios preliminares – calcinação e sulfatação 66

4.2.2 Determinação da Conversão 67

4.2.3 Caracterização dos calcários 68

Determinação de Ca e Mg dos calcários 68

4.2.4 Planejamento Experimental 70

Avaliação do ajuste do modelo 74

4.2.5 Porosimetria 74

Metodologia utilizada no preparo de amostras em Forno Tubular *74*

Otimização do tempo de isoterma no forno tubular *75*

Estudo da estrutura morfológica dos calcários calcinados e naturais *75*

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura *77*

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES **79**

5.1. RESULTADOS 79

5.1.1 Ensaios Preliminares *79*

5.1.2 Determinação da conversão *83*

5.1.3 Caracterização dos calcários *83*

Determinação de Ca e Mg dos calcários *83*

5.1.4 Planejamento Experimental *84*

5.1.5 Porosimetria e Microscopia *97*

Otimização do tempo de isoterma em forno tubular *97*

Estudo da estrutura morfológica dos calcários calcinados e naturais *99*

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES **119**

6.1. CONCLUSÕES 119

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 121

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **123**

APÊNDICES **129**

Apêndice A: Cálculo estequiométrico para determinação dos teores de Ca e Mg dos calcário. *131*

Apêndice B: Cálculo detalhado dos coeficientes da equação matricial e obtenção da superfície de resposta utilizando Excel. *135*

Apêndice C: Procedimento detalhado de operação, retirada de dados e limpeza do porosímetro *145*

Apêndice D: Valores de MA, MC e MF para experimentos realizado com o calcário DP e ICB. *159*

Apêndice E: Planilhas geradas a partir do Excel para a construção da superfície de resposta de cada calcário. *161*

Apêndice F: Microscopia Eletrônica de Varredura dos calcários DP e ICB naturais e calcinados *165*

Apêndice G: Histórico de monitoramento e índices de emissões de SO_2 ..... *173*

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Desde a década de 1970, há uma crescente participação da energia elétrica dentro do Balanço Energético Nacional. Nestas últimas três décadas até 2006, houve um aumento de aproximadamente 70% no consumo de energia elétrica em relação ao crescimento da economia como um todo (VIERA *et al*., 2009).

Como o crescimento do consumo de energia está diretamente relacionado com o avanço tecnológico, melhoria da qualidade de vida e à estrutura produtiva do país, são cada vez mais necessárias pesquisas para um direcionamento de técnicas adequadas, viáveis econômica e ambientalmente para a expansão da geração de energia (VIERA *et al*., 2009).

Mesmo o Brasil apresentando uma matriz de geração elétrica com origem predominantemente hidráulica, montante superior a 76% da oferta (Relatório Final do Balanço Energético Nacional, 2010), o carvão mineral é utilizado para a geração de energia, principalmente na região sul do país.

De acordo com o Relatório Final do Balanço Energético Nacional de 2010, a reserva energética brasileira de carvão mineral é de aproximadamente 32.312 106 t, concentrando-se nos estados de Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul. Porém os carvões brasileiros possuem teores de cinza que variam de 40 a 60% e altos índices de enxofre (de 1 a 6%)

(SÜFFERT, 1997).

Em relação à diversidade da matriz energética mundial, segundo o Relatório Final do Balanço Energético Nacional de 2010, em 2007 o carvão mineral participava com 26,5% na produção de energia. Porém, a queima de combustíveis fósseis é considerada uma das principais fontes de emissão de SO_2 (ADÁNEZ *et al*., 1995; MACIÁS-PÉREZ *et al*., 2006).

Por ser solúvel em água, este gás pode ser incorporado nas gotículas presentes na atmosfera, formando a chuva ácida. Esse fenômeno acarreta vários danos, principalmente aos vegetais, bens artísticos e arquitetônicos, corpos de águas superficiais e a saúde de seres vivos (CARDOSO e FRANCO, 2002).

A combustão de carvões que possuem altos teores de enxofre e cinza é problemática em plantas convencionais. Por isso, a possibilidade de se utilizarem reatores de leito fluidizado se torna promissora e este é um assunto que tem sido estudado por vários autores e com mais intensidade a partir da década de 1970 (JACOBS, 1999). Neste processo, considerado uma tecnologia limpa de uso de carvão, é possível se obterem significativas reduções de emissões de poluentes, pois permite a adição de calcários, que são eficientes sorventes de SO_2.

Outra possibilidade para minimizar prejuízos ao meio ambiente é a adição de biomassa em processos de combustão, porém sua adição isoladamente pode não ter as propriedades combustíveis adequadas devido a vários fatores como, por exemplo, o baixo poder calorífico, em função de sua própria natureza. Entretanto, podem ser empregadas em misturas com carvão mineral, denominadas “blends”, que nas proporções adequadas poderão apresentar bons resultados energéticos (BIAGINI *et al*., 2002).

A combustão de carvões ou “blends” de carvão/biomassa em reatores de leito fluidizado pode ocorrer entre 800 e 900 °C (FUERTES *et al*., 1993). Nesta faixa de

temperatura evita-se a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) e também permite que ocorra a calcinação completa de calcários, formando óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) (Equação 1).

$$CaMg(CO_3)_{2\,(s)} \xrightarrow{\Delta} CaO_{\,(s)} + MgO_{(s)} + 2CO_{2(g)} \qquad (1)$$

Neste processo há a liberação de dióxido de carbono (CO_2), fazendo com que a estrutura física do calcário calcinado se torne mais porosa, com o aumento a área superficial e, conseqüentemente, que haja maior quantidade de reagente sólido disponível (ANTHONY *et al.*, 2007).

A combustão do carvão mineral promove a geração do gás SO_2 e, na presença do calcário calcinado, ocorre a reação heterogênea gás-sólido produzindo os sulfatos de cálcio ($CaSO_4$) e de magnésio ($MgSO_4$). Esta reação é denominada sulfatação e está apresentada na Equação 2.

$$CaO_{(s)} + MgO_{(s)} + 2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} CaSO_{4(s)} + MgSO_{4(s)} \qquad (2)$$

A reação de sulfatação resulta em um produto sólido ($CaSO_4/MgSO_4$) com volume cerca de três vezes maior que os respectivos reagentes CaO e MgO e este processo leva a um bloqueio parcial ou total do interior das partículas, impedindo a completa conversão (ZARKANITIS e SOTIRCHOS, 1989).

A sulfatação envolve uma reação heterogênea onde o reagente gasoso se difunde da superfície externa para o interior da partícula de calcário. Neste caso, a força motriz da difusão é originada pelo gradiente de concentração, que faz com que um componente da mistura de uma região de alta concentração, se difunda para uma região de baixa concentração

(FOGLER, 2002).

Em função deste processo de difusão, vários parâmetros, tais como tipo de material absorvente (incluindo porosidade e composição química), granulometria, temperatura, entre outros, estão envolvidos na reação de dessulfurização. Assim, o conhecimento de tais parâmetros, que podem ser estudados em escala de laboratório, favorece a identificação e avaliação de condições adequadas, envolvidas em processos reativos, tais como dessulfurização, minimizando o empirismo dentro de um critério científico. Tais estudos podem colaborar até mesmo para aplicação em trabalhos em escalas maiores – nas condições otimizadas-, permitindo o favorecimento do uso racional de matéria-prima, economia de tempo e custo operacional e, de modo geral, um aumento de eficiência.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é correlacionar a capacidade de sorção de dióxido de enxofre com a estrutura física de dois calcários com a de termogravimetria e porosimetria.

Os objetivos específicos:

1. Apresentar estudo relacionado com a aplicação do planejamento experimental e obter uma superfície de resposta para determinar as melhores condições de granulometria e temperatura do processo de sorção de SO_2 por dois tipos de calcário empregando-se termogravimetria;

2. Relacionar as melhores condições mostradas no planejamento experimental com a estrutura física de ambos os calcários.

Capítulo 2

Estado da Arte

2.1. Remoção de SO_2

Devido aos diversos efeitos causados pela presença de SO_2 em gases liberados na atmosfera, considerável atenção tem sido dada às técnicas para remoção deste poluente. Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de minimizar emissões deste gás.

GAREA *et al*. (1997), estudaram as propriedades estruturais e rendimento máximo da mistura de cinzas com hidróxido de cálcio para remoção de SO_2. Os testes de sulfatação foram realizados em um reator de leito empacotado com SO_2 saturado com água (100%). O hidróxido foi obtido através da hidratação pressurizada do hidróxido de cálcio comercial e as cinzas obtidas da combustão de carvão. O rendimento obtido de sulfatação foi de 0,56 ± 0,07 mol SO_2/mol de Ca após longo tempo de teste de sulfatação (4 a 8 h).

DAHLAN *et al.* (2009), examinaram o efeito de dez aditivos na capacidade de sorção de SO_2 utilizando cinza da casca de arroz/CaO como sorvente. Os aditivos utilizados foram: NaOH, $CaCl_2$, LiCl, $NaHCO_3$, NaBr, $BaCl_2$, KOH, K_2HPO_4, $FeCl_3$ e $MgCl_2$. Os testes foram realizados em um reator de leito fixo. O aditivo que apresentou maior adsorção de SO_2 foi NaOH, com adsorção de 30mg de SO_2 por g de sorvente.

GRZYB *et al*. (2009), utilizaram carvão ativado como adsorvente de dióxido de enxofre. O carvão foi preparado pela ativação de vapor de voláteis produzidos pela pirólise de

poliacrilonitrila (PAN) e misturas com alcatrão de carvão. Os resultados mostraram que nas concentrações de SO_2 correspondente à pressão atmosférica, a capacidade de adsorção de carvões estudados é diretamente proporcional ao volume de microporos, calculados a partir de isotermas de benzeno. O aumento do nível final de queima induz o aumento de poros e diminui a capacidade de adsorção em baixas concentrações de SO_2. Em concentração de SO_2 industrial típica, os adsorventes estudados apresentaram um bom desempenho de adsorção.

SHANGGUAN *et al*. (2008), estudaram a caracterização superficial e a capacidade de remoção de SO_2 de semi-coque ativado com tratamento térmico. O semi-coque natural foi modificado através de tratamento térmico a 800 ^{o}C em atmosfera de nitrogênio, e a capacidade de remoção de SO_2 foi testada em um reator de leito fixo. O semi-coque ativado apresentou maior capacidade de remoção do que o não-ativado. As características da superfície que influenciam a atividade de remoção de SO_2 pelo semi-coque ativado pode ser éteres, hidrocarbonetos aromáticos e grupos funcionais de azoto.

TARELHO *et al*. (2005), investigaram a aplicação de calcário como adsorvente do SO_2 liberado durante a combustão de um carvão betuminoso e outro antracítico em leito fluidizado. Os experimentos foram conduzidos utilizando-se três níveis de concentração de ar (10%, 25% e 50%) e temperaturas do leito variando na faixa de 750 a 900 ^{o}C. A eficiência de remoção durante a combustão de carvões em leito fluidizado variou entre 25 e 85%. Os autores observaram que, com o aumento da temperatura de 825 para 900 ^{o}C, há uma diminuição na eficiência de remoção de SO_2, sendo que entre 750 e 825 ^{o}C ocorreu aumento na eficiência de remoção. Referente ao ar, quanto maior a concentração, menor a eficiência de remoção.

SHIMIZU *et al*. (2001), desenvolveram um método para correlacionar a taxa de atrito do calcário com a taxa de captura de SO_2 em um combustor pressurizado de leito fluidizado.

A taxa média de atrito (taxa de redução do raio da partícula) encontrada foi de aproximadamente 0,2-0,7 nm/s. A taxa de captura de SO_2 por unidade de área superficial se mostrou independente da concentração de SO_2 no leito. Os autores propuseram um modelo matemático de captura de SO_2 por partículas de calcário. A ordem de reação aparente em relação à concentração de SO_2 foi próximo de zero quando o atrito foi levado em consideração. Foi sugerido que a taxa de captura de SO_2 no leito tenha sido regida pelo atrito da pedra calcária.

ANTHONY *et al*. (2007), estudaram a aplicação de calcário como sorvente de SO_2 com a utilização de água (na forma líquida ou vapor) e outros aditivos químicos em leito fluidizado. A água foi utilizada para reativar sorventes gastos durante o processo. Apesar dos resultados de alguns calcários apresentarem discrepância na literatura sobre o efeito do tratamento com vapor, em alguns casos, sob condições adequadas, estes materiais podem ser reativados. Há algumas evidências que sugerem que as cinzas não podem ser reativadas, mas a reativação de cinzas volantes pode ser possível. No caso de aditivos químicos, o mais promissor foi Na_2CO_3.

Vários estudos experimentais de combustão de carvão e absorção de óxidos de enxofre por calcários foram realizados no Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos(LETeF), nas plantas de bancada e piloto para combustão em leito fluidizado, e aplicando termogravimetria.

DA SILVA (2003) obteve parâmetros reativos para as reações de adsorção de SO_2 por dois calcários: um calcítico e outro dolomítico. Os testes foram feitos em leito fluidizado com ar, a temperatura de 850 ^{o}C e utilizou-se areia como material particulado. O calcário foi introduzido em bateladas de 50 g. A vazão de SO_2 foi misturada ao ar antes de entrar no leito, resultando numa concentração de 1000 ppm na saída do reator. O autor correlacionou os resultados obtidos para distribuições granulométricas estreitas, variando de 385 a 775 µm. Em

todos os casos estudados de granulometria, o diâmetro do calcário mostrou afetar significativamente e de forma inversa a eficiência dos calcários na remoção de SO_2, e o calcário dolomítico mostrou-se sempre mais eficiente do que o calcário calcítico, chegando a 70 % para partículas de 385 µm, enquanto o calcário calcítico mostrou conversões máximas de 14 %. No entanto, esses resultados foram obtidos em tempos muito longos, cerca de 2,5 horas.

SAMANIEGO (2003) estudou o efeito das concentrações de SO_2 sobre a conversão e coeficiente global de taxa de reação na absorção por calcário em fornalhas de leito fluidizado. Foram estudados dois calcários brasileiros, um calcítico (CI) e outro dolomítico (DP). Os testes foram realizados em um leito fluidizado com ar e areia à 850 ^{o}C e foram criadas atmosferas compostas por diferentes concentrações de SO_2: 500, 1000, 2000 e 4000 ppm. O calcário foi adicionado em bateladas de 50 g com o reator previamente aquecido. A calcinação dos calcários mostrou-se mais rápida e mais efetiva em concentrações de SO_2 maiores e a taxa de conversão mostrou-se elevada no início do processo. A medida que o processo se desenvolvia, observou-se diminuição na conversão. A conversão do calcário DP atingiu valores de 0,7, mas o CI não passou de 0,25.

SAMANIEGO (2011) estudou a combustão de um carvão mineral, denominado CE4500, em leito fluidizado borbulhante e a absorção de enxofre por um calcário dolomítico DP. Os ensaios foram realizados para diferentes velocidades de fluidização e relações (Ca+Mg)/S de alimentação. As concentrações dos gases foram medidas ao longo da altura e da seção transversal do reator, de modo a verificar a homogeneidade do processo, além do efeito dos pontos de alimentação de carvão e calcário sobre esta homogeneidade. O autor determinou as conversões e coeficientes globais de taxa de reação para a combustão do carvão e para a sulfatação do calcário. Os resultados obtidos contribuem para auxílio ao projeto de

reatores, e para a validação de modelos matemáticos de simulação.

ÁVILA (2008) investigou a sorção e SO_2 por um calcário dolomítico em um combustor de carvão em leito fluidizado atmosférico borbulhante e em um analisador termogravimétrico em condições experimentais próximas àquelas empregadas em combustor. Em ambos os processos foram determinados coeficientes intrínsecos de taxa de reação, efetividade e conversão. Por meio da análise termogravimétrica os coeficientes intrínsecos de taxa de reação resultaram entre 3,86 x 10^{-3} e 7,07 x 10^{-3} m s^{-1}. As efetividades médias (após 200s) resultaram entre 0,37 e 0,19 s^{-1}. As conversões (após 600s de sulfatação) resultaram entre 0,40 e 0,49 $kmol_{SO_2}$ /$kmol_{Ca+Mg}$. Para os experimentos em leito fluidizado, obteve os seguintes resultados: coeficiente global de taxa de reação resultou entre 9 x 10^{-3} e 72 x 10^{-3} m s^{-1}, conversão entre 0,020 e 0,064 $kmol_{SO_2}$/$kmol_{Ca+Mg}$ e eficiência de sorção de SO_2 entre 46,4% e 83,9%. A autora conclui que a comparação entre as diferentes técnicas é válida quando os parâmetros utilizados estão na mesma ordem de grandeza.

2.2. Influência da estrutura porosa e tamanho das partículas em reações gás-sólido (calcinação e sulfatação)

A compreensão do mecanismo e do fator limitante das taxas de reação entre o CaO e SO_2 tem sido objeto de muitas pesquisas. No início da década de 70, foram feitos os primeiros trabalhos demonstrando a influência da estrutura interna dos poros das partículas de CaO na reação com SO_2. Com isso, passou-se a considerar aspectos físicos intrínsecos e não apenas efeitos superficiais externos, como até então se considerava (BORGWARDT e BRUCE, 1986). Vários trabalhos são reportados na literatura relacionados a estudos de sorção de SO_2 por calcários em sistemas termogravimétricos.

DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD (1991) estudaram a relação entre a compactação dos calcários e o seu tempo de calcinação e notaram que os calcários mais porosos são mais reativos devido à facilidade de liberação do CO_2, indicando que o transporte intrapartícula de CO_2 é o determinante da taxa no processo de calcinação.

DOGU (1981) estudou o efeito da temperatura de calcinação na reatividade de remoção de SO_2. O autor concluiu que a difusão é o fator limitante na reação de SO_2 com CaO e a taxa de reação é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. A distribuição do tamanho de poros do CaO calcinado é consideravelmente afetado pela temperatura de calcinação e as amostras calcinadas a 950 ^{o}C apresentaram menor resistência à difusão e maior atividade para remoção de SO_2. A máxima taxa de conversão de CaO para $CaSO_4$ diminuiu com o aumento da temperatura devido ao rápido bloqueio dos poros. A constante taxa de reação diminuiu exponencialmente com o tempo devido a formação de camadas de $CaSO_4$ na superfície do CaO.

De acordo com YAN *et al.* (2010), o tamanho da partícula influencia a taxa de calcinação. Em partículas pequenas (1 – 90 um), a taxa de calcinação é controlada por reações químicas. Transferência de calor torna-se importante para partículas maiores que 6 mm; já para partículas de tamanho intermediário, as principais resistências que controlam a calcinação são reações químicas e transferência interna de massa. Sua relativa importância também depende da estrutura porosa. A taxa de calcinação aumenta com a diminuição do tamanho das partículas porque a difusão nos poros é menos importante para partículas menores. A importância relativa da transferência de calor é também bastante influenciada pelo tamanho das partículas.

ADÁNEZ *et al*. (1996), estudaram o efeito da porosidade de sorventes na sua capacidade de sulfatação. Os autores concluíram que sorventes com uma distribuição de poros

maiores que 100 Å mostraram maior reatividade e capacidade de sulfatação, enquanto sorventes com poros pequenos (menores que 80 Å) se mantiveram inalterados ao longo do processo devido ao bloqueio dos poros durante a sulfatação.

IISA e HUPA (1992) apresentaram um estudo cinético da reação de sulfatação empregando termogravimetria. Os autores concluíram que para as partículas maiores, a sulfatação é limitada pela difusão através das camadas de produto, enquanto para as partículas menores, a sulfatação é controlada pela cinética da reação química.

ERSOY-MERIÇBOYU e KÜÇÜKBAYRAK (1995) estudaram a reação química entre SO_2 e cinco calcários calcinados. As reações de calcinação e sulfatação foram conduzidas em balança termogravimétrica, com massa inicial de 10 mg, nas condições de granulometria < 250 µm, atmosfera para calcinação contendo as concentrações de 15 vol % de CO_2, 85 vol % de ar, atmosfera de sulfatação com concentração de 15 vol % de CO_2, 0,35 vol % de SO_2 e 84,65 vol % de ar. Os valores da capacidade total de sulfatação variaram de 0,381 a 0,642 mg de SO_2 por mg de sorvente à 900 ^{o}C. A reação de sulfatação de calcários com raio de poro entre 0,0462 e 0,0774 µm , provavelmente é limitada pela difusão através da camada de produto que se forma mais rapidamente na superficie externa das partículas, enquanto que a reação de sulfatação em calcários com raio de poros grandes (0,1370 e 0,3370 µm) provavelmente seja controlada pela reação química na interface, que torna o efeito da temperatura mais aparente.

2.3. Estudo cinético

Além da porosidade e estrutura física dos sorventes, parâmetros cinéticos também são relevantes em estudos envolvendo difusão.

Estudos previamente realizados pelo Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos -

LETeF (EESC-USP), apresentam resultados de energia de ativação relacionando com o tipo de difusão do gás reagente (SO_2) que ocorre nos poros das partículas dos calcários calcinados. ÁVILA *et al.* (2007), observaram que os parâmetros de Arrhenius obtidos mostram que a energia de ativação determinada para o calcário CI foi aproximadamente 4 kJ mol^{-1}. De acordo com dados encontrados na literatura, este valor indica que a sulfatação de um calcário calcítico (CI) é controlada por difusão de Knudsen. Em contrapartida, o valor de energia de ativação da ordem obtida para o calcário dolomítico (DP), de aproximadamente 12 kJ mol^{-1}, correspondente a um mecanismo satisfatoriamente explicado, considerando a difusão molecular. O valor da E_a para o calcário DP foi 3 vezes maior que o obtido para o calcário CI, ou seja, o calcário DP necessita de aproximadamente 3 vezes mais energia para que a reação ocorra.

CRNKOVIC *et al.* (2006), fizeram um estudo cinético para determinar a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial (de frequência) na sorção de SO_2 por calcário, usando termogravimetria. Foram realizados experimentos com isotermas a 600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 ^oC. Seguindo a teoria de Arrhenius, ao *plotar* os valores, notou-se que a taxa da reação aumenta com o aumento da temperatura. É mostrado que, na faixa de 800 a 875 ^oC, há uma visível mudança no mecanismo de reação. Supostamente, acima de 850 ^oC ocorre a sinterização das partículas, limitando a reação. Os resultados mostraram que, na faixa de 600 a 700 ^oC, o fator de freqüência e a energia de ativação aparente foi 2,037 s^{-1} e 11,6 kJ mol^{-1}, respectivamente. Na faixa de 700 a 850 ^oC, os valores foram 0,957 s^{-1} e 5,3 $kJmol^{-1}$. Esta variação em torno dos parâmetros sugere que em diferentes temperaturas a taxa de reação máxima encontra as partículas sob diferentes estruturas físicas, e consequentemente, em diferentes balanços entre cinética e controle difusivo. Os efeitos de cinética e difusão não puderam ser avaliados separadamente.

CRIADO *et al*. (1995) estudaram a cinética de decomposição do carbonato de cálcio empregando análise termogravimétrica e método isotérmico. Os autores utilizaram um termo de correção na Equação de Arrhenius (1-p/p*), sendo p a pressão parcial de CO_2 e p* a pressão de equilíbrio de CO_2. Obtiveram o valor de 191 ± 5 kJ/mol, que é levemente inferior se comparado com 210 kJ/mol obtido por READING *et al*. (1984). A diferença foi atribuída à taxa de aquecimento relativamente alta (12 K min^{-1}) utilizada nos experimentos de Criado *et al*. 1995.

ÁVILA *et al.* (2006), por meio de testes termogravimétricos, estudaram o efeito da temperatura e da atmosfera na absorção de dióxido de enxofre pelo calcário calcítico. Consideraram cinco temperaturas diferentes nos ensaios isotérmicos de sulfatação: 750, 800, 850, 900 e 950 °C e atmosferas de ar sintético e nitrogênio. Em atmosfera de ar, o ganho de massa na sulfatação tanto a 900 quanto a 950 °C resultou inferior ao valor encontrado a 750 °C. Em atmosfera de nitrogênio, o ganho de massa a 950 °C resultou inferior a 900 °C. Essas quedas na absorção nas temperaturas mais elevadas foram atribuídas à sinterização das partículas do calcário. A temperatura ótima de conversão do SO_2 foi de 831°C para atmosfera de ar e 894 °C para atmosfera de nitrogênio. A absorção de SO_2 mostrou-se mais intensa em atmosfera de N_2 que em ar em todas as temperaturas. Ainda em atmosfera de N_2, a absorção mostrou-se menos sensível a temperatura do que em atmosfera de ar. Os máximos valores de conversão resultaram até 29 % maiores em atmosfera de nitrogênio em relação à atmosfera de ar.

2.4. Porosimetria

Materiais porosos com complexa estrutura porosa interna têm sido muito usados na ciência e indústria como suportes para catalisadores heterogêneos, adsorventes na separação de gases e de contaminantes, como meios cromatográficos, entre outros. O desempenho destes

materiais nas diversas aplicações depende fortemente da estrutura interna dos poros de cada material (RIGBY *et al*., 2004).

Para entender melhor um processo físico específico é necessário conhecer detalhadamente a geometria interna e a topologia de rede de poros interna de cada material.

De acordo com RIGBY *et al*. (2004), técnicas como micro-foco de raios-X a tomografia (MFX), transmissão tridimensional microscopia eletrônica (3D-TEM), pode ser usado para examinar a estrutura 3D completa do espaço vazio de um material poroso diretamente. No entanto, a maioria dos materiais pororos utilizados na indústria são mesoporosos (2 a 50 nm), e possuem poros bem abaixo da resolução possível com a tomografia de raios-X. Em contraste, as técnicas mais convencionais, como adsorção de nitrogênio e porosimetria de mercúrio podem ser usados para estudos quantitativos destes materiais.

Muitos autores utilizam as duas técnicas (adsorção de nitrogênio e porosimetria de mercúrio) para melhor caracterização de materiais ou para fins comparativos.

WESTERMARCK *et al*. (1998) compararam as duas técnicas na caracterização do pó de manitol. Os autores mediram volume de poro, distribuição do tamanho de poros, área superficial, deformação plástica e fragmentação de pó e os grânulos de compressão. Os resultados mostraram que, apesar da diferença entre os métodos, as curvas de distribuição do volume e tamanho dos poros tiveram o mesmo formato. Volume de poros e distribuição do tamanho de poros obtidos com porosimetria de mercúrio descreveram densificação de massa melhor do que os obtidos por adsorção de nitrogênio. Em contrapartida, a área superficial específica de comprimidos, medida pela adsorção de nitrogenio, descreveu melhor a deformação sob compressão. Valores superficiais medidos por porosimetria de mercúrio foram maiores do que aqueles determinados por adsorção de nitrogênio.

RIGBY *et al*. (2004), aplicaram as duas técnicas que são usadas separadamente, de forma integrada no mesmo experimento para melhorar as informações obtidas pelos dois métodos. A adsorção de nitrogênio foi realizada antes e depois da porosimetria de mercúrio com a mesma amostra do catalisador sol-gel de sílica. Os resultados mostraram que, devido à heterogeneidades macroscópicas na distribuição espacial do tamanho dos poros, há aprisionamento de mercúrio nos poros do material. O estudo mostrou que, em conjunto com simulações de computador que envolvem o mecanismo de retração de mercúrio, porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio podem ser usados para estudar a distribuição espacial de todos os tamanhos de poro dentro de um material mesoporoso.

JULVE *et al*. (2011), analisaram as curvas de intrusão de mercúrio e de sorção e adsorção de nitrogênio em amostras de sílica. Os resultados mostraram que o tamanho máximo dos poros obtidos pela intrusão de mercúrio foi menor do que os calculados pelo método BJH na adsorção de nitrogênio. As diferenças são devidas a compressão da amostra e as diferenças no mecanismo de aplicação de ambas as técnicas.

DAVINI (2002) realizou uma investigação detalhada das características superficiais das partículas de sorventes gastos e os submeteu a um adequado processo de regeneração (por hidratação). O autor utilizou adsorção e dessorção de nitrogênio para determinar a distribuição de tamanho de poros e área superficial BET de sorventes a base de cálcio. A área superficial BET dos óxidos estudados variaram de 34 a 42 m^2/g. Foram encontrados poros com diamêtros de 80 Å e 160 Å. O melhor resultado para o processo de regeneração, o qual foi obtido à temperatura de hidratação de aproximadamente 300 ^oC, pode ser correlacionado com as características superficiais (area BET, porosidade e distribuição de tamanho de poros) dos sorventes. A presença de uma estrutura porosa adequada permitiu um fácil acesso ao interior das partículas do sorvente, aparentando ser particularmente importante, porque poros com

diamêtros relativamente grandes promovem uma maior regeneração e reuso de núcleos internos não reagidos.

CHENG *et al*. (2004) estudaram as relações entre as propriedades físicas e/ou químicas de sorventes com sua capacidade de captura de SO_2 em leito fuidizado nas condições de 800, 850, 900 e 950 ^oC. As características do sorventes foram avaliadas por espectrofotometria de adsorção atômica, microscopia eletrônica e porosimetria de mercúrio. A conversão dos sorventes foi calculada e analisada em função da morfologia dos sorventes e análise da microestrutura. Os resultados mostraram que o tamanho dos poros e a superfície específica pode ter grande influência sobre a capacidade de sulfatação de sorventes na faixa de 800 a 950 ^oC.

CHRISTMAN e EDGAR (1983) propuseram um modelo para estudar a reação entre um sólido poroso e um gás reagente. O modelo descreveu o sólido como uma esfera composta de uma distribuição de poros abertos com orientações aleatórias. A avaliação da distribuição do tamanho de poros foi feito seguindo o balanço populacional, usando uma combinação de variáveis independentes de tempo e local. As propriedades macroscópicas do sólido foram obtidas pela integração da distribuição de tamanho de poros. Os resultados do modelo foram comparados com resultados de experimentos obtidos da sulfatação de calcários. Tanto a taxa *versus* conversão, quanto a conversão *versus* tempo, foram apresentados e serviram como um teste mais efetivo do modelo do que qualquer outro tipo de relação entre variáveis.

HARTMAN e SVOBODA (1985), usaram magnesita com granulometria entre 0,5 e 1,5 mm para investigar os efeitos da temperatura e tempo de exposição sobre a área superficial, distribuição de tamanho de poros e porosidade das partículas calcinadas que afetam a sorção de SO_2 dos gases de combustão. A área superficial diminuiu rapidamente com o aumento de temperatura de calcinação, sendo que os valores encontrados foram entre 2,1 e 34,2 m^2 /g,

entre as temperaturas de 700 e 900 ^{o}C, na mudança desta faixa de temperatura observaram que houve um deslocamento da maior quantidade de poros de 10nm para 110 nm e com diminuição do diâmetro de poros de uma ordem de magnitude. Maior reatividade com o SO_2 foi observada para o material calcinado com maior área superficial. A faixa de temperatura ótima de sulfatação encontrada para a magnesita foi de 700 a 750 ^{o}C. A maior conversão foi encontrada a 750 ^{o}C.

Capítulo 3

Fundamentos Teóricos

A seguir são descritos os fundamentos teóricos dos principais tópicos para o desenvolvimento do objetivo específico descrito no tópico 1.2.

3.1. Fundamentos de Transferência de Massa

A força motriz da difusão em meios fluidos é originada pelo gradiente de concentração. Este fenômeno exige a presença de duas regiões com diferentes composições químicas e refere-se ao movimento de uma espécie química a partir de uma região de alta concentração em direção a uma região de menor concentração (ÇENGEL, 2009).

O processo de difusão é influenciado, dentre outros fatores, pelo processo de colisão entre as moléculas, espaçamento molecular e pela temperatura. As taxas de difusão são mais elevadas para altas temperaturas e mais elevadas nos gases do que nos líquidos e são muito mais elevadas nos líquidos do que nos sólidos (ÇENGEL, 2009).

A taxa de difusão de massa J_A de uma espécie química A em um meio estacionário na direção x é proporcional ao gradiente de concentração dC/dx nessa direção e é expressa pela Lei de Fick da difusão por:

$$J_A = -D_{AB}\,\frac{dC_A}{dx} \tag{3}$$

Onde D_{AB} é o coeficiente de difusão (ou difusividade de massa) da espécie A na mistura e C_A é a sua concentração local.

Há casos de transferência de massa que envolvem reações químicas que ocorrem dentro do meio e resultam na geração de uma espécie dentro dele. A taxa de geração pode variar de um ponto para outro no meio. Em contrapartida, algumas reações químicas resultam na geração de uma espécie na superfície como resultado de reações químicas que ocorrem na superfície, devido ao contato entre o meio e os arredores, tais reações são chamadas de reações heterogêneas.

A lei de Fick da difusão, proposta em 1855, afirma que a taxa de difusão de uma espécie química em um local, em uma mistura de gases, é proporcional ao gradiente de concentração desta espécie neste local. A concentração de uma espécie pode ser expressa de várias maneiras, tais como densidade, fração mássica, concentração molar e fração molar.

A sulfatação é um processo que envolve uma reação heterogênea onde o reagente gasoso se difunde da superfície externa para o interior da partícula de calcário e a reação ocorre na superfície de contato.

O fluxo molar total W_A de uma espécie (mol/µm^2. s), no caso o gás SO_2 é denominado nesta descrição como espécie *A*, é resultado de duas contribuições: do fluxo de difusão molecular (J_A), relativo ao movimento produzido por um gradiente de concentração (mol/µm^2.s), e do fluxo resultante do movimento da mistura gasosa B_A (mol/µm^2.s) (Equação 4) (FOGLER, 2002).

$$W_A = J_A + B_A \tag{4}$$

O fluxo convectivo do gás também pode ser expresso em termos da concentração C_A

(mol/µm^3). (Equação 5).

$$W_A = J_A + C_A V \tag{5}$$

sendo V a velocidade média da mistura (µm/s).

O fluxo convectivo também pode ser expresso em termos de fração molar de A (Equação 6).

$$W_A = J_A + y_A (W_A + W_B) \tag{6}$$

sendo y_A a fração molar da espécie A.

W_A pode ser dado pelo produto $(C_A V_A)$, sendo (V_A) a velocidade da espécie química A. W_B representa o O_2 envolvido na reação de dessulfurização como descrito na Equação 2.

A velocidade da espécie química A é calculada pela equação da teoria cinética (Equação 7).

$$V_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{7}$$

sendo R a constante universal dos gases ($J/\ mol\ K$), T a temperatura (K), V_A a velocidade de partícula da espécie A ($\mu m/s$) e M a massa (kg).

A velocidade média molar V é dada pela Equação 8.

$$V = y_A V_A + y_B V_B \tag{8}$$

sendo y_B a fração molar da espécie B e V_B a velocidade de partícula da espécie B.

A equação constitutiva para J_A, que é o fluxo difusional resultante de uma diferença de concentração, está relacionada ao gradiente de concentração pela primeira lei de Fick (Equação 9):

$$J_A = -c\, D_{AB}\, \nabla y_A \tag{9}$$

sendo c a concentração total (mol/µm^3), D_{AB} a difusividade de A em B (µm^2/s).

3.2. Cálculo da Conversão do processo de sulfatação

Por meio do cálculo da conversão é possível avaliar a capacidade de sorção dos calcários no processo de sulfatação.

A metodologia para o cálculo da conversão foi desenvolvida e descrita nos trabalhos de CRNKOVIC, 2003; ÁVILA, 2005; e ÁVILA, 2008. Ela é descrita novamente neste trabalho como segue.

A conversão de um reagente indica uma relação quantitativa entre o número de moles da espécie alimentada no processo e o número de moles desta mesma espécie que efetivamente reagem. A conversão pode ser apresentada na forma percentual:

$$Conversão\ (\%) = \frac{moles\ da\ espécie\ que\ reagem}{moles\ da\ espécie\ alimentados\ no\ processo} . 100 \tag{10}$$

Em um processo operando em regime estacionário, a quantidade de uma espécie i que reage é igual à diferença entre a quantidade de i que entram no processo (n_e) e a quantidade de moles de i que saem (n_s). Desta forma, em regime estacionário:

$$Conversão\ (\%) = \frac{n_e - n_s}{n_e}.100 \tag{11}$$

Para os ensaios de adsorção em balança termogravimétrica adota-se conversão como:

$$Conversão\ (\%) = \frac{n_{SO2}}{n_{Ca} + n_{Mg}}.100 \tag{12}$$

Sendo n_{so2} – quantidade molar de SO_2 absorvida e n_{Ca}, n_{Mg} – quantidade molar de Ca e de Mg na amostra.

A variação de massa do calcário calcinado *(*ΔM) após injeção de SO_2 na balança termogravimétrica é:

$$\Delta M = M_{SO2} + M_{O2} = n_{SO2}W_{SO2} + n_{O2}W_{O2} \tag{13}$$

Dada a reação:

$$CaO\ (ou\ MgO) + SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CaSO_4\ (ou\ MgSO_4) \tag{14}$$

Tem-se que:

$$\frac{n_{SO2}}{n_{O2}} = \frac{1}{\frac{1}{2}} \therefore n_{O2} = \frac{1}{2} n_{SO2} \tag{15}$$

Substituindo a Equação 15 na Equação 13:

$$\Delta M = n_{SO2} (W_{SO2} + ½ W_{O2}) \therefore n_{SO2} = \Delta M/((W_{SO2} + ½ W_{O2})) \tag{16}$$

O número de moles de cálcio (n_{Ca}) e magnésio (n_{Mg}) disponível na amostra é dado por:

$$n_{Ca} + n_{Mg} = M_A\left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}}\right) \tag{17}$$

Substituindo a Equação 13 e 15 na Equação 10, obtém-se a equação para o cálculo de conversão em atmosfera de ar (isto é, na presença de O_2):

$$X = \frac{\dfrac{M - M_C}{W_{so_2} + ½ W_{O_2}}}{M_A\left(\dfrac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \dfrac{Y_{Mg}}{W_{Mg}}\right)} \times 100 \tag{18}$$

A conversão final do calcário é obtida quanto $M = M_F$, sendo M_F a massa final após a sulfatação, M_A a massa inicial da amostra, M_C a massa após a calcinação, Y_{Ca} e Y_{Mg} a fração mássica do cálcio e magnésio, respectivamente, e W a massa molar das espécies.

3.3. Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma técnica que permite que pesquisadores possam determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de processos e tem sido

utilizado em grande escala. A aplicação desta técnica possibilita a redução da variação do processo e uma melhor concordância entre os valores obtidos e os valores pretendidos; redução do tempo; do custo operacional; rendimento do processo; entre outros. Contudo, às vezes é necessário mais de um planejamento para alcançar a resposta desejada (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Para executar um planejamento fatorial, é necessário definir os níveis em que cada fator será estudado. *Para estudar os efeitos dos fatores sobre uma dada resposta, é necessário variar de nível e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta* (BARROS NETO *et al.*, 2010). É necessário realizar experimentos com todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores.

A lista dessas combinações é definida como a matriz do planejamento. Nos planejamentos de dois níveis, costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+) e (-), respectivamente. Sendo assim, o primeiro passo para realização do planejamento é montar a matriz do planejamento. Os ensaios são dispostos na matriz na chamada 'ordem-padrão'. A primeira coluna da matriz começa com o nível (-1) e depois os sinais vão se alternando, um a um na primeira coluna, - + - + ... A segunda coluna começa com o nível (-) e os sinais se alternam dois a dois, - - + +... Se houvesse um terceiro fator, a terceira coluna começaria com o nível (-1) e os sinais se alternariam quatro a quatro, ou seja, quatro sinais negativos e quatro negativos, - - - - + + + +. Se houvesse um quarto fator, a coluna teria oito sinais negativos e oito sinais positivos. A Tabela 1 exemplifica um planejamento fatorial $2^{3.}$

Tabela 1: Exemplificação da distribuição dos níveis para construção da matriz de um planejamento fatorial 2^3.

Ensaio	*1*	*2*	*3*
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-

5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental (BARROS NETO *et al*., 2010).

A escolha do melhor delineamento depende do número de variáveis iniciais que se deseja analisar e, geralmente, realiza-se uma triagem para descartar as variáveis não significativas. No caso de processos com variáveis acima de quatro, o delineamento mais indicado é o fatorial fracionário, pois se trata de um planejamento bem econômico e pode ser usado para estudar dezenas de fatores de uma vez só (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Quando o objetivo principal é a otimização do sistema, a técnica mais conveniente é a metodologia de superfície de resposta (RSM – *Response Surface Methodology*). Esta técnica, apresentada por Box na década de 1950 (BARROS NETO *et al.*, 2010), é baseada em planejamentos fatoriais e aplicada na modelagem de vários processos industriais.

A modelagem para superfície de resposta é feita ajustando-se modelos simples, geralmente lineares e quadráticos.

No caso de sistemas com apenas 2 variáveis independentes, a melhor opção recomendada para a obtenção de um ponto ótimo é o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (RODRIGUES e IEMMA, 2005), denominado também por "planejamento em estrela" (BARROS NETO *et al.*, 2010).

O DCCR é um planejamento fatorial normal, mas com um giro de 45° em relação à orientação de partida (BARROS NETO *et al.*, 2010). A configuração dos experimentos pode ser visualizada na Figura 1.

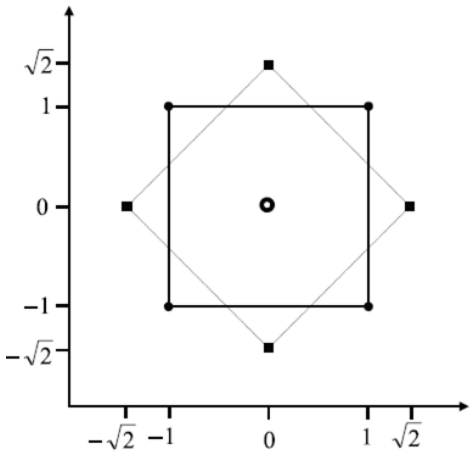


Figura 1: Representação do planejamento fatorial 2^2. O círculo aberto no centro representa o ponto central, o quadrado representa o planejamento fatorial normal, e o losango com quadrados sólidos nas arestas representa o fatorial em estrela. (PEREIRA-FILHO *et al.*, 2002).

Com este giro, os novos pontos, assim como os primeiros, estão a uma distância de $\sqrt{2}$ unidades codificadas do ponto central (BARROS NETO *et al.*, 2010). Neste planejamento estudam-se cinco níveis, isto é, cinco combinações de valores dos dois parâmetros avaliados. Os níveis estudados são: $-\sqrt{2}$ (ou -1,41); -1, 0, 1 e $\sqrt{2}$ (ou 1,41). A Tabela 2 mostra a disposição dos níveis na matriz do planejamento DCCR.

Tabela 2:Exemplificação da distribuição dos níveis para a construção da matriz do planejamento DCCR.

Ensaios	***1***	***2***
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1.41	0
6	1.41	0
7	0	-1.41
8	0	1.41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

As respostas obtidas com a realização dos ensaios permitem interpretar os efeitos dos dois fatores conjuntamente.

3.4. Análise de Variância

A Análise de Variância (ANOVA) permite a comparação das médias de tratamento (VIEIRA, 2006). É usada para verificar a qualidade de ajuste do modelo utilizado em planejamentos (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Para fazer a análise de variância de um modelo, indica-se fazer uma decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à média global (BARROS NETO *et al.*, 2010). Para expressar a comparação de desvios em termos quantitativos, eleva-se o desvio de uma resposta individual em relação à média das respostas obtidas ao quadrado, e faz-se um somatório sobre todos os pontos (BARROS NETO *et al.*, 2010). A soma dos quadrados de desvios costuma ser chamadas de Somas Quadráticas (SQ), e a SQ Total (em torno da média (SQ_T) é igual à SQ devida a Regressão (SQ_R) mais a Soma Quadrática do resíduo (SQ_r). Os resíduos são estimativas dos erros (VIEIRA, 2006).

A SQ_T mede a "*variação dos valores observados em torno da média geral*" (VIEIRA, 2006). SQ_R mede a variação devida aos tratamentos, e a SQ_r mede a variação aleatória (VIEIRA, 2006). Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Esse ajuste pode ser quantificado por meio da razão entre SQ_R e SQ_T mostrada na Equação 19.

$$R^2 = \frac{SQR}{SQr} \tag{19}$$

O coeficiente de determinação ou correlação (R^2) fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas. (RODRIGUES E IEMMA, 2005). O valor varia entre 0 e 1 e também pode ser interpretado como uma porcentagem ao ser multiplicado por 100. Quanto menor o resíduo, maior será R^2,

e toda a variação em torno da média será explicada pela regressão, o que indica que o modelo foi mais bem ajustado aos dados observados (BARROS NETO *et al.*, 2010).

Para verificar se a falta de ajuste do modelo é significativa, analisa-se a variabilidade verificada dentro de cada grupo que compõe a amostra. Essa variabilidade é denominada erro puro (EP) (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Os dados variam em torno da média geral dessas repetições. Se as médias de tratamentos fossem iguais, toda a variação seria aleatória indicando que os tratamentos não seriam uma causa de variação (VIEIRA, 2006). A unidade experimental ao tratamento é dada pela média das respostas possíveis mais uma quantidade de erros.

Para verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa, costuma-se avaliar as médias quadráticas. Quando não há relação entre as variáveis estudadas, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_r segue uma distribuição F: $MQ_R / MQ_r \approx F_{n,\, n-2,}$ onde *n* e *n-2* são os graus de liberdade relacionados a média quadrática da regressão e a média quadrática residual, respectivamente. Como a razão MQ_R / MQ_r só vale para o caso de não haver relação entre as variáveis, podemos testar esta hipótese usando o valor efetivamente calculado pela razão e compará-lo com o valor tabelado de $F_{n,\, n-2}$, no nível de confiança desejado. Se verificarmos que o valor calculado é maior que o tabelado, podemos descartar a hipótese de que a relação entre as variáveis seja nula. Quanto maior o valor, melhor. Caso contrário, teremos evidências estatísticas suficientes para acreditar que não há relação linear entre as variáveis (BARROS NETO *et al.*, 2010).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1. Materiais

4.1.1 Amostras

Neste trabalho foram estudados dois calcários brasileiros: um calcário denominado DP, procedente de Ipeúna/SP; e um calcário denominado ICB procedente de Caçapava do Sul/RS.

O calcário DP foi coletado diretamente da mina, preparado por integrantes do grupo do LETeF (Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de São Paulo), e estudado em trabalhos de mestrado (SAMANIEGO, 2003; SILVA, 2003; ÁVILA, 2005), doutorado (CRNKOVIC, 2003; ÁVILA, 2008) e outras publicações (ÁVILA *et al*., 2006; CRNKOVIC *et al*., 2004; CRNKOVIC *et al*., 2006; MORTARI *et al*., 2010, entre outras).

O calcário ICB foi cedido pela empresa MPX Energia S/A. A amostra recebida tinha aproximadamente 1 kg, na forma de pó, contendo partículas variando de 25 a 800 µm. Estudos de calcinação e sulfatação deste calcário foram feitos pela primeira vez no NETeF neste trabalho de mestrado.

Os calcários foram peneirados por um conjunto de peneiras vibratórias laboratoriais para compor a faixa granulométrica necessária para os testes. As granulometrias médias selecionadas foram: 97 µm, 168 µm, 274 µm, 385 µm, 460 µm, 545 µm, 650 µm e 775 µm.

Esta seleção foi feita com base no planejamento experimental descrito no item 4.2.4. As peneiras utilizadas para compor cada granulometria estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Relação das peneiras utilizadas para compor cada granulometria média estudada.

Granulometrias (µm)	***Peneiras utilizadas (abertura em µm)***
97	88 - 105
168	125 - 210
274	250 - 297
385	350 - 420
460	420 - 500
545	500 - 590
650	590 - 710
775	710 - 840

4.1.2 Gases

Os gases utilizados nos experimentos foram adquiridos da White Martins e armazenados em cilindros de gases especiais. Os gases utilizados foram:

Ar sintético contendo (20 ± 0,5) % de oxigênio (O_2) e (80 ± 0,5) % de nitrogênio (N_2).

Dióxido de Enxofre (SO_2) liquefeito sob alta pressão – 100 % (v/v).

Dióxido de Carbono (CO_2) liquefeito sob alta pressão – 100 % (v/v).

Hélio (He) comprimido sob alta pressão 100 % (v/v).

Nitrogênio (N_2) comprimido sob alta pressão 100 % (v/v).

4.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

Peneiras: Peneiras vibratórias laboratoriais da série TYLER da marca Solotest (Figura 2).

(a) **(b)**

Figura 2: (a) Conjunto com duas peneiras utilizadas. (b) Detalhe da descrição da peneira.

Balança termogravimétrica – Marca Shimadzu modelo TGA-51 (Figura 3).

Figura 3: Balança termogravimétrica.

Forno Tubular – Forno eletricamente aquecido, modelo Flyever FE50 RP – 3kW, marca MAITEC (Figura 4).

O acompanhamento da temperatura do forno para a calcinação é feito utilizando-se termopares do Tipo K, localizados em três diferentes pontos do forno. Na Figura 4b estão indicados os três termopares localizados internamente no forno: o termopar 1 é um termopar de controle utilizado na programação de temperatura do sistema e encontra-se na parede do

forno; o termopar 2 está localizado abaixo do suporte que irá conter a amostra (termopar inferior) e o termopar 3 está localizado acima do cadinho (termopar superior). A temperatura do teste considerada é aquela medida com o terceiro termopar, pois este se encontra em uma posição mais próxima da amostra e, portanto, mais realista para o processo. O acompanhamento da temperatura pelo termopar 3 é feito utilizando-se o programa Lab View, por meio de uma interface.

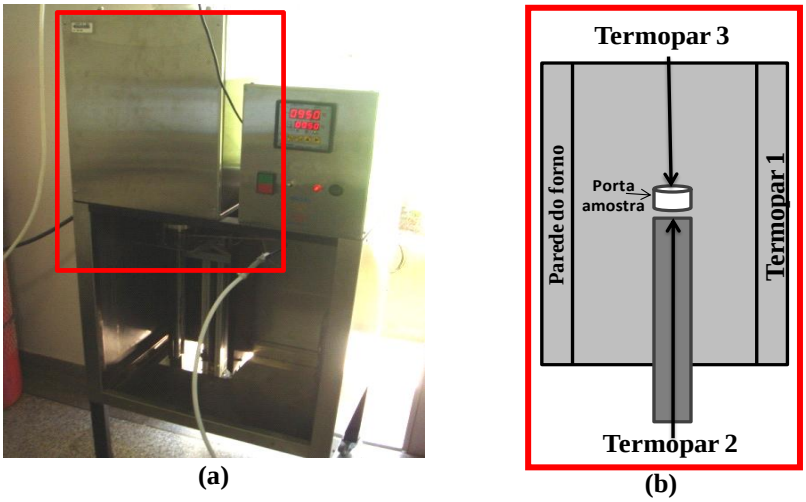


Figura 4: Forno tubular. (a) vista frontal do forno, (b) detalhes do sistema de termopares.

Porosímetro de Nitrogênio – ASAP2020 – Acelerated Surface Area ADN Porosimetry System – Micromeritics (Figura 5).

Figura 5: Porosímetro de nitrogênio.

Medidores e Controladores de fluxos - Medidor e controlador AALBORG modelo

G19617C, específico para SO_2 para vazões até 50 mL min^{-1} usado nos ensaios termogravimétricos (Figura 6a) e medidor controlador AALBORG modelo G19618C, específico para SO_2 para vazões de até 200 mL min^{-1} usado nos ensaios em forno tubular (Figura 6b). Embora estes equipamentos sejam específicos para SO_2, eles foram utilizados com ar sintético aplicando-se as devidas conversões, cujos cálculos foram feitos com base nas características dos gases, tais como densidade e coeficiente de calor específico – maiores detalhes estão descritos no manual do equipamento e no anexo 3 de CRNKOVIC, 2003.

(a) **(b)**

Figura 6: Medidor e controlador AALBORG. (a) vazão de 50 mL min^{-1}; (b) vazão de 200 mL min^{-1}.

Estufa para secagem - Estufa para esterilização e secagem da marca TECNAL modelo TE – 397/3 - Figura 7.

Figura 7: Estufa

4.2. Procedimento experimental

4.2.1 Ensaios preliminares – calcinação e sulfatação

Inicialmente, para familiarização com o equipamento e a técnica de análise térmica para o estudo da sulfatação, foram realizados vários testes preliminares com os calcários DP e calcário ICB na balança termogravimétrica.

Nestes ensaios, amostras de 10 ± 0,5 mg de calcário natural foram colocadas em suporte de alumina e introduzidas no forno da balança TG (Figura 8). O suporte escolhido foi o de alumina por ser resistente a altas temperaturas e não influenciar na reação.

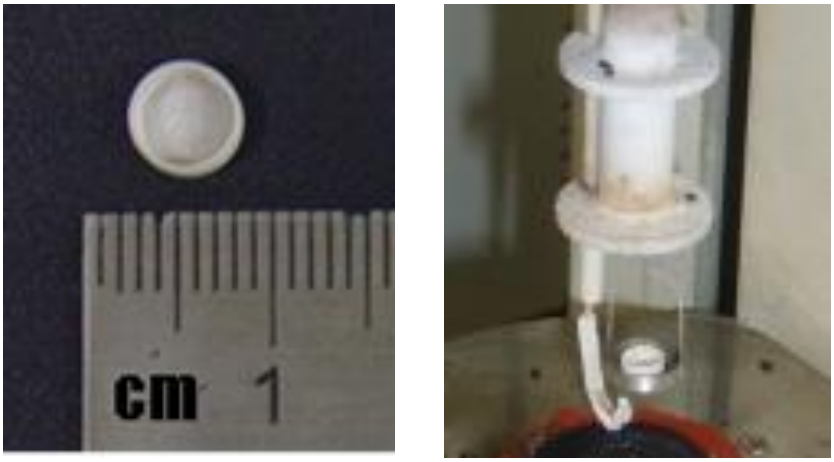


Figura 8: Suporte de alumina.

Em todos os experimentos, para fazer a programação e aquisição de dados, foi utilizado o software *TA-60WS Collection Monitor*. Antes de inserir a amostra, o equipamento foi tarado com o porta amostra. A programação foi ajustada para que o aquecimento ocorresse a uma taxa de 30 ^{o}C min $^{-1}$ até a temperatura desejada. Nesta etapa, aplicou-se uma isoterma por 30 min. O procedimento de operação da balança termogravimétrica está descrito passo a passo em ÁVILA (2005).

O gás de arraste utilizado foi o ar sintético e sua vazão foi ajustada para 80 mL min^{-1}. Inicialmente realizou-se a calcinação da amostra em atmosfera dinâmica de ar sintético entre a

temperatura ambiente até a temperatura desejada do teste de sulfatação. Após a calcinação e 5 min de estabilização na temperatura desejada, o gás SO_2 foi injetado no forno da balança com vazão de 20 mL min^{-1}sob condição isotérmica, resultando na sulfatação. Nestas condições, a pressão parcial do gás SO_2 dentro do forno da balança foi de 20 %, conferindo uma condição denominada "diferencial". Esta condição é aplicada de modo a considerar apenas os efeitos intrínsecos do processo, eliminando as limitações difusivas externas.

Durante estes testes, foi possível identificar diversas condições consideradas inadequadas para obtenção dos resultados, tais como vazamentos do sistema de alimentação do gás SO_2 e/ou obstrução no sistema de liberação dos gases usados durante as análises dentro do forno da balança termogravimétrica. Uma vez identificadas estas situações, procurou-se sanar estes problemas para se obterem resultados coerentes e confiáveis.

4.2.2 Determinação da Conversão

A partir das curvas TG obtidas nos ensaios de sulfatação, é possível calcular a conversão (X) do calcário frente ao SO_2 de acordo com a Equação 18, descrita no item 3.2 de fundamentos teóricos. A Figura 9 mostra as curvas TG e DTG (derivada da curva TG) obtidas diretamente do software, com indicação dos patamares (1,2 e 3) utilizados para o cálculo da conversão. Nesta figura também é apresentada a curva relacionada com a programação de temperatura.

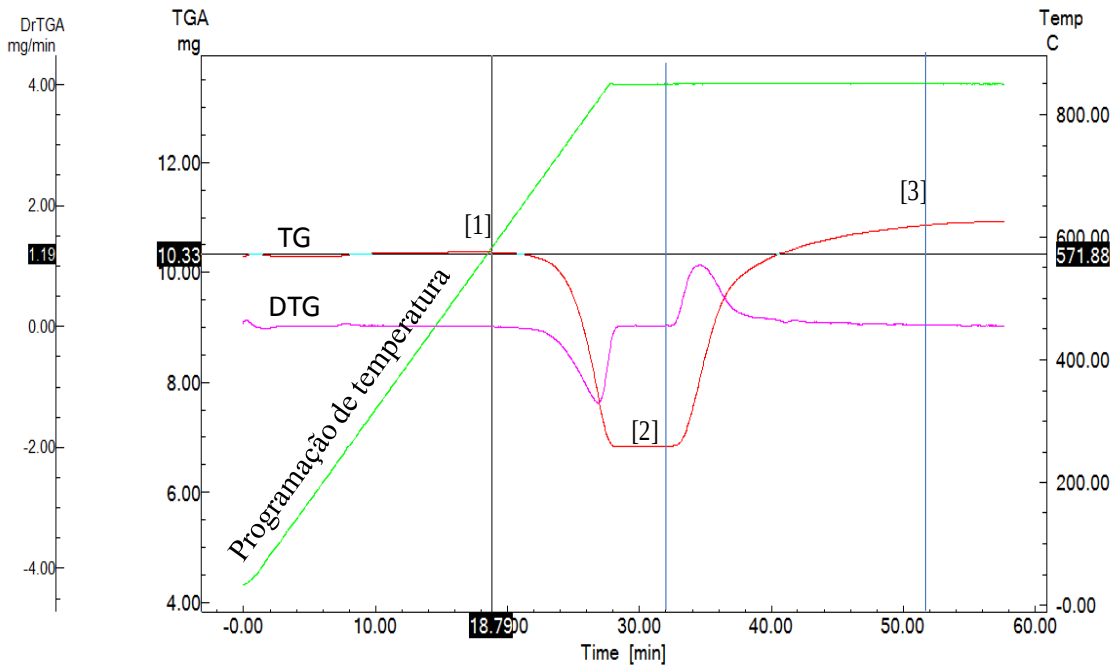


Figura 9: Curvas TG, DTG com os patamares (1,2 e 3) utilizados para o cálculo da conversão e curva da programação de temperatura.

Como apresentado na Figura 9, o patamar [1] corresponde à massa inicial M_A, o patamar [2] corresponde à massa do calcário calcinado M_C e [3], à massa após a sulfatação M_F. O valor de M_F é lido exatamente 20 min após a adição de SO_2 para todos os ensaios. Com esses valores obtidos na curva e os outros parâmetros mostrados na Tabela 4, é possível calcular X.

Tabela 4: Parâmetros para o cálculo da conversão.

Calcários	*Parâmetros*					
	W_{SO2}	$1/2W_{O2}$	W_{Ca}	W_{Mg}	Y_{Ca}	Y_{Mg}
DP	64,06	16	40,08	24,31	17,07	0,1173
ICB	64,06	16	40,08	24,31	0,3477	0,0222

4.2.3 Caracterização dos calcários

Determinação de Ca e Mg dos calcários

A composição de Ca e Mg de cada calcário foi determinada por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES). Para fins comparativos e também para a classificação dos

calcários (determinação CaO e MgO), foram feitos testes termogravimétricos.

PETTIJOHN (1957) classifica os calcários em função do teor de MgO presente após a calcinação. O autor propõe a seguinte classificação: calcítico (0 a 1,1 %); magnesiano (1,1 a 2,1 %); e dolomítico (2,1 a 10,8 %).

De acordo com MALAVOLTA (1981), a classificação é arbitrária e, para fins didáticos, o autor propõe a seguinte classificação em relação à quantidade de MgO presente: calcítico (1 a 5 %), magnesiano (6 a 12 %) e dolomítico (13 a 20 %). Neste trabalho utiliza-se a classificação de MALAVOLTA (1981).

Para o calcário dolomítico, a composição de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) foi previamente determinada por termogravimetria por CRNKOVIC, 2003 e ÁVILA, 2008, e comprovada pela técnica de espectrometria de emissão atômica (ICP-AES).

Para determinação destes teores para o calcário ICB, foi realizado o mesmo procedimento em balança termogravimétrica descrito por CRNKOVIC, 2003. Utilizou-se massa de 6,0 ± 0,5 mg do calcário em suporte de alumina. A amostra foi submetida a um aquecimento de 10 ^{o}C min $^{-1}$ até 1000 ^{o}C. A atmosfera para a realização deste experimento foi ajustada em 80mL min $^{-1}$ de Ar sintético e 20 mL min^{-1} de CO_2. Nestas condições aumenta-se a pressão parcial do CO_2 fazendo com que a decomposição do calcário ocorra em duas etapas, sendo que a primeira corresponde à formação do MgO e a segunda à formação CaO, como representado nas Equações 20 e 21.

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2 \quad (20)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (21)$$

Os teores de Ca e Mg foram determinados com base nos cálculos estequiométricos apresentados no Apêndice A.

As porcentagens de Ca e Mg do calcário ICB também foram obtidas por ICP-AES, cujas as análises foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química de São Paulo, da Universidade de São Paulo.

4.2.4 Planejamento Experimental

Para obter uma superfície de resposta para os calcários, foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 estrela com adição de pontos centrais com a realização de 11 ensaios (2^2, mais 4 pontos axiais para testar o modelo de 2ª ordem e 3 ensaios repetidos na condição do ponto central - PC) (LOPES *et al*., 2007). O primeiro planejamento foi feito empregando-se 3 repetições no ponto central somente para o calcário DP. Em testes posteriores, realizou-se planejamentos com 5 repetições no ponto central para ambos os calcários.

As variáveis empregadas neste trabalho foram: temperatura da reação de sulfatação e a granulometria das partículas de calcários (material sorvente).

Como descrito no item 3.3, a distribuição dos níveis no DCCR para ambas as variáveis deveriam ser: -1,41 (- $\sqrt{2}$); -1; 0; 1 e 1,41 ($\sqrt{2}$). No entanto, estes níveis foram aplicados somente para a temperatura e não para a granulometria.

Para a temperatura considerou-se como ponto central (0) o valor de 850 ^{o}C. Os níveis (+1) e (-1) foram empregados os valores de 900 ^{o}C e 800 ^{o}C, respectivamente. Para os pontos axiais +1,41 e -1,41, empregaram-se os valores de 920 ^{o}C e 780 ^{o}C, respectivamente.

Para a granulometria considerou-se como ponto central (0) o valor de 545 µm e para os

níveis alto (+1) e baixo (- 0,81) foram empregadas os valores de 650 e 460 µm. Para os pontos axiais (-1,52 e 2,2), foram empregadas as granulometrias de 385 e 775 µm.

Como descrito acima, os níveis alto e baixo para temperatura foram +1 e -1, porém para granulometria estes níveis foram +1 e -0,81. Quanto aos pontos axiais para temperatura, os níveis estudados foram +1,41 e – 1,41 e para granulometria, -1,52 e 2,2. O motivo desta diferença foi devido à disponibilidade das peneiras para compor a faixa granulométrica necessária para a obtenção do passo correspondente entre o ponto central, o nível baixo e níveis axiais. Isto é, o nível 0 para granulometria foi 545 µm, o nível +1 foi 650 µm, correspondendo a um passo de 105 µm, então o nível -1 deveria ser 440 µm. No entanto, a granulometria média mais próxima obtida foi 460 µm, resultando em um passo de 85 µm, correspondendo ao nível -0,81. Essa mudança do passo de granulometria garante a distância correta entre os níveis estudados.

A Tabela 5 apresenta os valores das variáveis que foram estudadas bem como os respectivos níveis do planejamento com 5 repetições no ponto central para o DP e ICB.

Tabela 5: Níveis e valores das variáveis estudadas do planejamento com 5 repetições no ponto central.

Fator		***DP e ICB***	
		Temperatura (^{o}C)/nível	**Granulometria (µm)/nível**
Ponto Central		850/0	545/0
Nível alto		900/+1	650/+1
Nível baixo		800/-1	460/-0,81
Pontos axiais	**Nível alto**	920/+1,41	775/+2,20
	Nível baixo	780/-1,41	385/-1,52

Uma vez determinados os valores de temperatura e granulometria, o primeiro planejamento com 5 repetições no PC para o calcário DP e ICB foi executado da forma como mostra a Tabela 6.

Tabela 6: Matriz para o delineamento 2^2 completo com 5 repetições no ponto central para os calcários DP e ICB.

	DP e ICB	
Experimentos	***Temperatura***	***Granulometria***
1	-1	-0,81
2	1	-0,81
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,52
8	0	2,20
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Após realizar os experimentos do planejamento com 5 repetições no ponto central para ambos os calcários, foi necessário realizar um segundo planejamento somente para o calcário ICB. Este segundo planejamento foi feito de acordo com a tendência de máxima conversão indicada pela superfície de resposta obtida no primeiro planejamento. Os valores e níveis para o segundo planejamento estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores codificados (níveis) e originais das variáveis estudadas no segundo planejamento com o calcário ICB.

Fator		**ICB**	
		Temperatura (^oC)/nível	**Granulometria (µm)/nível**
Ponto Central		815/0	274/0
Nível alto		865/+1	385/+1
Nível baixo		765/-1	168/-0,96
Pontos axiais	**Nível alto**	885/+1,41	460/+1,68
	Nível baixo	745/-1,41	97/-1,59

Como mostrado na Tabela 7, para o segundo planejamento para o calcário ICB, os níveis altos, baixos e axiais para a temperatura obedecem aos níveis propostos pelo DCCR, isto é -1,41, -1, 0, +1, +1,41. Porém para granulometria estes níveis foram diferentes em

função da disponibilidade das peneiras resultando nos níveis -1,59, -0,96, 0, +1, 1,68.

Os 13 experimentos do segundo planejamento para o calcário ICB foram feitos como mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Matriz para o segundo delineamento 2^2 completo com 5 repetições no ponto central para o calcário ICB.

Experimentos	*Temperatura*	*Granulometria*
1	-1	-0,96
2	1	-0,96
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,59
8	0	1,68
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Nestas condições foi possível ajustar às respostas experimentais a um modelo de segunda ordem e, a partir da análise de variância dos resultados obtidos, foram construídas as superfícies de respostas e curvas de contorno para os calcários estudados. Foi adotado o modelo quadrático, cuja expressão geral para duas variáveis é:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2 x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \qquad (22)$$

Sendo x_1 *e* x_2 variáveis codificadas e b_0, b_1, b_2 e b_{12} parâmetros do modelo de regressão, que foram estimados através do método dos mínimos quadrados, não importando quantas sejam as observações ou quantos parâmetros sejam necessários para caracterizar o modelo, desde que as matrizes *X* e *Y* sejam ampliadas de forma adequada.

Os coeficientes foram calculados resolvendo-se uma única equação matricial:

$$b = (X^tX)^{-1} X^tY \quad (23)$$

O cálculo da equação matricial está descrito em detalhes no Apêndice B.

Avaliação do ajuste do modelo

Para avaliar quanto os resultados do planejamento se adéquam ao modelo quadrático, foi feito o estudo de comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores reais (obtidos experimentalmente) e o estudo da Análise de Variância (ANOVA).

4.2.5 Porosimetria

Para estudar a estrutura porosa dos calcários calcinados, pode-se empregar a técnica da porosimetria de nitrogênio. Porém, para estes experimentos há uma necessidade de amostra em torno de 1000 mg. Para se obter esta quantidade de calcário calcinado nas diferentes temperaturas estabelecidas, utilizou-se um forno tubular (apresentado na Figura 4) aplicando-se as mesmas condições utilizadas na balança termogravimétrica.

Metodologia utilizada no preparo de amostras em Forno Tubular

Da mesma forma que na balança termogravimétrica, há necessidade de se utilizar um gás de arraste sobre a superfície da amostra durante a calcinação. O gás utilizado nos experimentos foi ar sintético, e para o controle da vazão utilizou-se o medidor/controlador de fluxo AALBORG G19618C, descrito no item 4.1.3 (equipamentos).

Nesta etapa, os valores de temperatura e granulometria utilizados nos experimentos foram realizados de acordo com a Tabela 6, desenvolvida no planejamento experimental, utilizado também nos ensaios termogravimétricos.

Na calcinação, as amostras foram submetidas a uma razão de aquecimento de 30 ^{o}C

min^{-1} em atmosfera contendo 100 % de ar sintético (vazão de 80 mL min^{-1}) desde 500 ± 50 ^{o}C até a temperatura de estudo (estabelecida no planejamento), permanecendo na condição isotérmica por 25 min.

Optou-se em iniciar a calcinação da amostra em temperaturas entre 500-550 ^{o}C, de modo a agilizar o tempo de preparação, pois o forno tubular leva aproximadamente 20 h para retornar à temperatura ambiente.

A metodologia para o preparo das amostras em forno tubular foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa do LETeF e está descrita no trabalho de ÁVILA *et al*. (2009).

Otimização do tempo de isoterma no forno tubular

Para determinar o menor tempo possível sem prejuízos na qualidade da calcinação em determinada temperatura, foram realizados 4 testes com diferentes tempos de duração das isotermas: 60 min, 50 min, 40 min e 30 min.

Nestes testes empregou-se o calcário DP com granulometria de 545 µm. A temperatura de isoterma foi de 850 ^{o}C por ser a temperatura do ponto central do planejamento.

Para verificar se as amostras haviam sido calcinadas completamente, foram realizados testes na balança TG. As amostras, após serem calcinadas no forno, foram submetidas a um aquecimento de 30 ^{o}C min $^{-1}$ até 850 ^{o}C em atmosfera de Ar sintético (80 mL min^{-1}). Nesta temperatura aplicou-se uma isoterma de 30 min.

Esta mesma verificação foi realizada para o calcário ICB.

Estudo da estrutura morfológica dos calcários calcinados e naturais

Após serem devidamente calcinadas no forno tubular, as amostras foram levadas ao porosímetro de nitrogênio.

Antes de submeter estas amostras à análise de porosimetria - tanto os calcários calcinados quanto os naturais – houve a necessidade de submetê-las a uma preparação constando de duas etapas:

1. Secagem em estufa por 12 h, pois logo após a calcinação no forno tubular, as amostras ficaram armazenadas por cerca de 30 dias antes de serem analisadas no porosímetro.

2. Retirada dos gases adsorvidos no interior das partículas – procedimento denominado por degaseificação ou DEGAS.

Condições da Estufa: As amostras permaneceram na estufa por, no mínimo, 12 horas a temperatura de 150 ^{o}C. Nesta temperatura é possível retirar toda umidade da amostra sem que ocorram reações de calcinação, já que esta tem início em 650 ^{o}C.

Condições de DEGAS: Nesta etapa constam duas fases denominadas por fase de evacuação e fase de aquecimento. A amostra foi aquecida a uma taxa de 10 ^{o}C min^{-1} até 150 ^{o}C; iniciou-se a evacuação (vácuo restrito) a uma taxa de 10 mmHg s^{-1} até 1 mmHg; mudou-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10 µmHg, ficando nestas condições por 30 min; o aquecimento iniciou-se numa taxa de 10 ^{o}C min^{-1} até 350 ^{o}C durante 8 horas.

A massa de amostra utilizada para os testes de porosimetria foi de 0,600 ± 0,010 g de calcário calcinado e 1,000 ± 0,010 g de calcário natural.

Condições na análise: Iniciou-se a evacuação da amostra (vácuo restrito) a uma taxa de 5 mmHg s^{-1} até 5 mmHg; mudou-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10 µmHg, permanecendo nestas condições por 6 min. Foi aplicada uma programação para 37 pontos de pressão relativa p/p_o - razão entre pressão aplicada (P) e pressão de vapor de saturação do adsorvido (P_o), neste caso o N_2 - sendo 24 pontos na adsorção e 13 pontos na dessorção.

O procedimento de operação, retirada de dados e limpeza do porosímetro está descrito detalhadamente no Apêndice C.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para complementar a caracterização dos calcários, foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Optou-se em utilizar as partículas de calcário com granulometria da condição do ponto central para ambos os calcário, ou seja, 545 µm para o DP e 274 µm para o ICB.

Após selecionar a granulometria de estudo, foram determinadas as temperaturas de calcinação dos calcários. Para o DP foram selecionadas as amostras calcinadas a 850°C (condição do ponto central), 920 ^{o}C (temperatura do ponto axial superior) e o calcário na forma natural. Para o ICB, foram selecionadas as amostras calcinadas a 815°C (condição do ponto central), 745 ^{o}C (temperatura do ponto axial inferior) e na forma natural. Como a quantidade de amostra utilizada em MEV é muito pequena, ou seja, 5 ou 6 partículas, a calcinação de cada amostra foi feita em balança termogravimétrica, nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético (vazão 100mL min^{-1}), massa de amostra 10 mg ± 0,5 e taxa de aquecimento de 30 ^{o}C min^{-1}, partindo da temperatura ambiente até a temperatura desejada de calcinação.

Logo após o preparo das amostras na balança TG, as partículas de calcário foram fixadas nos stabs e levadas ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para serem analisadas.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1. Resultados

5.1.1 Ensaios Preliminares

Quando um calcário, constituído basicamente de carbonato duplo de cálcio e magnésio ($CaMg(CO_3)_2$) é submetido a um aquecimento sob atmosfera de ar em balança termogravimétrica, observa-se perda de massa devido à liberação de CO_2, reação denominada calcinação, representada na Equação 1 e apresentada novamente a seguir:

$$CaMg(CO_3)_{2\,(s)} \rightarrow CaO_{\,(s)} + MgO_{\,(s)} + 2CO_{2\,(g)} \qquad (1)$$

A Figura 10 mostra este resultado onde a indicação [1] está relacionada com a perda de gás carbônico que se inicia a uma temperatura de aproximadamente 650 ^{o}C sob as condições de 30°C min^{-1} em balança termogravimétrica e se completa a aproximadamente 850°C. A indicação [2] está relacionada com os produtos sólidos dessa reação, que são o óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). A indicação [3] mostra um ganho de massa devido à adição de SO_2 no forno da balança TG. Nesta etapa ocorre a reação entre os óxidos e o gás SO_2 injetado, denominada por sulfatação (Equação 2), representada novamente a seguir.

$$CaO_{\,(s)} + MgO_{(s)} + 2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow CaSO_{4(s)} + MgSO_{4(s)} \qquad (2)$$

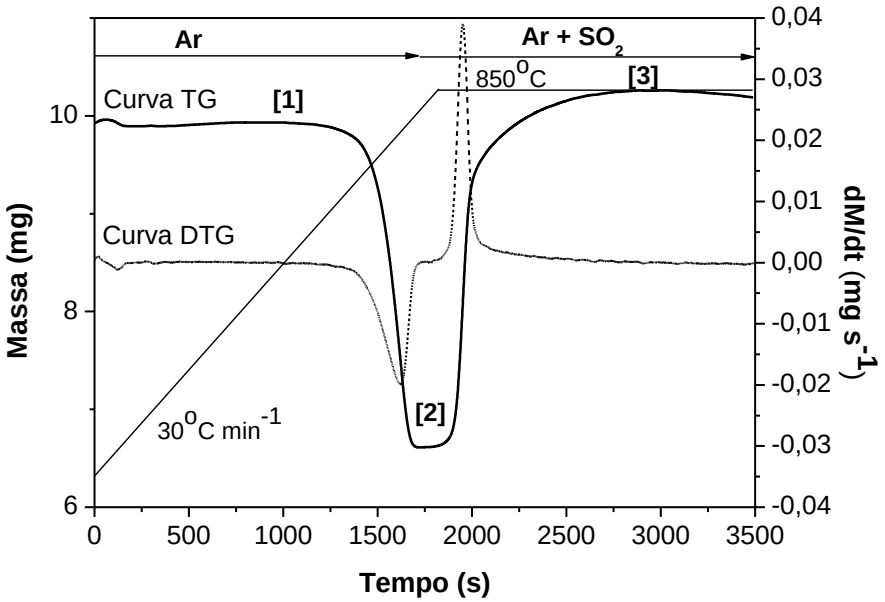


Figura 10: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da curva termogravimétrica (DTG) da calcinação seguida de sulfatação de um calcário dolomítico a 850 °C.

Quanto às condições da balança TG, em alguns testes notou-se que o formato da curva relacionada ao ganho de massa na etapa da sulfatação não estava adequado quando comparado com outros testes feitos previamente. A Figura 11 mostra duas curvas TG nas etapas de calcinação e sulfatação para a mesma condição de teste, ou seja, utilizou-se o calcário dolomítico com granulometria de 545 µm, temperatura de 850 °C para a condição isotérmica e atmosfera contendo 20 % de SO_2 e 80 % de ar sintético.

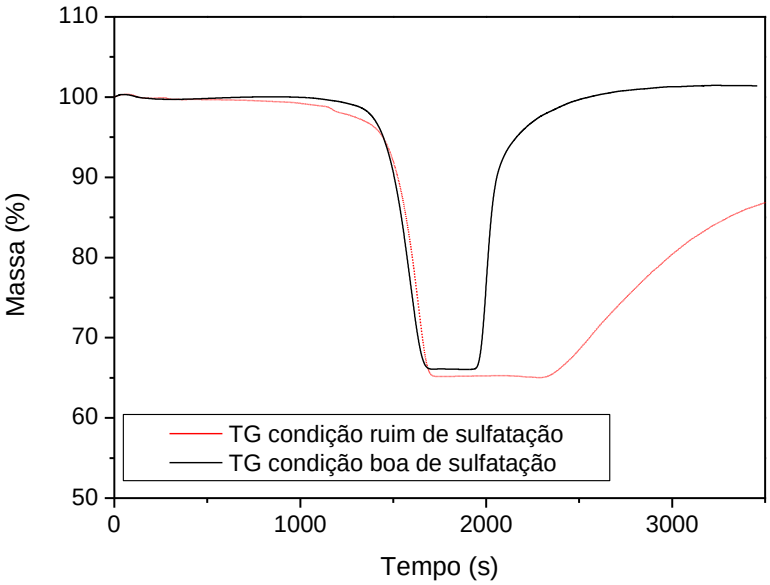


Figura 11: Curvas TG para o calcário dolomítico com granulometria de 545 µm e 850°C de temperatura de sulfatação. (___) resultado bom (___) resultado ruim.

Nota-se na Figura 11 que há uma diferença no perfil da curva TG na região de ganho de massa. A curva TG em vermelho apresenta uma ascendência menos íngreme, ou seja, o processo da sulfatação ocorre lentamente, influenciando em uma diminuição da conversão na sulfatação. A ocorrência deste evento se deve à deficiência do fluxo do gás reagente sobre a amostra devido a vazamentos antes de atingir o centro do forno da balança, indicando condições inadequadas do sistema de vedação do equipamento.

Nos testes em que este perfil foi observado, houve a necessidade de verificação do equipamento e, portanto, algumas providências foram tomadas, tais como: troca do “oring” de vedação do forno da balança e desobstrução da parte inferior do forno.

Uma vez detectados estes problemas e tomadas as devidas providências para saná-los, os dados que são obtidos passam a ser mais confiáveis.

Outro fenômeno interessante observado nos experimentos foi a ocorrência da decrepitação. Embora este fenômeno já tenha sido descrito e identificado pelo grupo de pesquisa do NETeF, vale ressaltar neste trabalho que este fenômeno foi observado somente para o calcário ICB.

A Figura 12 mostra uma curva TG de um experimento com o calcário ICB com granulometria de 650µm em que ocorreu a decrepitação na etapa da calcinação (em torno de 750 segundos), indicado com um círculo na Figura 12.

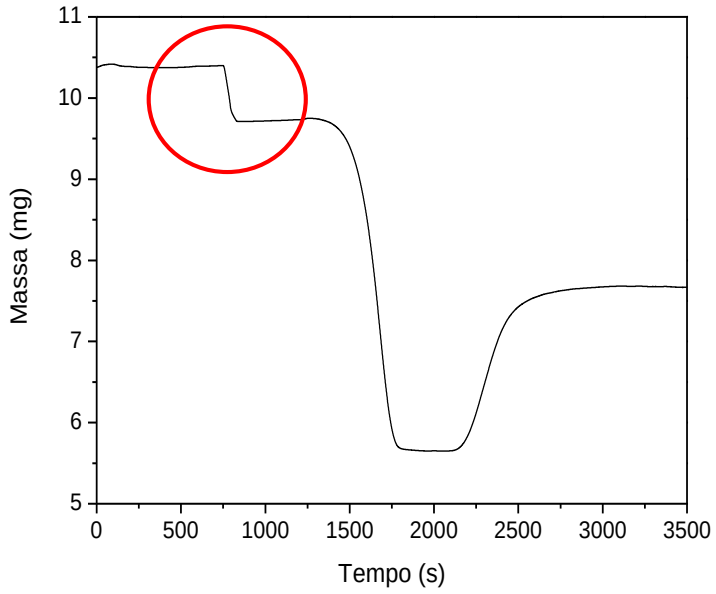


Figura 12: Curva TG com evento de decrepitação.

Este é um fenômeno termomecânico resultado da ejeção de partículas de calcário para fora do suporte de amostra devido à mini-explosões dentro das partículas (CRNKOVIC *et al*., 2004).

Como descrito por CRNKOVIC *et al*. (2004): "*A decrepitação está relacionada com a pressão provocada pela liberação da água dentro do retículo cristalino, quando o calcário é mais compactado, a força que este efeito exerce nas paredes é maior, a ponto de provocar a ejeção das partículas para fora do suporte. Partículas maiores, por apresentarem massas maiores não apresentam decrepitação porque as miniexplosões não são potentes o suficiente para romperem sua estrutura e vencer sua inércia*".

É importante observar que a ocorrência deste fenômeno não interfere nos resultados finais de conversão quanto à sulfatação, pois a massa inicial utilizada nos cálculos é aquela lida imediatamente antes do início do processo de calcinação, como mostrado na Figura 9-patamar [1]. Contudo, este fenômeno evidencia que calcários diferentes possuem comportamentos diferentes, sendo, portanto um forte indicativo de que a estrutura física está relacionada com esta diversidade, justificando assim a importância do estudo da estrutura

porosa e área superficial disponível para a reação de sulfatação.

5.1.2 Determinação da conversão

Os valores de conversão foram obtidos para cada um dos experimentos realizados de acordo com o planejamento experimental descrito no item 5.1.4. As tabelas com os valores de M_A, M_C e M_F de todos os experimentos realizados para ambos os calcários são apresentadas no Apêndice D.

5.1.3 Caracterização dos calcários

Determinação de Ca e Mg dos calcários

Na Tabela 9 são apresentadas as porcentagens de Ca e Mg presentes no calcário DP e ICB, obtidas por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES).

Tabela 9: Composição de Ca e Mg (%massa/massa) do calcário DP e ICB.

% massa/massa	DP*	ICB
Ca	17,07	34,77
Mg	11,73	2,22

**Análise feita por ÁVILA et al. (2006).*

Na Figura 13 é possível visualizar estas duas etapas de decomposição do calcário DP ($CaMg(CO_3)_2$), e por meio de cálculos em porcentagem de perda de massa, determinam-se os teores de CaO e MgO, que possibilita a classificação dos calcários.

Nota-se que nas condições experimentais aplicadas, obtiveram-se aproximadamente 18 % de MgO. Seguindo-se a classificação de MALAVOLTA (1981), nestas condições de ensaios, este calcário é classificado por dolomítico (13 a 20 % de MgO). Esta denominação foi seguida no trabalho de CRNKOVIC (2003).

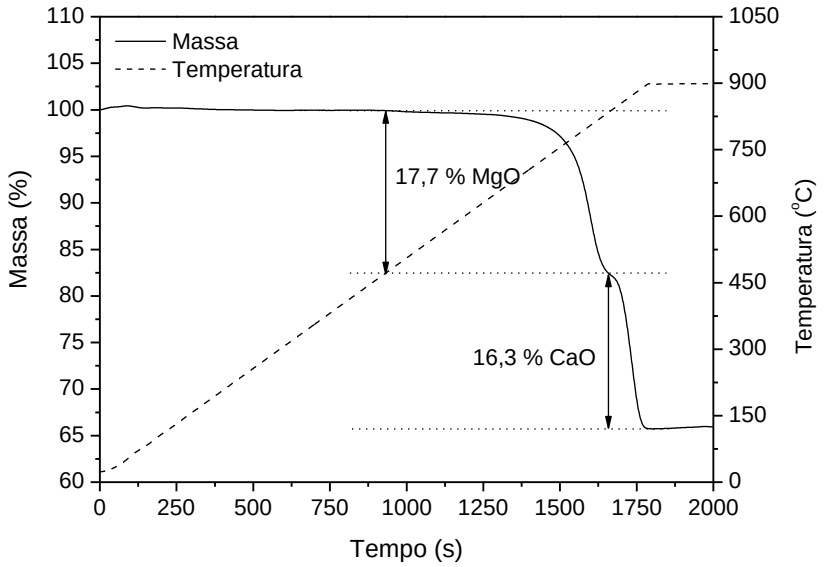


Figura 13: Calcinação do calcário DP em atmosfera de ar sintético contendo 15% de CO_2; razão de aquecimento de 30 °C min^{-1} (temperatura ambiente-900 °C). (ÁVILA, 2008).

A Figura 14 apresenta a calcinação em atmosfera de 15 % de CO_2 para o calcário ICB. Para este calcário obteve-se a concentração de aproximadamente 4 % de MgO. Pela classificação de MALAVOLTA (1981), este calcário é classificado como calcítico (1 a 5 %).

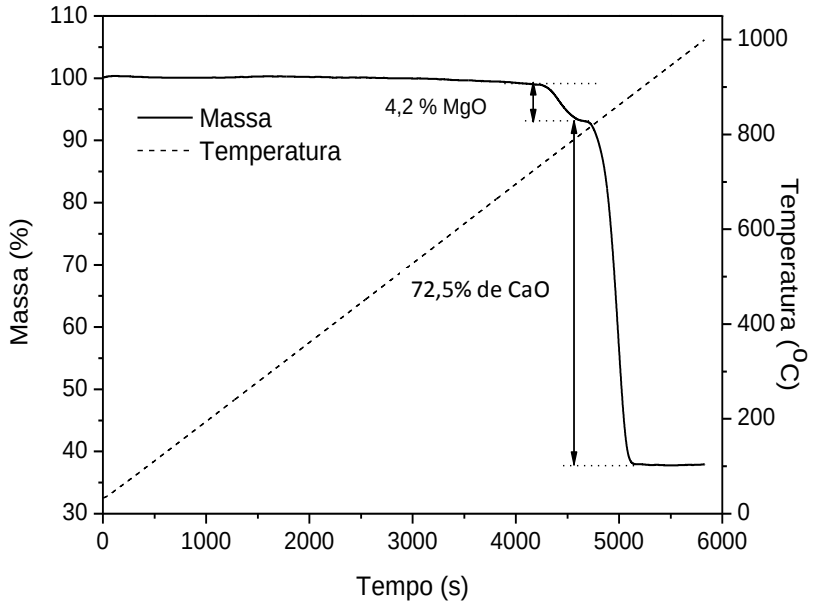


Figura 14: Calcinação do calcário ICB em atmosfera de ar sintético contendo 15% de CO_2; razão de aquecimento de 30 °C min^{-1} (temperatura ambiente-1000 °C).

5.1.4 Planejamento Experimental

O resultado que se obtém dos experimentos termogravimétricos relacionados à sulfatação, é a conversão (X), como descrito no item 4.2.2. A Tabela 10 apresenta os

resultados das conversões para o calcário DP no planejamento experimental com 3 repetições no ponto central.

Tabela 10: Planejamento para o estudo da sulfatação do calcário DP com 3 repetições no ponto central.

Experimentos	*Temperatura*	*Granulometria*	*X(%)*
1	-1	-0,81	45,31
2	1	-0,81	43,70
3	-1	1	45,92
4	1	1	48,92
5	-1,41	0	45,59
6	1,41	0	46,93
7	0	-1,52	47,27
8	0	2,20	49,16
9	0	0	54,16
10	0	0	54,51
11	0	0	49,89

No desenvolvimento do planejamento com 3 repetições no ponto central, foi obtida uma superfície de resposta como mostrada na Figura 15.

O procedimento para obtenção da superfície de resposta está descrito detalhadamente no Apêndice B. As planilhas completas, com a multiplicação dos níveis com os coeficientes, utilizadas para obtenção da superfície de resposta de cada planejamento de ambos calcários são apresentadas no Apêndice E.

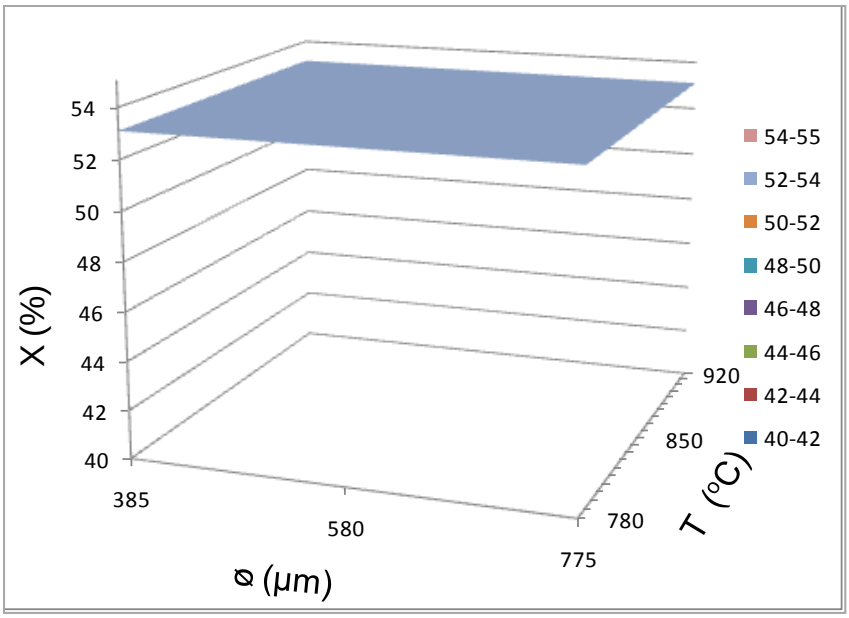


Figura 15: Superfície de resposta com 3 repetições no ponto central para o calcário DP.

Nota-se na Figura 15 que a superfície não apresenta um ponto de máximo. Este resultado está relacionado à dispersão dos resultados em relação à média, dado pelo desvio padrão, ou seja, média =46,86 e desvio padrão = 4,51.

Este valor de desvio padrão é considerado alto, porém está relacionado com as características destes testes, tanto em relação à heterogeneidade das amostras quanto da técnica utilizada. Esta análise estatística específica para os testes de sulfatação de calcários em balança TG já foi previamente desenvolvida por ÁVILA (2008) e ÁVILA *et al*. (2006). Nestes estudos, os autores normalizam o desvio padrão em função da média aritmética das medidas definindo um coeficiente de variação (CV) e estabelecendo-se um critério de aceitação dos ensaios com valores de CV < 25 %.

Avaliando-se a média das conversões obtidas para três repetições no ponto central e calculando-se o CV obtém-se o valor de 9,3 %.

Mesmo que o valor de CV esteja dentro do critério de aceitação, a superfície de resposta obtida (Figura 15) não é satisfatória, pois não apresenta um valor de máximo. Optou-se por complementar o planejamento realizando 5 repetições no ponto central.

O resultado do segundo planejamento para o calcário DP está apresentado na Tabela 11.

Tabela 11: Planejamento para o estudo da sulfatação do calcário DP com 5 repetições no ponto central.

Experimentos	*Temperatura*	*Granulometria*	*X(%)*
1	-1	-0,81	45,31
2	1	-0,81	43,70
3	-1	1	45,92
4	1	1	48,92
5	-1,41	0	45,59
6	1,41	0	46,93
7	0	-1,52	47,27
8	0	2,20	49,16
9	0	0	54,16
10	0	0	54,51
11	0	0	49,89
12	0	0	49,69
13	0	0	54,16

Com as condições estudadas, foi possível ajustar às respostas experimentais a um modelo de segunda ordem. Foi adotado o modelo quadrático, cuja expressão geral para duas variáveis está descrita na Equação 22. Para o calcário DP ao ajustá-lo no modelo quadrático obteve-se a Equação 24:

$$\hat{y} = 52{,}028 + 1{,}60x_1 + 1{,}55\,x_2 - 4{,}58x_1^2 - 1{,}46x_2^2 + 1{,}46x_1x_2 \qquad (24)$$

A superfície de resposta obtida para o calcário DP é apresentada na Figura 16.

Calculando-se o coeficiente de variação para as cinco repetições no ponto central, obteve-se o valor de 5,2 % e a superfície de resposta passou a apresentar um ponto de máximo, indicando assim que a escolha de 5 repetições no ponto central foi importante para este tipo de experimento.

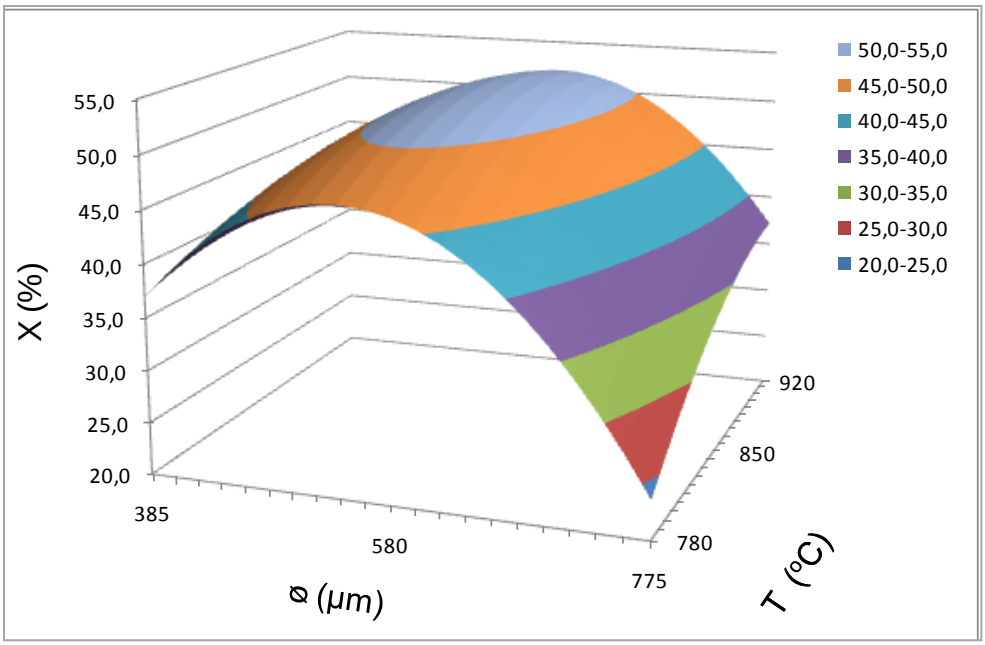


Figura 16: Superfície de resposta obtida para a conversão do processo de sulfatação da dolomita em função da temperatura do processo e da granulometria do calcário.

O menor valor de conversão foi obtido para temperatura de 900 °C. Este resultado está em concordância com outros previamente descritos por CRNKOVIC *et al*. (2006). Há uma indicação de que a diminuição da conversão ocorre à medida que a temperatura aumenta, pois há o efeito de sinterização das partículas do calcário, isto é, as partículas tendem a se colapsarem, perdendo área superficial disponível para reação. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por DOGU (1981). Segundo o autor, acima de 950 ^{o}C há uma diminuição na taxa de conversão com o aumento da temperatura, devido ao rápido bloqueio dos poros.

Por outro lado, menores conversões também são obtidas para temperaturas menores (abaixo de 800 ^{o}C), neste caso devido à limitação cinética da reação de sulfatação.

As 5 repetições no ponto central possibilitou a realização da análise de variância. A Tabela 12 apresenta a ANOVA para o calcário DP.

Tabela 12: Análise de Variância (ANOVA) para o calcário DP.

Fonte de variação	*Soma Quadrática*	*N^o de grau de liberdade*	*Média Quadrática*
Regressão	181,96	5	36,39
Resíduo	49,30	7	7,04
Total	231,27	12	
Falta de ajuste	23,45	3	7,81
Erro Puro	25,85	4	6,46
% de variação explicada (R^2)	79		

É evidente que o modelo quadrático não apresenta falta de ajuste no nível de 95 % de confiança. Este resultado é comprovado pela razão $F_{calculado}/F_{tabelado} = 0,09$. O modelo explica 79 % de variação em torno da média e tem. $MQ_R/MQ_r = 5,17$, que é 1,3 vezes o valor de $F_{5,7}$, o que significa que a regressão é significativa.

Observa-se que com a superfície de resposta obtida com 5 repetições no ponto central (Figura 16), é possível prever os valores de conversão em qualquer condição de trabalho, mesmo que o experimento não tenha sido realizado.

Foi desenvolvido também o mesmo planejamento com 5 repetições para o calcário ICB. Os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Planejamento para o estudo da sulfatação do calcário ICB com 5 repetições no ponto central.

Experimentos	*Temperatura*	*Granulometria*	*X(%)*
1	-1	-0,81	38,73
2	1	-0,81	32,74
3	-1	1	32,81
4	1	1	28.50
5	-1,41	0	36,3
6	1,41	0	29,20
7	0	-1,52	40,26
8	0	2,20	34,52
9	0	0	40,3
10	0	0	36,11
11	0	0	38,13
12	0	0	39,07
13	0	0	35,20

Para o primeiro planejamento do calcário ICB, ao ajustá-lo no modelo quadrático obteve-se a Equação 25 e a superfície de resposta está representada na Figura 17.

$$\hat{y} = 37{,}3 - 2{,}51x_1 - 1{,}91\,x_2 - 2{,}86x_1^2 + 0{,}17x_2^2 + 0{,}55x_1x_2 \qquad (25)$$

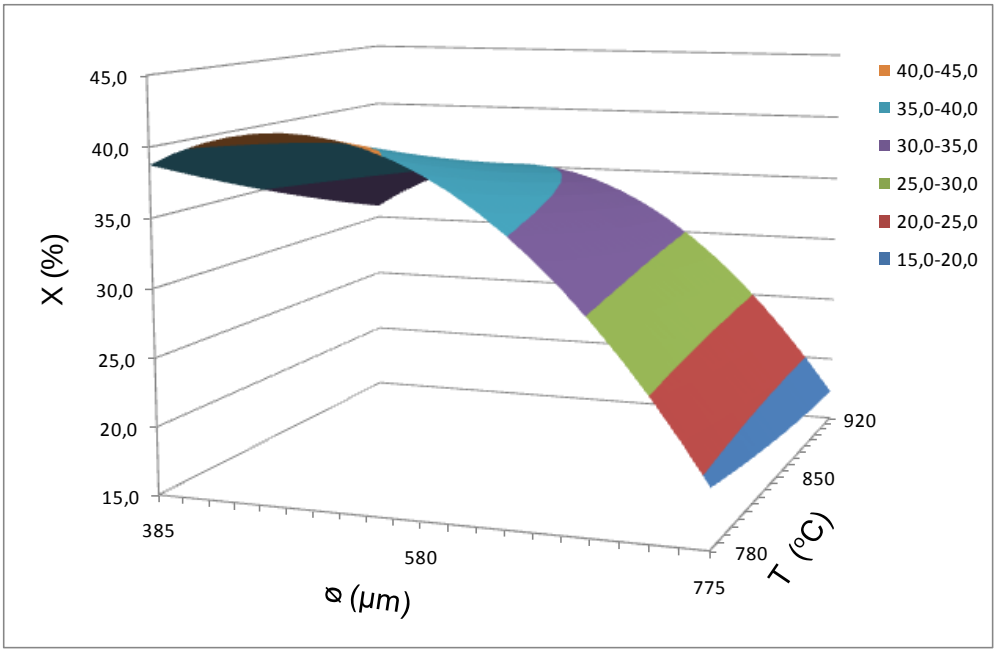


Figura 17: Superfície de resposta obtida para a conversão do processo de sulfatação do ICB em função da temperatura do processo e da granulometria do calcário.

Calculando-se o coeficiente de variação dos experimentos realizados para o ICB obteve-se o valor de 5,8 %. Este resultado está próximo daquele obtido para o calcário DP na condição de 5 repetições no ponto central, indicando assim que valores de CV ao redor de 5 % são satisfatórios à medida que se obtêm uma região de máximo na superfície de resposta.

De acordo com a Tabela 13 e a superfície apresentada na Figura 17, observa-se que há uma tendência de máxima conversão na região próxima a 385 µm e na faixa de temperatura entre 780 a 850 ^{o}C. Contudo, o valor ótimo de conversão previsto pelo modelo corresponde à granulometria de 280 µm. Indicando a possibilidade de uma melhor resposta em faixas granulométricas menores.

Esta condição encontra-se fora da faixa granulométrica estudada, indicando a

necessidade de outro planejamento experimental com o deslocamento das variáveis seguindo na direção do ponto de máximo previsto pelo modelo.

A partir desta avaliação executou-se um segundo planejamento para o calcário ICB. Os novos níveis estudados estão apresentados na Tabela 7, e os resultados de conversão para cada experimento estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Segundo planejamento para o estudo da sulfatação do calcário ICB com 5 repetições no ponto central.

Experimentos	*Temperatura*	*Granulometria*	*X(%)*
1	-1	-0,96	29,60
2	1	-0,96	37,50
3	-1	1	33,50
4	1	1	36,90
5	-1,41	0	29,10
6	1,41	0	32,20
7	0	-1,59	28,20
8	0	1,68	27,50
9	0	0	35,20
10	0	0	35,20
11	0	0	39,20
12	0	0	36,30
13	0	0	38,00

Ao ajustar os coeficientes no modelo quadrático obteve-se a Equação 26:

$$\hat{y} = 37{,}04 + 1{,}97x_1 + 0{,}45\,x_2 - 2{,}11x_1^2 - 2{,}87x_2^2 - 1{,}30x_1x_2 \qquad (26)$$

A superfície de resposta para o segundo planejamento para o calcário ICB é mostrada na Figura 18.

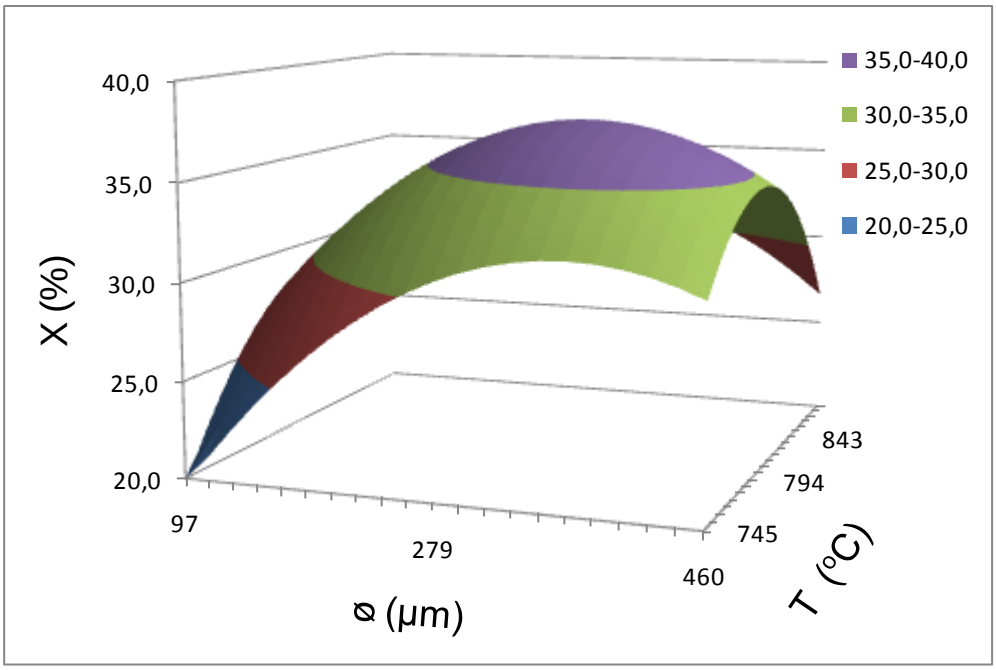


Figura 18: Superfície de resposta obtida pelo segundo planejamento para o calcário ICB.

Calculando-se o CV para as cinco repetições no ponto central dos experimentos realizados para o segundo planejamento do calcário ICB, obteve-se o valor de 5,2 %.

A superfície mostrada na Figura 18 apresenta uma região de máxima conversão (39,2%) obtida na condição do ponto central – 274 µm e 815 ^{o}C. As menores conversões foram obtidas na condição de menor granulometria (97 µm). No entanto, na literatura, há trabalhos que descrevem que em reações gás-sólido partículas menores apresentam maiores conversões devido à menor importância da limitação difusiva dos gases no interior das partículas (YAN *et al*., 2010).

Um dos fatores que pode ter influenciado nas baixas conversões para partículas pequenas, está relacionado com a distribuição das partículas no suporte de alumina usado durante os testes, isto é, à medida que as partículas são menores e garantindo que a massa de amostra seja em torno de 10 mg, há a formação de várias camadas de calcário no suporte, o que possivelmente acarreta em barreiras tanto para a liberação de CO_2 no processo da calcinação quanto para a incorporação do SO_2 na sulfatação. Ressalta-se que este é um

fenômeno relacionado à limitação da técnica termogravimétrica.

A Tabela 15 mostra a Análise de Variância (ANOVA) obtida pelo segundo planejamento experimental para o calcário ICB.

Tabela 15: Análise de Variância (ANOVA) do segundo planejamento para o calcário ICB.

Fonte de variação	*Soma Quadrática*	*Nº de grau de liberdade*	*Média Quadrática*
Regressão	139,71	5	27,94
Resíduo	53,91	7	7,70
Total	193,62	12	
Falta de ajuste	41,35	3	13,78
Erro Puro	12,56	4	3,142
% de variação explicada (R^2)	72		

O modelo quadrático não apresenta falta de ajuste no nível de 95% de confiança. Este resultado é comprovado pela razão $F_{calculado}/F_{tabelado}$ = 0,03. O modelo explica 72% de variação em torno da média. Por outro lado, a razão MQ_R/MQ_r = 0,91, o que significa, estatisticamente, que não há relação linear entre regressão e resíduo.

Esses resultados indicam que a conversão para o calcário ICB não aumenta linearmente com o aumento da temperatura e granulometria, ou seja, as maiores conversões para esse calcário calcítico foram obtidas em granulometrias menores (385 e 274), diferentemente do DP, cujas maiores conversões foram obtidas com granulometrias maiores (545 µm).

Verificação do modelo matemático da superfície de resposta

A fim de verificar as condições de temperatura e granulometria para se obterem as maiores conversões geradas pelo modelo, calculou-se a derivada das curvas de respostas, cujos picos correspondem a condição de máxima conversão.

Para o calcário ICB, foi encontrada a conversão máxima de 37,5 % nas condições de 815 ^{o}C (correspondente ao nível 0,01) e 333 µm (correspondente ao nível 0,47). Para o

calcário DP foi encontrada a conversão máxima de 52,7 %, nas condições de 883 ^{o}C (correspondente ao nível 0,67) e 574,6 µm (correspondente ao nível 0,28). Para comprovação destes valores, foram realizados experimentos nestas condições indicadas pela superfície para os dois calcários. No entanto, para o calcário DP a granulometria utilizada foi 545 µm e do ICB 323 µm, devido à indisponibilidade de peneiras para alcançar uma granulometria média mais próxima àquela indicada pela derivada da superfície.

Foram realizadas análises termogravimétricas em triplicata, a fim de se obter uma conversão média para cada calcário. A Figura 19 mostra os três experimentos termogravimétricos realizados para o calcário DP.

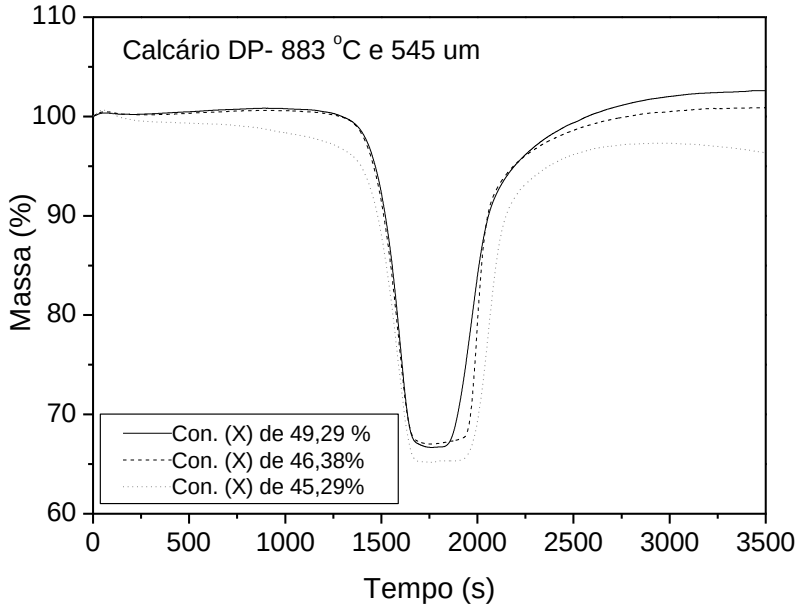


Figura 19: Triplicata dos experimentos para o calcário DP nas condições de 883 ^{o}C e 545 µm.

Nota-se na Figura 19 que mesmo aplicando-se as mesmas condições de temperatura e granulometria, os valores de ganho de massa são diferentes, o que é uma evidência da necessidade de se realizarem pelo menos três experimentos e então considerar o valor médio destas determinações. Para o calcário DP o valor de conversão obtido foi de 48,17 % ± 2,06%. Mesmo que este valor não seja exatamente aquele indicado pelo modelo, pode-se dizer que o modelo indica condições favoráveis de granulometria e temperatura de reatividade

do calcário.

Para o calcário ICB também foram realizados experimentos em triplicata com as condições obtidas no cálculo da derivada da superfície de resposta. A Figura 20 mostra os três experimentos realizados nas condições de 815 ^{o}C e 323 µm para o calcário ICB. Observa-se a ocorrência de decrepitação. Este fenômeno não ocorre para o calcário DP nas condições obtidas no cálculo da derivada da superfície de resposta.

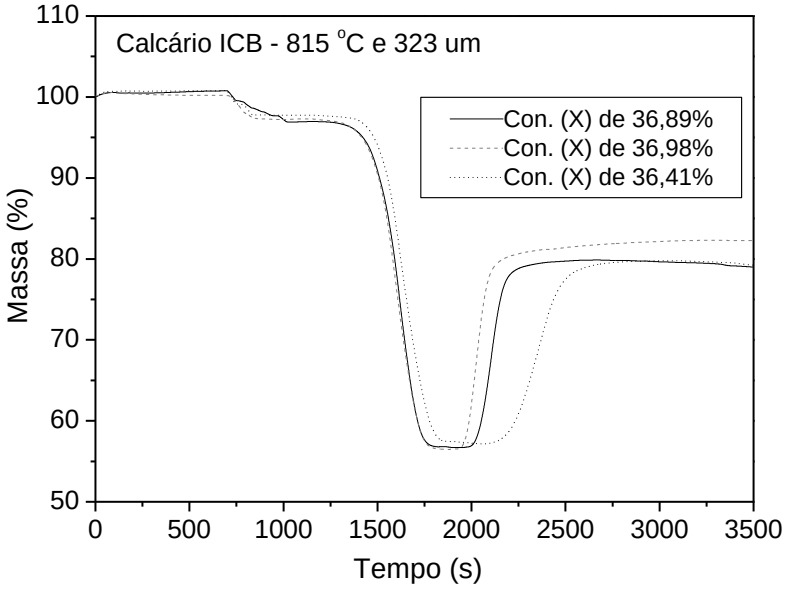


Figura 20: Triplicata dos experimentos para o calcário DP nas condições de 815 ^{o}C e 323 µm.

A média dos valores de conversão obtidos para o calcário ICB foi de 36,8 % ± 0,3 %. Este valor é próximo ao previsto pelo cálculo da derivada da curva da superfície de resposta.

Comparando as curvas de ganho de massa na etapa de sulfatação de ambos calcários, na condição do ponto central de cada um, nota-se que, de modo geral, o calcário dolomítico mostrou-se mais reativo que o calcário ICB. Esse resultado pode ser evidenciado na Figura 21, onde mostra o ganho de massa em % dos dois calcários na determinada condição experimental (850 ^{o}C e 545 µm para o DP e 815 ^{o}C e 274 µm para o ICB). Nestas condições, a sulfatação do calcário dolomítico apresenta um ganho de massa de aproximadamente 10 % superior quando comparado ao calcário ICB. Para elaboração deste gráfico a massa do

calcário calcinada foi tomada como 100 %. Embora esta seja uma comparação para uma condição em particular, observou-se que para todas as demais condições o calcário dolomítico apresentou-se mais reativo do que o calcário ICB.

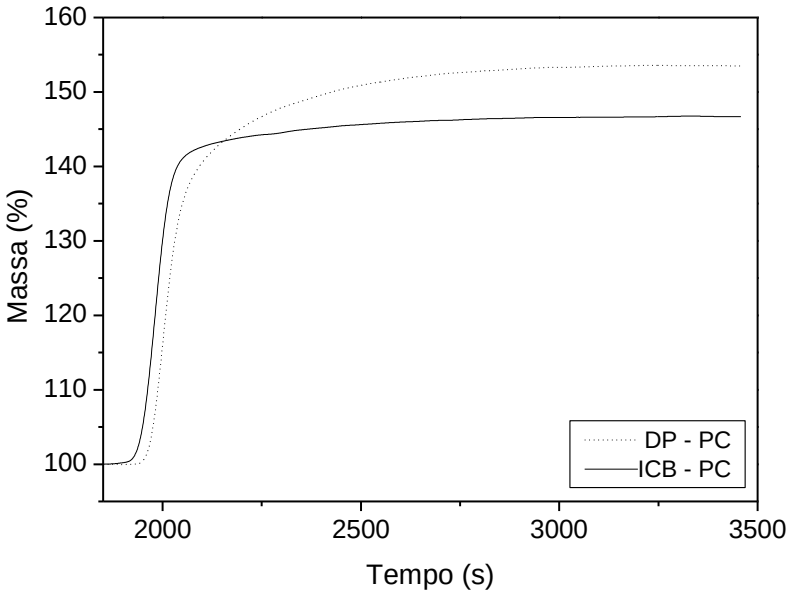


Figura 21: Ganho de massa na etapa de sulfatação dos calcários DP e ICB na condição do ponto central.

Os resultados de ganho de massa na etapa de sulfatação e a diferença de melhor granulometria para cada calcário é um indicativo de que a estrutura química e física dos calcários, e o mecanismo que envolve a reação de dessulfurização, são diferentes. A porosimetria é uma ferramenta que pode auxiliar no entendimento desta diferença.

Os materiais analisados na porosimetria foram preparados seguindo as condições do planejamento experimental. Para o calcário DP utilizou-se as condições do planejamento, de acordo com a Tabela 6. Para o calcário ICB, utilizou-se o planejamento da Tabela 8. A escolha por essas condições foi pelo fato de que a superfície de resposta apresentada neste planejamento (Figura 18) forneceu um ponto de máximo.

5.1.5 Porosimetria e Microscopia

Otimização do tempo de isoterma em forno tubular

Após a calcinação em forno tubular do calcário dolomítico nos diferentes tempos estabelecidos, uma alíquota de cada amostra foi avaliada na balança termogravimétrica e a Figura 22 mostra as curvas TG. O que se esperava deste teste é que, uma vez que a amostra foi previamente calcinada em forno tubular, ao ser aquecida na balança termogravimétrica, a perda de massa referente à liberação de CO_2 deveria ser nula, ou seja, nenhum evento deveria ser observado em temperaturas acima de 550 ^{o}C, o que comprovaria que o calcário foi completamente calcinado no forno.

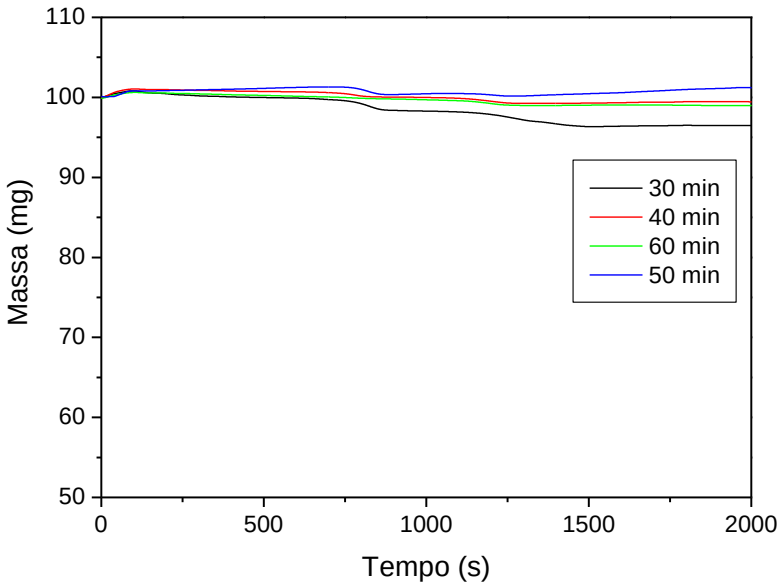


Figura 22: Curvas TG das amostras previamente calcinadas no forno tubular.

Nota-se na Figura 22 que aparentemente a amostra que permaneceu 30 min na condição isotérmica foi a que apresentou maior perda de massa, evidenciada entre os tempos de 750 a 1500 segundos. Esta condição não é considerada adequada, pois este tempo mostra-se insuficiente para a calcinação completa da amostra no forno e, portanto, causando prejuízos em estudos posteriores de porosimetria.

Cada uma das curvas foi avaliada separadamente, como exemplo de uma delas, a

Figura 23 mostra detalhes da curva para a condição de 30 min de isoterma. Ressalta-se que para esta avaliação detalhada diminuiu-se a escala do eixo y, observando-se claramente dois eventos de perda de massa.

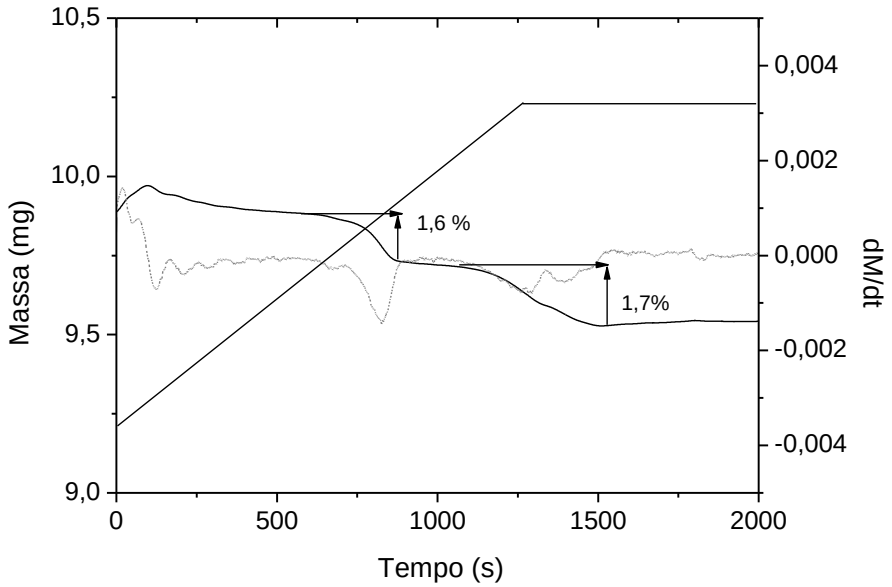


Figura 23: Curvas TG e DTG da amostra previamente calcinada no forno tubular por 30 min.

O primeiro evento observado na Figura 23, com o pico na curva DTG em torno de 750 segundos e correspondente à temperatura de 367,3 °C, é característico da desidroxilação, ou seja, a perda de água da molécula de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), como mostrado na Equação 27.

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O \qquad (27)$$

A formação do $Ca(OH)_2$ se deve à hidratação do CaO quando exposto às condições ambientes. Assim, todas as amostras que foram previamente calcinadas e expostas às condições ambientes, apresentam esta substância em sua composição.

O segundo evento apresentado na Figura 23 refere-se à calcinação, mostrando, então, a deficiência do processo de calcinação dentro do forno tubular.

Notou-se que para o tempo de 30 minutos a etapa referente à calcinação apresentou a

maior perda de massa (1,6 %), o que é um indicativo de que este tempo não é suficiente para a completa calcinação da amostra. Porém, para os tempos entre 40 e 50 minutos, houve perda de massa em torno de 0,7 % e para o tempo de 60 minutos a perda foi em 0,4 %.

Assim, conhecendo-se as condições da calcinação no forno tubular e com a necessidade de se preparar as amostras da melhor forma possível para então serem levadas ao porosímetro, optou-se em calcinar as amostras em um tempo de 40 minutos.

Para o calcário ICB foi realizado um experimento na condição de 40 min de isoterma e verificou-se que este tempo também foi eficiente para sua completa calcinação.

Estudo da estrutura morfológica dos calcários calcinados e naturais

Após a realização do planejamento experimental e definição dos melhores parâmetros para cada material, foi estudada a porosidade de cada calcário. As análises de porosidade foram realizadas com as amostras preparadas de acordo com a tabela do planejamento tanto para o calcário DP quanto para o ICB. Em todos os ensaios foram obtidos dados de área superficial específica (S_p) calculada pela equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller), diâmetro médio de poros (D_P) na etapa de adsorção/dessorção ($D_{P.Ads}$/ $D_{P.Ds)}$ e volume médio de poros (V_P) na etapa de adsorção/dessorção ($V_{P.Ads}$/$V_{P.Ds}$). O volume total de poros e tamanho médio de poros fornecidos pelo equipamento foi calculado utilizando-se o algoritmo do método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

Na Tabela 16 são apresentados valores de parâmetros de estrutura porosa referente aos processos de adsorção e dessorção do calcário DP. De acordo com ALLEN (1997), devem-se considerar os valores de dessorção da pressão relativa, pois correspondem a uma condição termodinamicamente mais estável.

Tabela 16: Parâmetros da estrutura porosa* obtidos pela adsorção de nitrogênio do calcário DP para cada ensaio do planejamento experimental.

Experimento	S_P (m^2/g) - *BET*	$V_{P.Ads}$ (cm^3/g) - *BJH*	$V_{P.ds}$ (cm^3/g) - *BJH*	$D_{P.ads}$ (Å) - *BJH*	$D_{P.ds}$ (Å) - *BJH*
1	17,2	0,142	0,141	283,2	201,8
2	24,7	0,095	0,094	120,3	96,9
3	23,0	0,161	0,161	231,2	174,9
4	29,8	0,143	0,143	149,3	121,8
5	17,5	0,142	0,142	272,8	196,2
6	24,9	0,095	0,095	117,3	95,0
7	28,7	0,170	0,170	190,2	151,6
8	27,1	0,205	0,205	241,6	187,4
9	27,6	0,168	0,168	193,0	152,3
10	35,3	0,207	0,207	184,0	150,5
11	33,2	0,187	0,187	176,9	142,8
Natural	2,9	0,019	0,019	258,3	159,6

**Sp a área superficial dos poros; Vp_{ads} o volume dos poros na adsorção; Vp_{ds} o volume dos poros na dessorção; Dp_{ads} o diâmetro dos poros na adsorção e Dp_{ds} o diâmetro dos poros na dessorção.*

Nota-se que para o DP, após a calcinação nas condições do ponto central (545 µm e 850 ^oC) houve aumento de aproximadamente 11 vezes na área superficial BET.

Comparando-se o aumento na área BET, observa-se que para a maior temperatura de calcinação, 920 ^oC, houve aumento de aproximadamente 9 vezes em relação ao calcário natural, para a temperatura do ponto central, 11 vezes, e para temperatura menor, 780 ^oC, houve um aumento de aproximadamente 6 vezes. As variações nos valores de área superficial BET estão de acordo com os valores encontrados por HARTMAN e SVOBODA (1985).

Essas porcentagens mostram que, para o parâmetro área superficial BET para o calcário DP, a temperatura mais eficiente de calcinação é 850 ^oC. Esta temperatura é ótima para processos de combustão.

Quanto às mudanças no volume de poros ($V_{P.\ ds}$), houve aumento de 10 vezes após a calcinação nas condições do ponto central, 5 vezes para a amostra calcinada a 920 ^{o}C e, aproximadamente, 7 vezes para a condição de calcinação à 780 ^{o}C, quando comparado ao calcário DP na forma natural. Observa-se que o volume dos poros obtido na calcinação nas condições do ponto central é aproximadamente 2 vezes maior ao obtido no material calcinado a 920 ^{o}C.

Em relação ao diâmetro de poros, após a calcinação não houve grande variação no tamanho de poros. A maior mudança foi observada no experimento 9, em que o diâmetro diminuiu de 160 Å (do calcário natural) para 95 Å (calcinado a 920 ^{o}C). A Figura 24 apresenta a distribuição do diâmetro de poros de todos os experimentos realizados para o calcário DP.

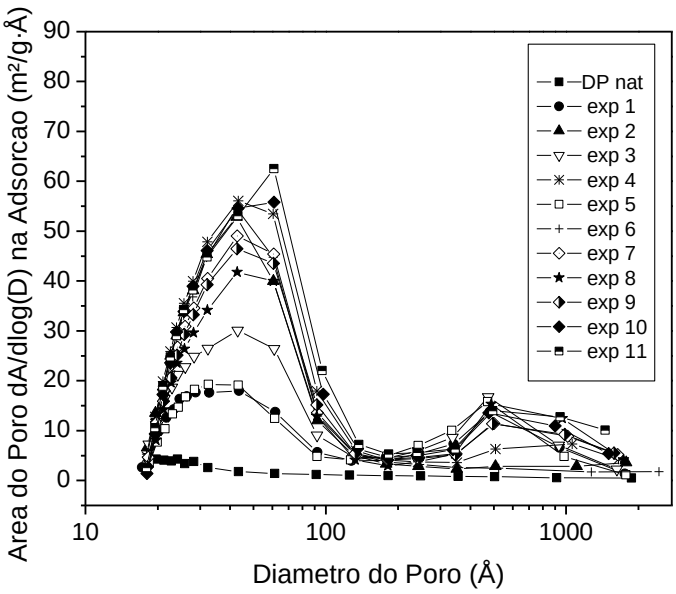


Figura 24: Distribuição do diâmetro de poros de todos os experimentos para o calcário DP.

Observa-se na Figura 24 que a maioria das amostras de calcário calcinado apresentou uma distribuição de poros bimodal. As regiões se encontram uma entre 20 e 110 Å, e a outra entre 110 e 2000 Å. Nota-se que para os calcários calcinados há maior quantidade de poros com diâmetro entre 20 e 110 Å.

Em relação à temperatura, a variação de diâmetro de poros foi avaliada entre os ensaios com mesma granulometria (545 µm) e temperaturas diferentes: de pontos axiais (920 e 780 ^{o}C) e ponto central (850 ^{o}C) (experimentos, 5, 6, 9, 10 e 11). A Figura 25 apresenta a distribuição de diâmetro de poros destes experimentos.

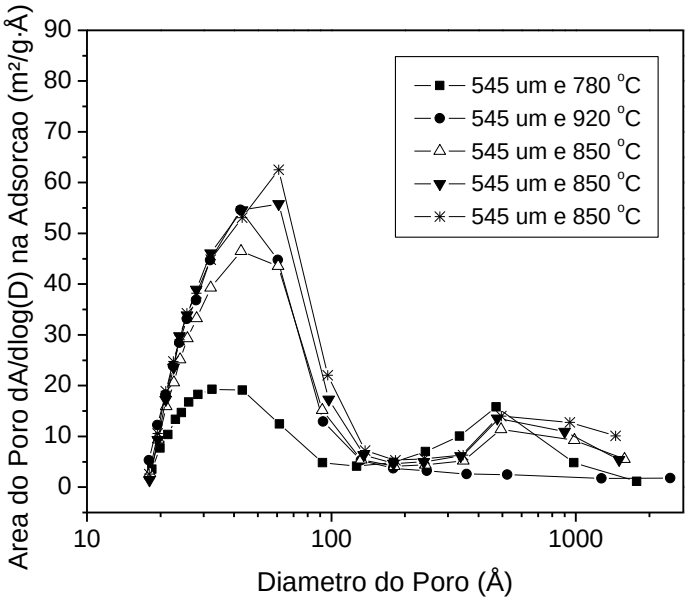


Figura 25: Distribuição do diâmetro de poros de experimentos com a mesma granulometria e variação da temperatura.

Os experimentos repetidos na condição do ponto central apresentaram resultados próximos com maior distribuição de poros na faixa de 20 a 110 Å. Observa-se na Figura 25 que o experimento 5, calcinado a 780 ^{o}C apresenta distribuição de poros igual na duas regiões de tamanho de poros, e área de poro relativamente baixa (20 m^2/g) comparada aos experimentos do ponto central (60 m^2/g), este resultado é uma indicação de que nesta temperatura a calcinação de calcários é incompleta.

Em relação à granulometria, a variação de distribuição do diâmetro de poros foi avaliada entre os ensaios com mesma temperatura (850 ^{o}C) e granulometria diferentes: de pontos axiais (775 e 385 µm) e ponto central (545 µm). A Figura 26 apresenta as curvas referentes aos experimentos 7, 8, 9, 10 e 11.

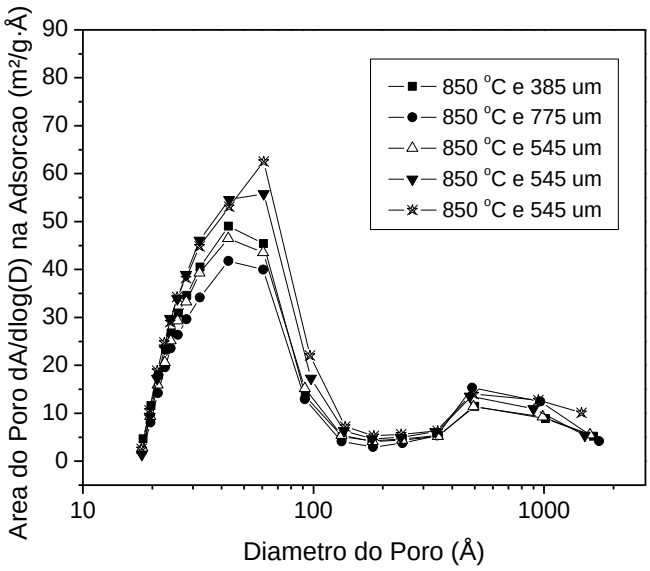
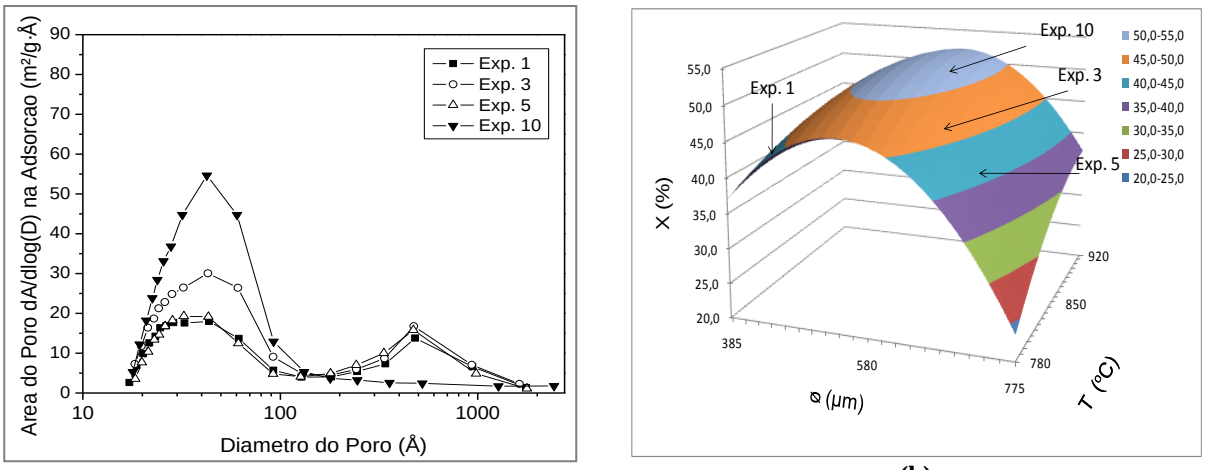


Figura 26: Distribuição do diâmetro de poros de experimentos com a mesma temperatura e variação da granulometria.

Nota-se que variando apenas a granulometria há mais poros na região de 20 a 110 Å, assim como na maioria dos outros resultados. No entanto, comparando as diferenças de distribuição de diâmetro e área de poro, não se observa diferenças significativas entre estes experimentos, indicando novamente que, para calcário DP, a granulometria na faixa estudada não tem tanta influência quanto a temperatura.

Comparando alguns resultados de porosimetria com os resultados do planejamento experimental, observa-se que o experimento 10 apresenta a maior conversão, maior área superficial BET e maior volume de poros (Tabela 17).

Os experimentos 1, 3 e 5 apresentam o grau de conversão e distribuição de poros na região de 20 a 110 abaixo do experimento 10. Esta comparação é melhor visualizada nas Figuras 27a e 27b. Estabelecendo-se uma relação entre conversão e distribuição do tamanho de poros, observa-se que os experimentos que apresentam maiores conversões (9, 10 e 11) apresentam também, maior distribuição de poros na região de 20 a 110 Å, indicando que a quantidade de poros menores pode ser um fator importante na reatividade do calcário.



(a) **(b)**

Figura 27: Comparação entre a superfície de resposta obtida pelo planejamento experimental com a distribuição do diâmetro de poros para alguns experimentos do calcário DP.

O calcário calcinado a 920 ^{o}C (experimento 6 da Tabela 11) , apresentou poros menores (95,08 Å), menor área superficial BET e menor volume de poros que as demais amostras. Esses resultados sugerem a possibilidade da ocorrência de sinterização das partículas de calcário em temperaturas mais elevadas, confirmando assim, a diminuição de reatividade do calcário como já descrito e comentado no item 5.1.4. O efeito causa diminuição da disponibilidade de reagente sólido das partículas e elas tendem a se colapsarem, diminuindo área superficial disponível para reação.

A Figura 28 mostra imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da estrutura superficial do calcário DP calcinado a 920 ^{o}C. Observa-se que há sobreposições de camadas, apresentando um aspecto laminar.

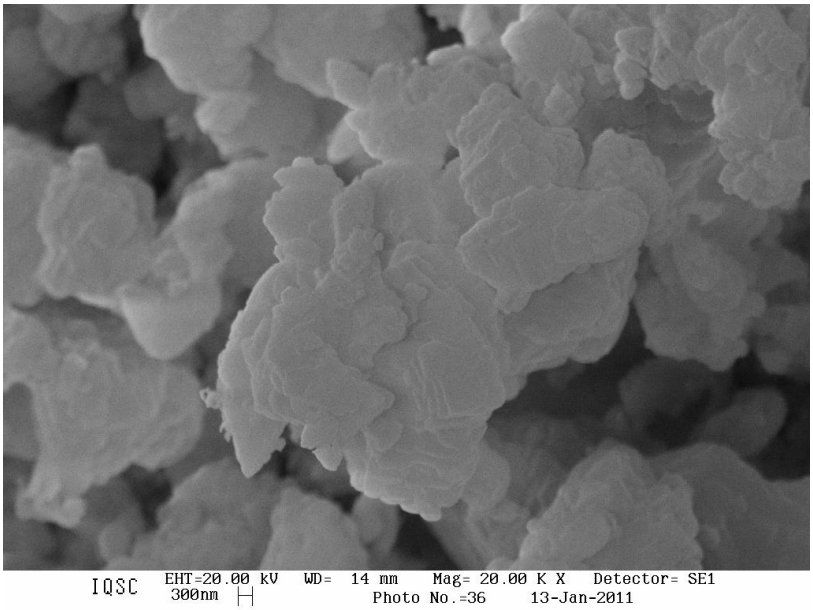


Figura 28: Estrutura superficial obtida por MEV do calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 20000X.

A construção de isotermas de adsorção e dessorção é de fundamental importância para se obter informações sobre a estrutura porosa de um sólido, pois sua forma revela detalhes sobre as características do material (GREGG e SING, 1997) e seu formato é função da porosidade do sólido.

A Figura 29 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção do nitrogênio para o calcário DP na forma natural.

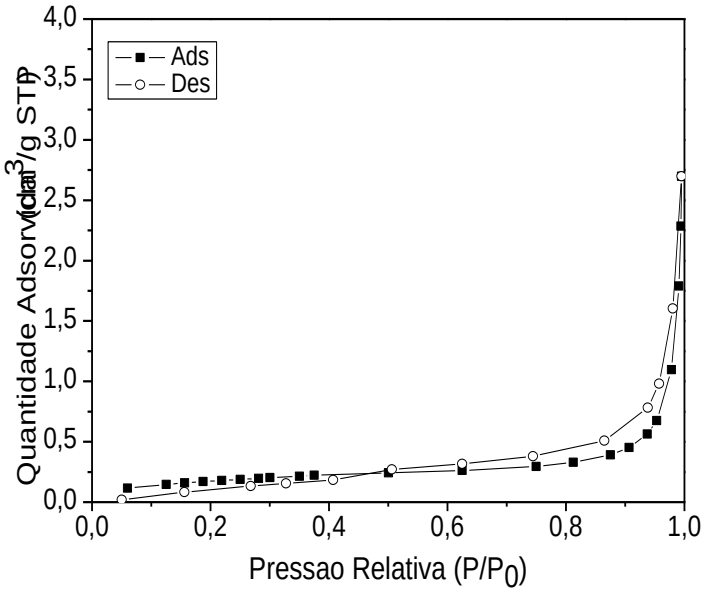


Figura 29: Isoterma de adsorção e dessorção do calcário DP na forma natural.

O formato da curva do calcário DP natural indica que é uma isoterma do tipo IV (ROUQUEROL, 1999). Este tipo de isoterma é característica de sólidos mesoporosos com a formação de histereses*. A isoterma apresentada na Figura 29 apresenta histerese do tipo H3** (ROUQUEROL, 1999), indicando que o adsorvente contém poros em forma de fenda.

A Figura 29 representa as isotermas de adsorção e dessorção para o calcário DP na forma natural e na forma calcinada nas condições do ponto central (850 ^{o}C e 545 µm). Para fins comparativos, os gráficos foram feitos na mesma escala para mostrar a diferença de adsorção nas duas condições.

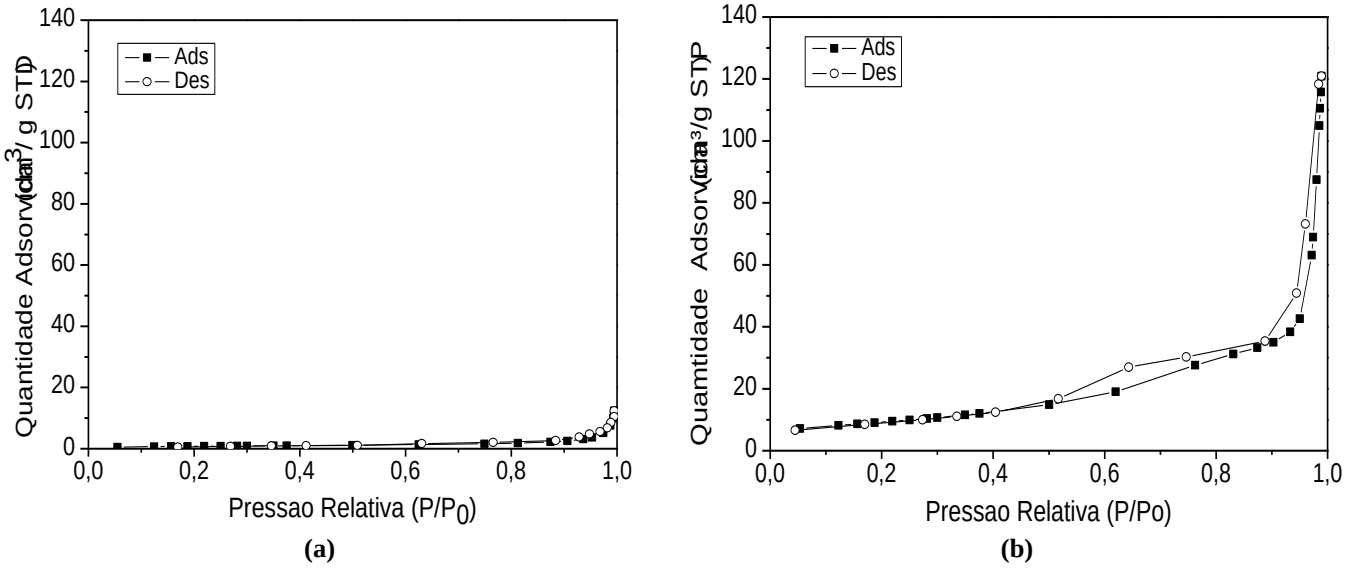


Figura 30: Isotermas de adsorção e dessorção para o calcário DP (a) na forma natural e (b) na forma calcinada nas condições do ponto central.

Observa-se que a quantidade adsorvida de N_2 pelo calcário DP calcinado foi aproximadamente 30 vezes maior que a quantidade adsorvida pelo calcário natural.

---

*Histereses ocorrem quando a curva de adsorção e dessorção não coincidem. É normalmente associada ao enchimento e esvaziamento dos poros por condensação capilar. O ramo inferior representa as medidas obtidas através da adição progressiva de gases adsorvidos, e o ramo superior representa a retirada progressiva dos gases (ROUQUEROL, 1999).

** Denominação IUPAC.

As mudanças relacionadas à porosidade do calcário antes e após a calcinação podem ser visualizadas qualitativamente em imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentadas na Figura 31.

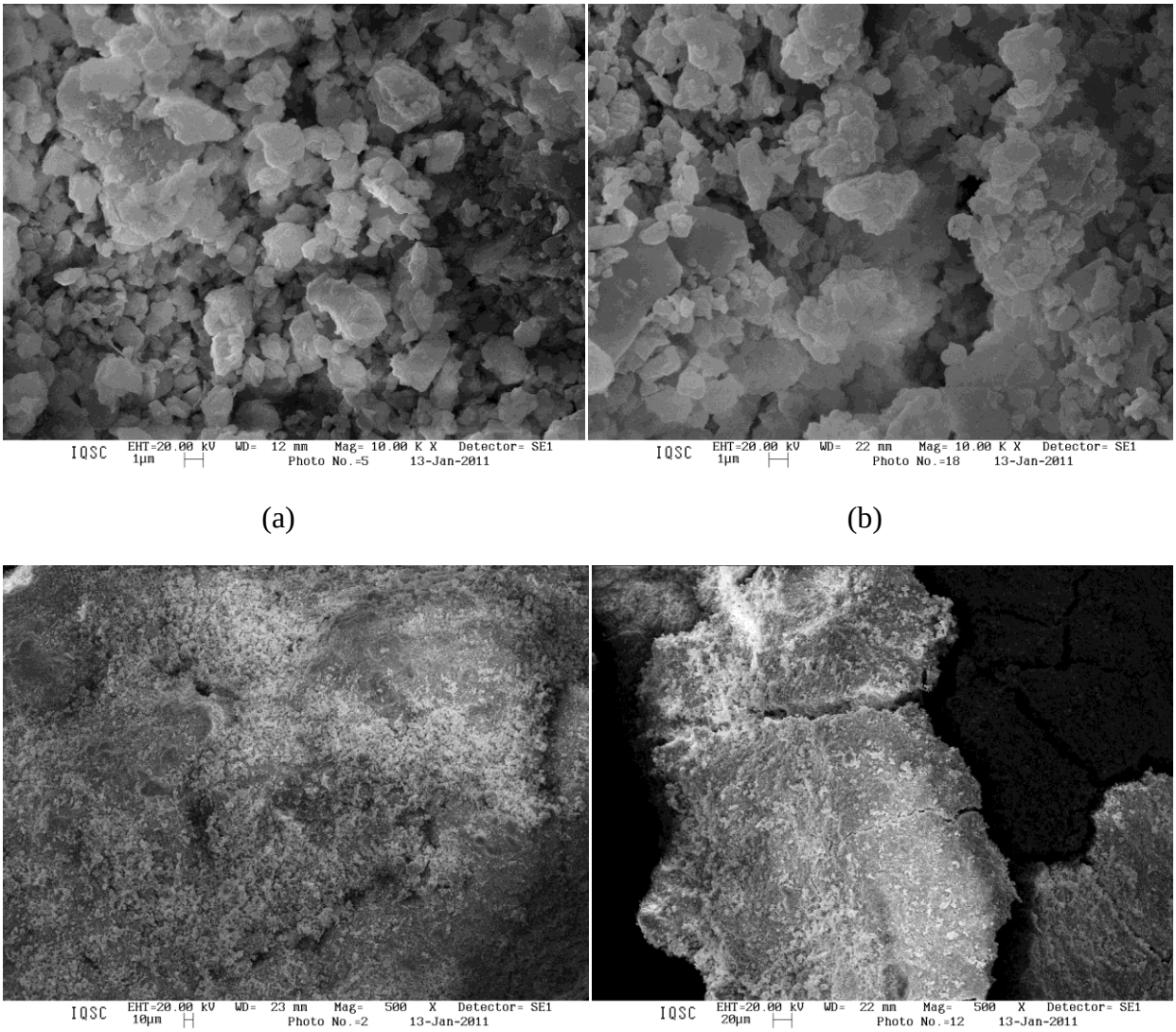


Figura 31: Comparação da estrutura porosa do calcário DP antes e após a calcinação. (a) imagem do calcário natural com aumento de 10000X, (b) imagem do calcário DP calcinado com aumento de 10000X, (c) imagem do calcário natural com aumento de 500X e (d) imagem do calcário DP calcinado com aumento de 500X.

Observa-se na Figura 31 (b) e (d) que após ser calcinado, o calcário DP apresenta rachaduras em sua estrutura. É provável que estas rachaduras possibilitem que o SO_2 se difunda para o interior da partícula, fazendo com que a reação gás-sólido ocorra na superfície e também no seu interior. Isso explica a maior adsorção de N_2 durante os ensaios de

porosimetria e maiores conversões nos ensaios de sulfatação.

Na Tabela 17 são apresentados valores dos parâmetros de estrutura porosa referente aos processos de adsorção e dessorção do calcário ICB.

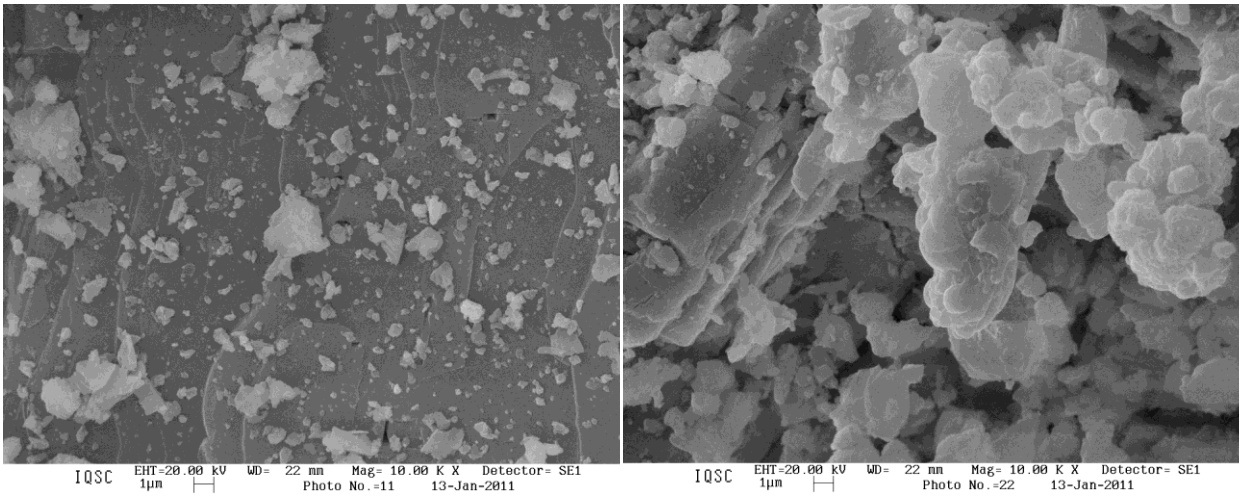
Tabela 17:Valores físicos referente aos processos de adsorção e dessorção do calcário ICB.

Experimento	S_P (m^2/g) - BET	$V_{P.Ads}$ (cm^3/g) - BJH	$V_{P.Ds}$ (cm^3/g) - BJH	$D_{P.Ads}$ (Å) - BJH	$D_{P.Ds}$ (Å) - BJH
1	20,3	0,086	0,090	128,4	110,4
2	45,3	0,227	0,227	149,8	121,3
3	12,4	0,061	0,062	168,5	127,5
4	38,6	0,216	0,216	164,3	134,4
5	10,1	0,052	0,058	178,8	148,3
6	16,3	0,070	0,07	128,3	106,1
7	31,7	0,151	0,151	142,6	116,1
8	25,8	0,130	0,130	149,7	124,9
9	37,1	0,169	0,169	137,4	113,9
10	48,1	0,241	0,270	149,4	123,2
11	38,6	0,175	0,175	134,6	108,5
Natural	0,6	0,004	0,004	293,5	208,4

Para o calcário ICB, após a calcinação nas condições do ponto central (274 µm e 815 ^oC) houve um e aumento de aproximadamente 68 vezes na área superficial BET.

Comparando-se o aumento na área BET em relação à temperatura, observa-se que para a maior temperatura de calcinação (885 ^oC), houve aumento de aproximadamente 27 vezes em relação ao calcário natural, e para temperatura menor (745 ^oC), houve aumento de aproximadamente 17 vezes na área superficial. Em relação à granulometria, ao comparar os aumentos de área superficial entre os valores extremos (460 e 97 µm), observa-se que para a granulometria de 460 µm, houve aumento de aproximadamente 43 vezes e, para a granulometria de 97 µm, aumento de 52 vezes.

A Figura 32 mostra a mudança da estrutura superficial do calcário ICB após passar pelo processo de calcinação.



(a) **(b)**

Figura 32: Variação superficial do calcário ICB após passar pelo processo de calcinação (a) ICB natural, (b) ICB calcinado nas condições do ponto central. (Imagens obtidas por MEV com aumento de 10000X).

A Figura 32a mostra o ICB natural e se pode notar uma estrutura compactada, coerente com o baixo valor de sua a área superficial BET, 0,6 m^2/g.

Em relação ao volume de poros, após a calcinação em 815 ^oC e 274 µm, houve aumento de 51 vezes comparado ao natural (como visualizado qualitativamente na Figura 32). Para o calcário calcinado nas temperaturas axiais, houve um aumento de aproximadamente 15 vezes. Em todas as condições de calcinação observa-se diminuição no diâmetro dos poros e aumento de volume de poros em relação ao ICB natural. Estes valores podem ser conferidos na Tabela 17, nas colunas 5 e 3, respectivamente.

A Figura 33 apresenta a distribuição do diâmetro de poros de todos os experimentos realizados para o calcário ICB.

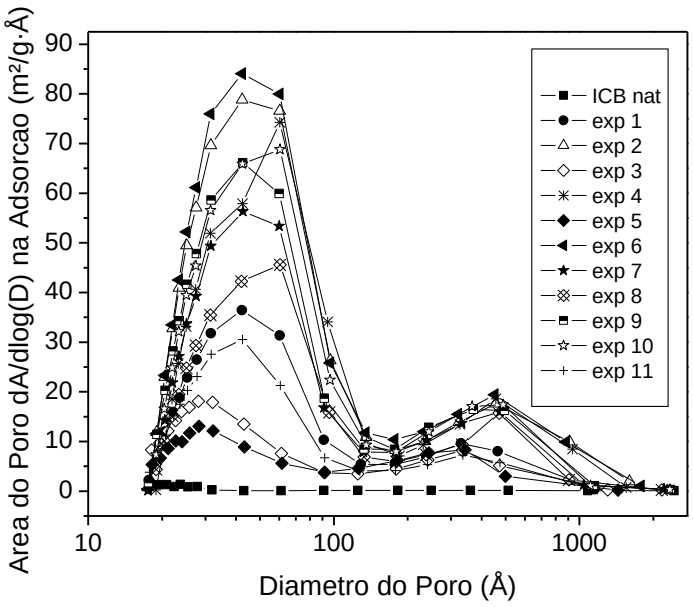


Figura 33: Distribuição de diâmetro de poros de todos os experimentos com o calcário ICB.

Observa-se na Figura 33 duas regiões distintas de diâmetro de poros (distribuição bimodal) entre 20 e 110 Å e entre 110 e 2000 Å.

Em relação à temperatura, a variação de diâmetro de poros foi avaliada entre os ensaios com mesma granulometria (274 µm) e temperaturas diferentes: de pontos axiais (885 e 745 ^{o}C) e ponto central (815 ^{o}C) (experimentos, 5, 6, 9, 10 e 11). A Figura 25 apresenta a distribuição de diâmetro de poros destes experimentos.

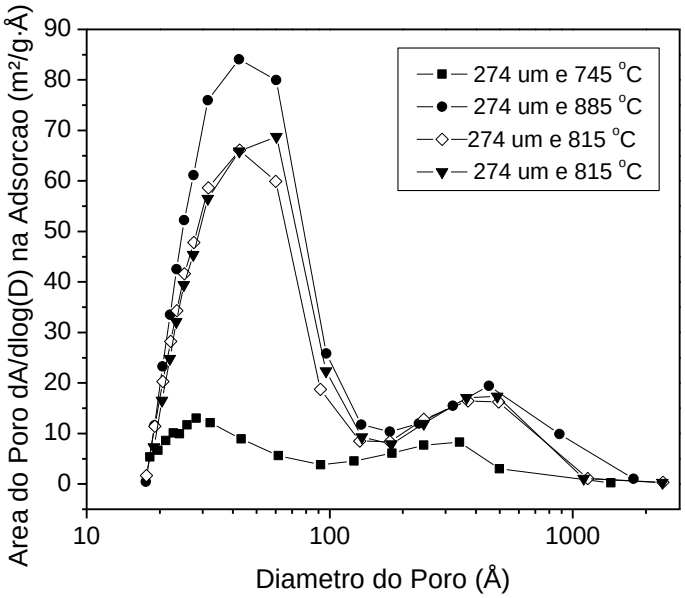


Figura 34: Distribuição do diâmetro de poros do calcário ICB de experimentos com a mesma granulometria e variação da temperatura.

Como apresentado na Figura 34, os dois experimentos repetidos na condição do ponto central mostraram resultados próximos, com maior distribuição de tamanho de poros na faixa de 20 a 110 Å. O experimento calcinado a 745 ^{o}C apresentou distribuição de poros igual nas duas regiões de diâmetro de poros, área de poro muito inferior aos demais experimentos (melhor visualizada na Figura 33) e baixa conversão. Esses resultados podem ser explicados pela calcinação incompleta do calcário nesta temperatura. O experimento 6, calcinado a 920 ^{o}C, apresentou maior distribuição de poros na região de 10 a 110 Å e área de poro superior aos demais experimentos, porém sua conversão não foi superior aos experimentos calcinados no ponto central. Este resultado pode ser justificado pelo baixo volume de poros desenvolvidos nestas condições.

Em relação à granulometria, a variação de distribuição do diâmetro de poros foi avaliada entre os ensaios com mesma temperatura (815 ^{o}C) e granulometria diferentes: de pontos axiais (430 e 97 µm) e ponto central (274 µm). A Figura 35 apresenta as curvas referentes aos experimentos 7, 8, 10 e 11.

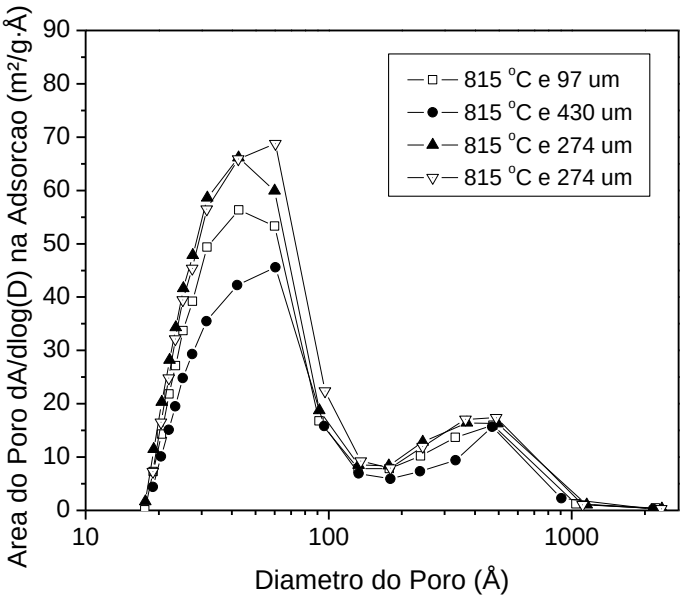


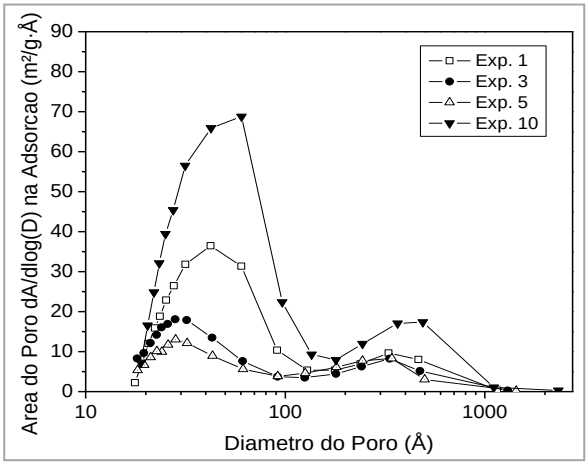
Figura 35: Distribuição do diâmetro de poros do calcário ICB de experimentos com a mesma temperatura e variação da granulometria.

Nota-se que variando-se apenas a granulometria, a área dos poros é maior na região

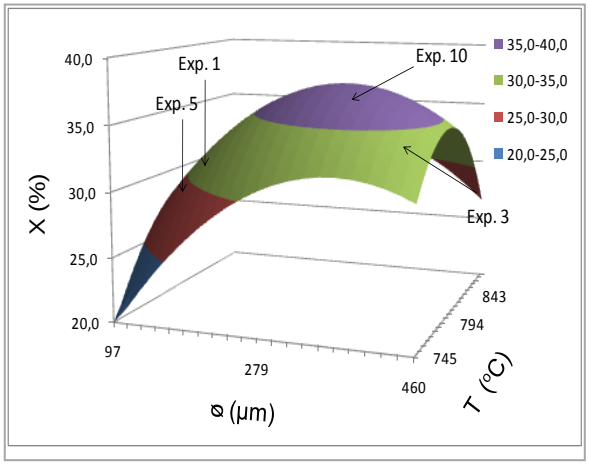
entre 20 a 110 Å. No entanto, diferentemente do calcário DP, observa-se que ao analisar os experimentos 7 e 8 (com granulometrias de 430 e 97 µm), há um aumento na área de poro conforme a granulometria diminui. Esses resultados é um indicativo de que para este calcário a variação da granulometria influencia no desenvolvimento da porosidade do material.

Comparando-se alguns resultados de porosimetria com os resultados do planejamento experimental, observa-se que o experimento 10 apresenta a maior conversão, maior área superficial BET e maior volume de poros (Tabela 16).

Os experimentos 1, 3 e 5 apresentam o grau de conversão e distribuição de poros na região de 20 a 110 menores que os valores encontrados no experimento 10. Esta comparação é melhor visualizada nas Figuras 36a e 36b. Estabelecendo-se uma relação entre conversão e distribuição do tamanho de poros, pode-se concluir que a quantidade de poros menores influencia na reatividade do calcário.



(a)



(b)

Figura 36: Comparação entre a superfície de resposta obtida pelo planejamento experimental com a distribuição do diâmetro de poros para alguns experimentos do calcário ICB.

Ressalta-se que o calcário ICB, após a calcinação, apresentou área superficial BET e volume de poros maiores que o calcário DP, porém, a variação do desvio padrão de diâmetro de poros entre todos os experimentos de calcinação do calcário ICB foi inferior ao desvio padrão apresentado pelo calcário DP. Enquanto que o calcário DP apresentou valor médio de

151 Å com desvio padrão de 37 Å, o calcário ICB apresentou valor médio de 121 Å, com desvio padrão de 12 Å.

No entanto, o calcário DP mostrou-se, em média, 1,5 vezes mais reativo que o calcário ICB. Esta afirmação é comprovada de acordo com os valores obtidos para conversão (Tabela 11 e Tabela 14). Estes resultados podem ser justificados pelas características de estrutura dos calcários antes de passarem pelo processo de calcinação. O calcário DP natural apresenta área superficial BET e volume de poros aproximadamente 5 vezes maior que o ICB natural e, de acordo com DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD (1991), calcários mais porosos são mais reativos devido à facilidade de liberação de CO_2, que é determinante na taxa de calcinação. Quanto mais completa for a calcinação, melhor ocorrerá o processo de sorção de SO_2 e consequentemente, serão obtidas as maiores conversões.

A Figura 37 mostra as isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio para o calcário ICB na forma natural. O formato da curva indica que é uma isoterma do tipo IV, típica de sólidos mesoporosos com a formação de histereses. Em relação à curva de histerese, a isoterma apresenta a do tipo H3, associada à agregados em forma de placas ou poros em forma de fendas.

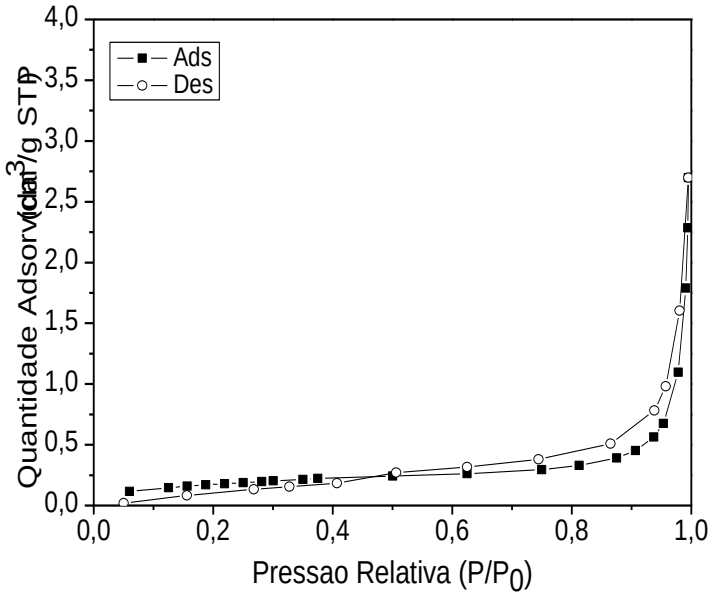
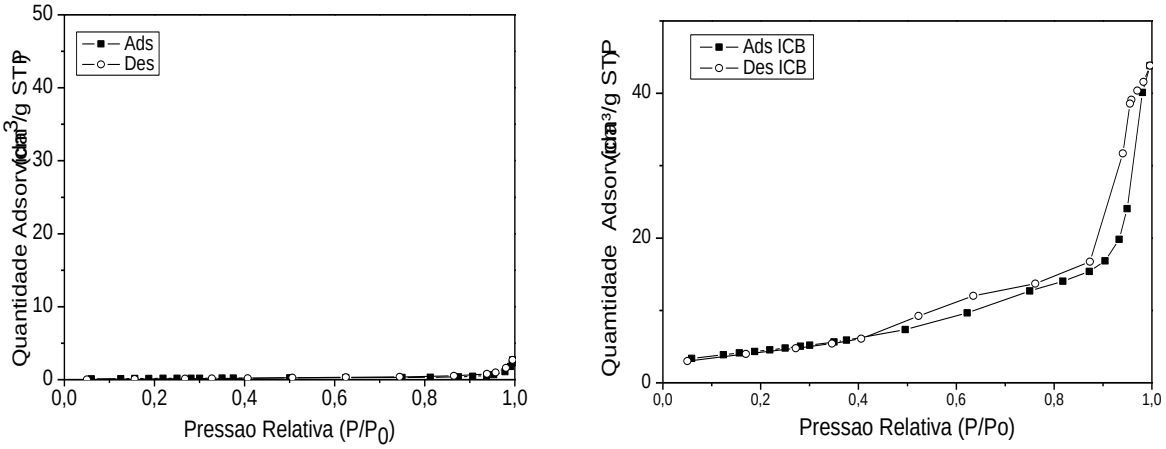


Figura 37: Isoterma de adsorção e dessorção para o calcário ICB na forma natural.

De fato, estes resultados podem ser evidenciados por meio da imagem de MEV obtida, com um aumento de 1000 X, do calcário ICB na forma natural, apresentada na Figura 32a.

A Figura 38 mostra a comparação, considerando a mesma escala, entre o calcário na forma natural com a forma calcinada nas condições do ponto central.



(a) (b)

Figura 38: Comparação (em escala) das isotermas de adsorção e dessorção do calcário ICB na forma natural com a forma calcinada.

A quantidade adsorvida de N_2 pelo calcário ICB calcinado foi de aproximadamente 16 vezes maior que a quantidade adsorvida pelo calcário natural.

Comparando-se a capacidade de adsorção do calcário DP com ICB calcinados na

condição do ponto central, observa-se na Figura 39 que a quantidade adsorvida de N_2 pelo calcário DP foi aproximadamente 2,6 vezes maior que a quantidade adsorvida pelo ICB.

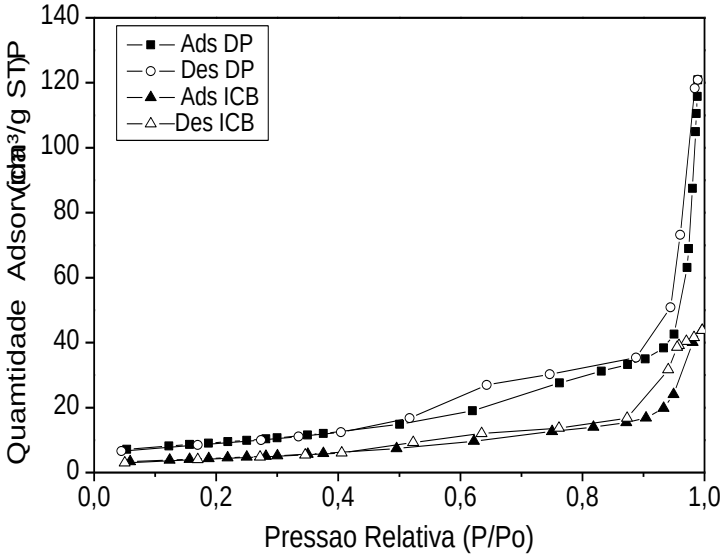


Figura 39: Comparação (em escala) das isotermas de adsorção e dessorção na forma calcinada dos calcários DP e ICB.

Embora o calcário DP calcinado na condição do ponto central tenha adsorvido cerca de 2,6 vezes mais nitrogênio que o calcário ICB calcinado na condição do ponto central, é importante ressaltar que região da isoterma em que há este aumento mais pronunciado é para valores de pressão relativa p/p_0 maior que 0,9. Nesta região já não se aplica a equação de BET, pois há o efeito de condensação do gás nitrogênio em múltiplas camadas sobre a superfície.

Para a determinação da área BET, a região da isoterma em que se aplica a equação de BET é para pressões relativas baixas, em torno de até 0,42 (ROUQUEROL, 1999), pois até esta região há a adsorção de N_2 sobre a superfície em monocamadas.

Isto justifica o fato pelo qual a área superficial BET do calcário DP calcinado não é maior que a do calcário ICB calcinado. Contudo, esta diferença significativa da quantidade de N_2 adsorvida em ambos os calcários pode ser um indicativo de diferenças de estrutura porosa, que poderia colaborar em explicações para justificar a diferença de comportamento entre

ambos quanto a sorção de SO_2. Porém, maiores detalhes sobre este assunto devem ser melhor avaliados em trabalhos futuros.

Estudo do mecanismo de difusão

Na reação de dessulfurização, o reagente SO_2 se difunde nos poros do calcário, sendo que a concentração deste na entrada do poro é maior do que no seu interior. Como o mecanismo de difusão depende da estrutura porosa do sólido, em cada calcário com estrutura diferente, a difusão seguirá uma determinada lei de mecanismo. No caso de calcários meso e macroporosos (> 0,002 µm), a difusão segue a lei de Fick – também conhecida como difusão molecular, descrita na Equação 4. Neste caso, as moléculas do gás colidem mais entre si do que com a parede do sólido. No entanto, há indicação de que a mesoporosidade dos calcários permite maiores conversões antes que ocorra o bloqueio dos poros.

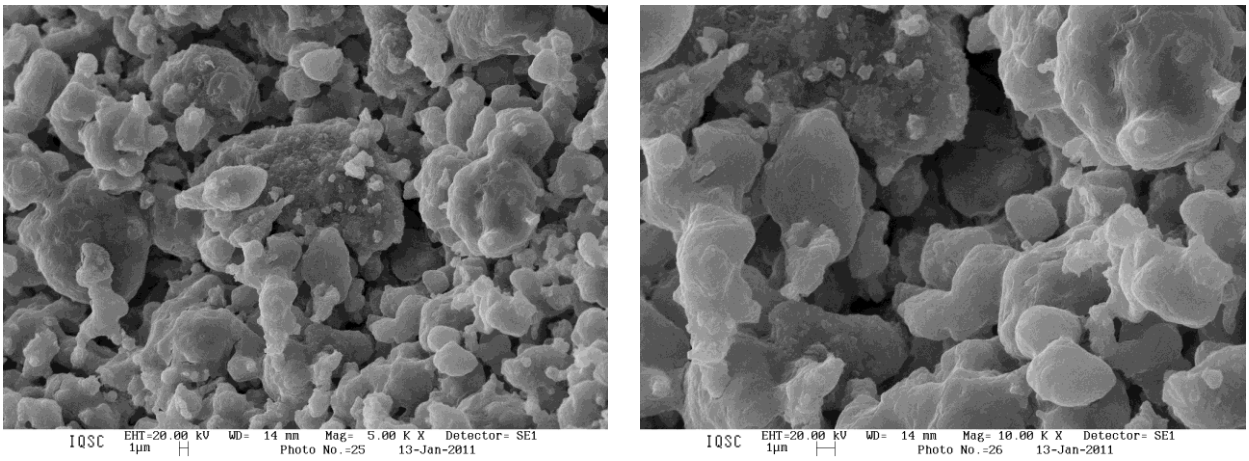
No caso de calcários que apresentam majoritariamente microporosos em sua estrutura (< 0,002 µm), a velocidade da mistura gasosa é muito pequena, assim o termo B_A da Equação 3 é desprezível quando comparado a J_A, e a introdução do gás para o interior das partículas é mais significativa pelo processo da difusão e controlada cineticamente. Desta forma a Equação 5 é reduzida à Equação 29.

$$W_A = J_A \tag{29}$$

A difusão nestas condições, chamada de difusão de Knudsen, ocorre quando o livre caminho médio entre moléculas do gás é da mesma ordem do diâmetro de poros do sólido. Neste caso, as moléculas colidem mais freqüentemente com as paredes dos poros do que entre si (FOGLER, 2002). Como a reação ocorre na superfície de contato, em calcários que ocorrem este mecanismo de difusão, torna justificáveis valores baixos de energia de ativação (ÁVILA *et al.*, 2007).

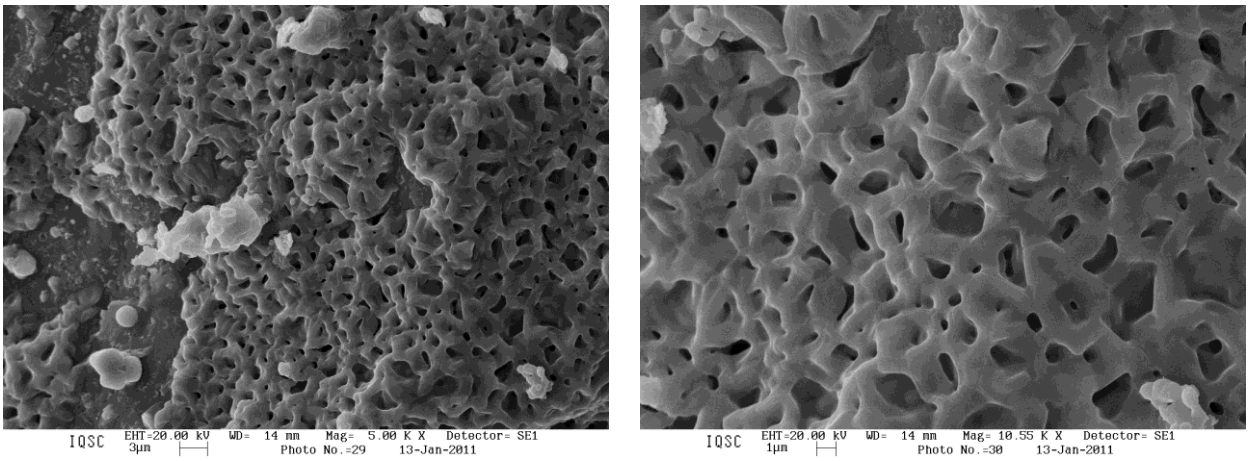
Tanto o calcário DP quanto o ICB apresentaram diâmetro médio de poros próximos a 0,01 µm (mesoporos), indicando que o processo de difusão para estes calcários deveria seguir a Lei de Fick. No entanto, considerando as duas regiões de distribuição de tamanho de poros, para o calcário ICB a distribuição de tamanho de poros (Figura 33) é maior na região de 20 a 110 Å (região de microporos), quando comparado ao DP (Figura 24). Este resultado indica que, para o calcário ICB, o mecanismo de difusão possivelmente segue a Lei de Knudsen.

Esta conclusão pode ser suportada qualitativamente com imagens obtidas em MEV para ambos os calcários sulfatados na condição de ponto central, isto é, para o calcário DP sulfatado em 850 ^{o}C e granulometria de 545 µm (Figura 40) e o calcário ICB sulfatado em 815 e granulometria de 274 µm. (Figura 41)



(a) (b)

Figura 40: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C (a) com aumento de 5000X e (b) com aumento de 10000X.



(a) (b)

Figura 41: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C (a) com aumento de 5000X e (b) com aumento de 10550X.

Na Figura 41 pode-se observar uma superfície tendendo a ser bloqueada devido ao preenchimento dos poros mais externos pela formação do produto da reação, enquanto que na Figura 40 nota-se que não há a formação de tal camada externa, e portanto, por não haver o bloqueio dos poros, as camadas mais internas continuam mais tempo acessíveis ao gás reagente SO_2 durante o processo de sulfatação.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

6.1. Conclusões

O emprego do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) ou estrela mostrou-se interessante pelo fato de indicar que há uma condição de granulometria e temperatura adequada para cada tipo de calcário. Além disso, os resultados mostraram que, mesmo na melhor condição, os calcários apresentaram diferença de reatividade frente ao SO_2 nos testes TG.

Contudo, é recomendável um planejamento experimental estrela para uma avaliação detalhada de um determinado calcário, quando se pretende, por exemplo, compará-lo com outros calcários. Desta forma, é possível até mesmo agregar valores a estes materiais quando a finalidade é utilizá-los como sorventes de SO_2. Porém vale ressaltar que devem-se tomar precauções quando se utilizam informações obtidas em experimentos de escala de laboratório para se aplicar em escalas maiores. Mas, de qualquer forma, o uso de experimentos em escala de laboratório são fortes indicativos do comportamento destes materiais.

Para o calcário DP, as maiores conversões (52 %) foram obtidas nas condições de calcinação na temperatura de 850 ^{o}C e granulometria de 545 µm (condição de ponto central do planejamento). Os menores valores de conversão foram obtidos para temperatura de 900 °C e abaixo de 800 ^{o}C. A baixa conversão acima de 900 ^{o}C foi atribuída à possibilidade do

efeito de sinterização e, para temperaturas abaixo de 800 ^{o}C atribuída à limitação cinética da reação de sulfatação.

Para o calcário ICB, as maiores conversões (36,7 %) foram obtidas em temperatura de 815 ^{o}C e granulometria de 274 µm. As menores conversões foram obtidas na condição de menor granulometria (97 µm). Este fato foi atribuído ao efeito da distribuição das partículas no suporte de alumina usado durante os testes termogravimétricos, isto é, à medida que as partículas são menores e garantindo que a massa de amostra seja em torno de 10 mg, há a formação de várias camadas de calcário no suporte, o que possivelmente acarreta em barreiras tanto para a liberação de CO_2 no processo da calcinação quanto para a incorporação do SO_2 na sulfatação.

Comparando as curvas de ganho de massa na etapa de sulfatação de ambos calcários, na condição do ponto central, a sulfatação do calcário DP apresenta, em média, um ganho de massa de aproximadamente 10% superior quando comparado ao calcário ICB.

Estabelecendo-se uma correlação entre a superfície de resposta e os parâmetros da estrutura física, os calcários na condição de máxima conversão apresentaram também, maior distribuição de poros na região de 20 a 110 Å, indicando que a quantidade de poros menores pode ser um fator importante na reatividade do calcário. A maior diferença encontrada está relacionada com o maior desenvolvimento de microporos no calcário ICB, comparado ao DP. Este resultado sugere que a maior quantidade de microporos deve estar relacionada com a baixa reatividade, possivelmente devido ao favorecimento do bloqueio dos poros das camadas externa durante o processo de sulfatação, impedindo que as camadas mais internas sejam alcançadas.

Tanto o calcário DP quanto o ICB apresentaram poros com diâmetros médios próximos a 0,01 µm, indicando que o processo de difusão para estes calcários segue a Lei de Fick. No

entanto, o maior desenvolvimento de microporos pelo calcário ICB indica que o mecanismo de difusão deste calcário possivelmente segue a Lei de Knudsen, justificando as menores conversões pelo rápido bloqueio dos poros.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Sugere-se um estudo mais aprofundado das isotermas de adsorção e dessorção para melhor entendimento sobre seu formato e suas influências sobre os parâmetros estudados de estrutura porosa.
- Realização de um planejamento experimental utilizando-se os mesmos calcários, porém outras atmosferas, como por exemplo, rica em CO_2 que favorece a oxicombustão e avaliação da superfície de resposta destas condições.
- Analisar outros calcários e relacionar suas idades geológicas com os parâmetros de estrutura física e reatividade.
- Realização de análise de porosimetria para os calcários sulfatados em mufla e correlacionar com a reatividade em testes em balança termogravimétrica.
- Obter dados cinéticos realistas para processos de escala industrial, como por exemplo, em leitos fluidizados; trabalhar com concentrações de SO_2 realistas (100 a 1000ppm) e incluir estudos de efeitos de outros gases da combustão como CO, CO_2, NO_x.

Referências Bibliográficas

ADÁNEZ, J.; FIERRO, V.; DE DIEGO, J.A.; GARCÍA-LABIANO, F. (1996). The effect of the porous structure on sorbent sulfation under coal-fired boiler condition. **Thermochimica Acta**, vol. 277, p. 151-164.

ALLEN, T. (1997). **Particle size measurement**. 5.ed. Delaware: Chapman & Hall. 1v.

ANTHONY, E. J.; BULEWICZ, E. M.; JIA, L. (2007). Reactivation of limestone sorbents in FBC for SO_2 capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 33, P. 171–210.

ÁVILA, I. (2005). **Estudo termogravimétrico da absorção de dióxido de enxofre por calcário**. 97f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 1991.

ÁVILA, I. (2008). **Um estudo da sorção de SO_2 por calcário em analisador termogravimétrico e na combustão de carvão em leito fluidizado.** 296f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2008.

ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E. (2007). Determinação dos parâmetros de Arrhenius da reação de sorção do dióxido de enxofre por calcário. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1275-1281.

ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E. (2009). Estudo da porosidade de calcários e o efeito da temperatura de calcinação em ensaios de sulfatação interrompidos – Estudo preliminar. XXXIV ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Campinas, Brasil.

ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E.. (2006). Estudo termogravimétrico do efeito da temperatura e da atmosfera na absorção de dióxido de enxofre por calcário. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1244-1249.

BARROS NETO, B.B; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.(2003). **Como fazer experimentos:** pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4ª ed., Campinas: Bookman.

BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. (2002). Devolatilization rate of biomasses and coal- biomass blends: an experimental investigation. **Fuel**, vol 81, p.1041 – 1050.

BORGWARDT, R. H.; BRUCE, K. R. (1986). Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO_2. **AlChE Journal**. vol.31, n.1, p. 103 – 111.

CARDOSO, A. A.; FRANCO, A. (2002). Algumas reações do enxofre de importância ambiental. **Química Nova na Escola**, n 15, p. 39-41.

ÇENGEL, Y. A. (2009). Transferência de calor e massa: uma abordagem prática. Tradução de Luiz Felipe de Moura *et al*. São Paulo: McGraw-Hill.

CETESB, 2009: http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_historico.asp; acesso em 10 de março de 2009 – 16:00h.

CETESB, 2011: http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/26-Satura%C3%A7%C3%A3o-de-Munic%C3%ADpios, acesso em 23 de fevereiro de 2011 às 09:30h.

CHENG, L.; CHEN, B.; LIU, N.; LUO, Z.; CEN, K. (2004). Effect of characteristic of sorbents on their sulfur capture capability at a fluidized bed condition. **Fuel**, vol. 83, p. 925-932.

CHRISTMAN, P. G.; EDGAR, T. F. (1983). Distributed pore-size model for sulfation of limestone. **AIChE Journal**, vol. 29, n. 3, p. 388-395.

CRIADO, j. M.; GONZÁLEZ, M.; MÁLEK, J.; ORTEGA, A. (1995). The effect of the CO_2 pressure on the thermal decomposition kinetics of calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, vol. 254, p. 121-127.

CRNKOVIC, P. C. G. M. (2003). **Análise termogravimétrica para a determinação de fatores que afetam a eficiência de sorção de SO_2 por calcários na combustão de carvões.** 127f. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2003.

CRNKOVIC, P. M.; SILVA FILHO, C. G.; MILIOLI, F.E.; PAGLIUSO, J. D. (2004). O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 58-61.

CRNKOVIC, P.M.; ÁVILA, I; MILIOLI, F.E; PAGLIUSO, J.D. (2008). Pore size

Distribution and Surface Morphology - on the Limestone Capability for Sulfation. *Proceeding of International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Boston, United States.

CRNKOVIC, P.M.; MILIOLI, F.E; PAGLIUSO, J.D. (2006). Kinetics study of the SO_2 sorption by Brazilian dolomite using thermogravimetry". **Thermochimica Acta**, vol 447, p. 161-166.

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

DAM-JOHANSEN, K. OSTERGAARD, K..(1991). High- temperature reaction between sulphurdioxide and limestone – I. Comparison of Limestones in Two. Laboratory Reactors and a Pilot Plant. **Chemical Engineering Science**, vol. 79, n.13, p. 827-837.

DAVINI, P. (2002). Properties and reactivity of reactivated calcium-based sorbents. **Fuel**, vol. 81, p. 763-770.

Departamento de águas e energia elétrica do estado de São Paulo (2011): http://www.daee.sp.gov.br/legislacao/arquivos/838/decreto_8468_anexo02.pdf; acesso em 24 de fevereiro de 2011, as 16:20.

DOGU, T. (1981). The importance of pore structure and diffusion in the kinetics of gás-solid non-catalytic reactions: Reaction of calcined limestone with SO_2. **Chemical Engineering Journal**, vol. 21, p. 213-222.

ERSOY-MERIÇBOYU, A.; KÜÇÜKBAYRAK, S. (1995). The isothermal sulphation of natural sorbents. **Thermochimica Acta**, vol. 260, p. 45-50.

FOGLER, H. S. (2002). **Elementos da engenharia das reações químicas**. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC.

FUERTES, A.B.; MARBAN, G.; RUBIERA, F. (1993). Kinetics of thermal decomposition of limestone particles in a fluidized bed reactor. **Trans. IChemE**, vol.71, p.421-428.

FUERTES, A.B.; VELASCO, G.; FERNANDEZ, M.J.; ALVAREZ, T. (2004). Analysis of the direct sulfation of calcium carbonate. **Thermochimica Acta**. vol. 242, p. 161.

GAREA, A.; FERNÁNDEZ, I.; VIGURI, J. R.; ORTIZ, M. I.; FERNÁNDEZ, J.; RENEDO, M. J.; IRABIEN, J. A. (1997). Fly-ash/calcium hydroxide mixtures for SO_2 removal:

structural properties and maximum yield. **Chemical Engineering Journal**, vol. 66, p. 171-179.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. (1997). **Adsorption, surface area and porosity**. 2.ed. Academic Press.

GRZYB, B.; ALBINIAK, A.; BRONIEK, E.; FURDIN, G.; MARÊCHÉ, J. F.; BÉGIN, D. (2009). SO_2 adsorptive properties of activated carbons prepared from polyacrylonitrile and its blends with coal-tar pitch. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 118, p. 163–168.

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

IISA, K.; HUPA, M. (1992). Rate-limiting processes for the desulphurisation reaction at elevated pressures. **Journal of the Institute of Energy**, vol 65, p. 201-205.

JACOBS, J.P. (1999). The future of fluidized-bed combustion. **Chemical Engineering Science**, n.54, p. 5559-5563.

JULVE, D.; RAMOS, J.; PÉREZ, J.; MENÉNDEZ, M. (2011). Analysis of mercury porosimetry curves of precipitated silica, as an example of compressible porous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 357, p. 1319–1327.

LOPES, M.S.; WINTER, A.; BATISTELLA, C.B.; MACIEL, M.R.W.; FILHO, R.M.; MEDINA, L.L. (2007). Análise estatística das frações pesadas de petróleo processadas através da destilação molecular. 4º PDPETRO 21- 24 de Outubro, Campinas.

MACIÁS-PÉREZ, M. C.; BUENO-LÓPEZ, A.; LILI-RÓDENAS, M. A.; SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C.; LINARES-SOLANO, A. (2007). SO_2 retention on CaO/activated carbon sorbents. Part I: Importance of calcium loading and dispersion. **Fuel**, vol. 86, p. 677-683.

MALAVOLTA, E. (1981). **Manual de química agrícola – Adubos e adubação**, 3ª ed., São Paulo, Ed. Agronômica Séries, 596p.

MORTARI, D. A.; CRNKOVIC, P. M.; ÁVILA, I.; MILIOLI, F. E. (2010). Interpretação do mecanismo de difusão no processo gás-sólido da reação de dessulfurização. **Química Nova**, vol. 33, n. 9, p. 1887-1891.

PEREIRA-FILHO, E.R; POPPI, R.J.; ARRUDA, M.A.Z. (2002). Emprego de planejamento fatorial para otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, cd, Mo e Pb por

ETAAS. **Química Nova**, vol.25, n.2, p. 246-25.

PETTIJOHN, F. J. (1957). **Sedimentary Rocks**, Harper. NY.

RELATÓRIO FINAL DO BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL DE 2010: https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal2010.aspx, acesso em 11 de novembro de 2010.

READING, M.; DOLLIMORE, D.; ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F. (1984). **J. Therm. Anal.**, 29 (1984) 775. Apud: CRIADO, j. M.; GONZÁLEZ, M.; MÁLEK, J.; ORTEGA, A. (1995). The effect of the CO_2 pressure on the thermal decomposition kinetics of calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, vol. 254, p. 121-127.

RIGBY, S. P.; FLETCHER, R. S.; RILEY, S. N. (2004). Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry. **Chemical Engineering Science**, vol. 59, p. 41-51.

RODRIGUES, M. I.; IEMA, A. F. (2005). **Planejamento de experimentos e otimização de processos:** uma estratégia seqüencial de planejamentos. 1ª ed., Campinas, Casa do Pão Editora.

ROUQUEROL, F. (1999). **Adsorption by powders and porous solids:** Principles, methodology and Applications. Marseille: Academic press.

SHANGGUAN, J.; LI, C.; MIAO, M. YANG, Z. (2008). Surface characterization and SO_2 removal activity of activated semi-coke with heat treatment. **New Carbon Materials**, vol. 23, No. 1, p. 37-43.

SAMANIEGO, J.; E.; L. (2003). **Efeito da concentração de SO_2 nas reações de calcinação e sulfatação de calcários em reator de leito fluidizado.** 116p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SAMANIEGO, J.; E.; L. (2011). **Um estudo da combustão de carvão mineral CE4500 em reator de leito fluidizado borbulhante**. Defesa de Doutorado (em andamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SHIMIZU, T.; PEGLOW, M.; SAKUNO, S.; MISAWA, N.; SUZUKI, N.; UEDA, H.; SASATSU,H.; GOTOU, H. (2001). Effect of attrition on SO_2 capture by limestone under pressurized fuidized bed combustion conditions—comparison between a mathematical model of SO_2 capture by single limestone particle under attrition condition and SO_2 capture in a large-scale PFBC. **Chemical Engineering Science**, vol. 56, p. 6719–6728.

SÜFFERT, T. (1997). **Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**,

CPRM: Porto Alegre.

TARELHO, L. A. C.; MATOS, M. A. A.; PEREIRA, F. J. M. A. (2005). The influence of operational parameters on SO_2 removal by limestone during fluidized bed coal combustion. Fuel Processing Technology, vol. 86, p. 1385-1401.

VIEIRA, J.M.; SODRÉ, E.; LEAL, N.; GUEDES, D.F.; ALVES,F. MELO, G.H.S. (2009). Uma Análise de Competitividade de Geração de Energia Elétrica. **Proceeding** of XIII ERIAC - Décimo Tercer Encuentro Regional Ibero Americano de Cigré, Puerto Iguazú, Argentina.

VIERA, S. (2006). Análise de Variância (Anova). São Paulo, Editora Atlas.

WESTERMARCK, S.; JUPPO, A. M.; KERVINEN, L.;YLIRUUSI, J. (1998). Pore structure and surface area of mannitol powder, granules and tablets determined with mercury porosimetry and nitrogen adsorption. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, vol. 46, p. 61–68.

ZARKANITIS, S.; SOTIRCHOS, S. V. (1989) “Pore structure and particle size effects on limenstone capacity for SO_2 removal. **AIChE Journal**, vol. 35, n. 5.

Apêndices

APÊNDICE A: CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CA E MG DOS CALCÁRIO.

Calcário ICB

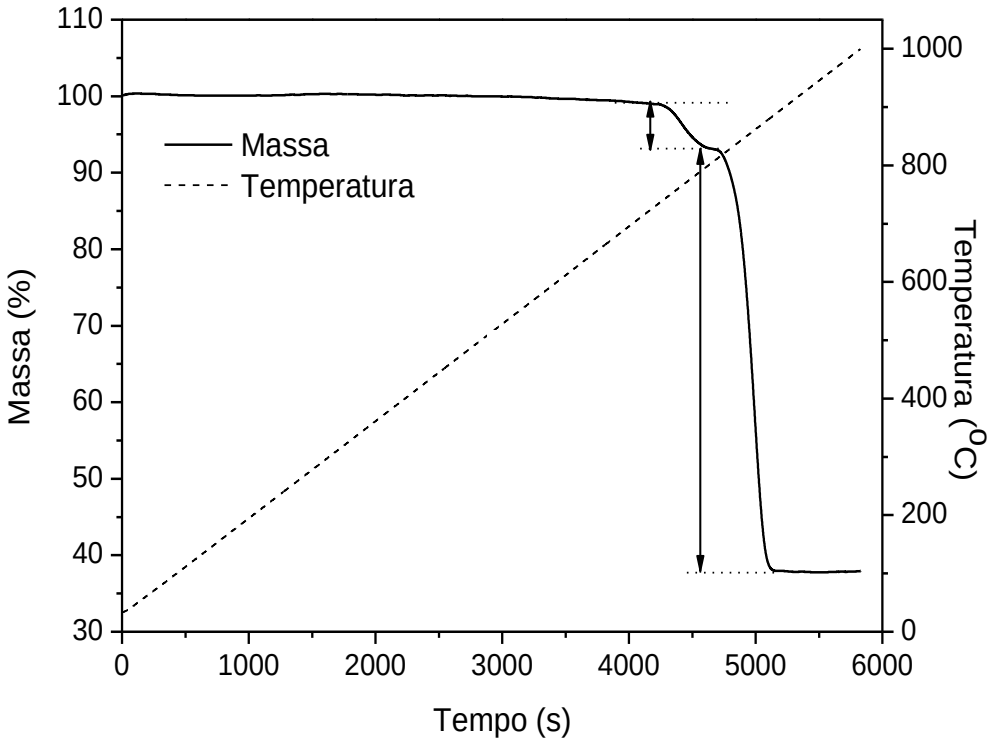


Figura 42: Decomposição térmica do calcário ICB em atmosfera com 20% de CO_2.

Tabela 18: Dados necessários para o cálculo estequiométrico

Elementos	*CO_2*	*MgO*	*Mg*	*CaO*	*Ca*
Massa molecular (g/mol)	**44**	**40**	**24**	**56**	**40**

Na curva TG pode-se visualizar duas etapas de decomposição térmica, a primeira corresponde á decomposição do Mg e a segunda, do Ca.

Cálculo da porcentagem de Mg

Na curva TG, temos que:

$M_{inicial}$: 10 mg $M_{final\ (1^a\ decomp.)}$= 9,5 mg ΔM1: 0,5 mg (Referentes á primeira decomposição)

Para o cálculo da porcentagem de MgO e Mg no calcário ICB, parte-se da seguinte Equação:

$Mg\ (CO_3) \rightarrow MgO + CO_2$

40 ——— 44

x ——— 0,5 mg x = 0,45 mg de MgO

Sabe-se que a massa molecular de MgO é 40u., correspondente a 100%. Portanto, a porcentagem de Mg em MgO é 60%, já que sua massa molecular é 24u

40 g → 100%

24 → x % de Mg em MgO x = 60% de Mg em MgO

Se 0,45 mg corresponde a 100% de MgO, a massa correspondente a 60% (quantidade de Mg em MgO), será 0,27 mg.

0,45 mg → 100% (MgO)

x → 60% (Mg) x= 0,27 mg de Mg

Para calcular a porcentagem de Mg em MgO:

10 mg (total) → 0,27 mg de Mg

100mg → x mg de Mg x = 2,7% de Mg

Portanto, o calcário ICB apresenta 2,7% de Mg e 4,5 % de MgO.

Cálculo da porcentagem de Ca

Para o cálculo da porcentagem de CaO e Ca, avalia-se a segunda decomposição térmica da curva TG.

$M_{inicial}$: 9,5 mg $M_{final\ (2^a\ decomp.)}$= 4,0 mg ΔM1: 5,5 mg

De acordo com a Equação de decomposição do Ca (CO_3), tem-se:

Ca (CO_3)	→	CaO	+	CO_2	
		56	——	44	
		x	——	5,5 mg	x = 7 mg de CaO

Sabe-se que a massa molecular de CaO é 56u., correspondente a 100%. Portanto, a porcentagem de Ca em CaO é 71,4%, já que sua massa molecular é 40u

56 g → 100%

40 → x % de Ca em CaO x = 71,4% de Ca em CaO

Se 7 mg corresponde a 100% de CaO, a massa correspondente a 71,4% (quantidade de Ca em CaO), será 4,9 mg.

7 mg → 100% (CaO)

x → 71,4% (Ca) x= 4,9 mg de Ca

Para calcular a porcentagem de Ca em CaO:

10 mg (total) → 4,9 mg de Ca

100mg → x mg de Ca x = 49% de Mg

Portanto, o calcário ICB apresenta 49% de Ca e 68% % de CaO.

Os mesmos cálculos foram feitos para o calcário DP.

APÊNDICE B: CÁLCULO DETALHADO DOS COEFICIENTES DA EQUAÇÃO MATRICIAL E OBTENÇÃO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA UTILIZANDO EXCEL.

Para calcular os parâmetros usados na equação matricial do planejamento experimental utilizou-se o Excel.

Os dados que segue são referentes aos cálculos feitos para o primeiro planejamento do calcário DP, com 3 repetições na condição do ponto central.

Para obter uma superfície de resposta, foi feito um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), 2^2 estrela com adição de pontos centrais resultando em 11 ensaios (2^2 mais 4 pontos axiais para testar o modelo de 2ª ordem e 3 ensaios repetidos na condição central – PC - LOPES *et al.*, 2007). A distribuição dos níveis no DCCR para ambas as variáveis é: -1,41 (- $\sqrt{2}$); -1; 0; 1 e 1,41 ($\sqrt{2}$). Os valores codificados das variáveis de estudo são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19: Valores codificados (níveis) e originais das variáveis de estudo.

Variáveis	***Níveis***				
	-1,41	**-1**	**0**	**+1**	**+1,41**
Granulometria (µm)	385	460	545	650	775
Temperatura (°C)	780	800	850	900	921

Uma vez determinados os valores, o planejamento foi executado da forma como mostra a Tabela 20 e a resposta dos testes é a conversão

Tabela 20: Matriz para o delineamento 2^2 completo. Valores codificados das variáveis de estudo (temperatura e granulometria).

Experimentos	*Variáveis*		*Conversão (%)*
	Temperatura	**Granulometria**	
1	**-1**	**-1**	
2	**+1**	**-1**	
3	**-1**	**+1**	
4	**+1**	**+1**	
5	**-1,41**	**0**	
6	**+1,41**	**0**	
7	**0**	**-1,41**	
8	**0**	**+1,41**	
9	**0**	**0**	
10	**0**	**0**	
11	**0**	**0**	

Nestas condições é possível ajustar às respostas experimentais um modelo de segunda ordem:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2 x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

Sendo x_1 e x_2 variáveis codificadas e b_0, b_1, b_2 e b_{12} parâmetros do modelo de regressão, que foram estimados através do método dos mínimos quadrados, não importando quantas sejam as observações ou quantos parâmetros sejam necessários para caracterizar o modelo, desde que as matrizes X e Y sejam ampliadas de forma adequada.

Os coeficientes podem ser calculados resolvendo-se uma única equação matricial:

$$b = (X^tX)^{-1} X^tY$$

Para que a solução exista, é necessário que a matriz $(X^tX)^{-1}$ possa ser calculada, isto é, é preciso que a matriz X^tX não seja singular. Essas soluções podem ser calculadas facilmente em um computador.

O primeiro passo é reescrever a matriz do planejamento usando os sinais algébricos que

identificam o nível de cada fator como inferior, superior, pontos centrais e axiais – assim como descrito na Tabela 20. Isso resultará em uma tabela 11x4 que contém todos os sinais necessários para o cálculo dos efeitos.

Completando os dados referentes ao planejamento em estrela, a matriz X, mostrada na Tabela 21, terá dimensões 11x6 com as seis colunas correspondendo aos seis termos do modelo quadrático. As colunas referentes à B_1^2, B_2^2 e B_1B_2 são obtidas elevando-se ao quadrado ou multiplicando-se as colunas apropriadas na matriz do planejamento da Tabela 20. No caso B_1 corresponde à temperatura e B_2 à granulometria.

Tabela 21: Matriz X.

Matriz X					
B0	**B1**	**B2**	**B1^2**	**B2^2**	**B12**
1	-1	-1	1	1	1
1	1	-1	1	1	-1
1	-1	1	1	1	-1
1	1	1	1	1	1
1	-1.4121	0	2	0	0
1	1.414	0	2	0	0
1	0	-1.41	0	2	0
1	0	1.41	0	2	0
1	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0

OS resultados dos experimentos são tratados separadamente em uma Y (Tabela 22).

Tabela 22: Matriz Y (conversão %).

Matriz Y
Conversão
45
44
46
49
46
47
47
44
54
45
49

Y é o vetor coluna contendo os rendimentos (conversão) dos ensaios.

Após a montagem da Tabela 21, o próximo passo é criar sua matriz transposta (Tabela 23). Este procedimento pode ser feito com o programa Excel. Para isso, deve-se copiar a matriz X, ao clicar com o lado direito do mouse na célula, escolher a opção colar especial, em seguida, selecionar os itens valores e transpor - clicar em OK.

Tabela 23: Matriz X transposta.

X Transposta										
1	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**
-1	**1**	**-1**	**1**	**-1.41**	**1.41**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**
-1	**-1**	**1**	**1**	**0**	**0**	**-1.41**	**1.41**	**0**	**0**	**0**
1	**1**	**1**	**1**	**2**	**2**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**
1	**1**	**1**	**1**	**0**	**0**	**2**	**2**	**0**	**0**	**0**
1	**-1**	**-1**	**1**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**

O próximo passo é multiplicar a matriz X transposta (Tabela 23) pela matriz X (Tabela 21). Esta operação pode ser feita em “funções” do Excel e selecionando a função MATRIZ. MULT. Ao clicar em OK, o programa mostrará a opção para selecionar as matrizes que serão multiplicadas, resultando na matriz mostrada Tabela 24.

Tabela 24: Matriz X transposta multiplicada pela matriz X.

X transposta X					
11	0	0	8	8	0
0	8	0	0	0	0
0	0	8	0	0	0
8	0	0	12	4	0
8	0	0	4	12	0
0	0	0	0	0	4

Para obter o inverso da matriz X transposta X é necessário novamente ir em 'funções', selecionar a função MATRIZ. INVERSO, selecionar a matriz desejada e clicar em OK. O resultado está apresentado na Tabela 25.

Tabela 25: Inverso da matriz X transposta.

X Transposta X inversa					
0.333	**0**	**0**	**-0.166**	**-0.166**	**0**
0	**0.125**	**0**	**0**	**0**	**0**
0	**0**	**0.125**	**0**	**0**	**0**
-0.166	**0**	**0**	**0.177**	**0.052**	**0**
-0.166	**0**	**0**	**0.052**	**0.177**	**0**
0	**0**	**0**	**0**	**0**	**0.25**

Os valores da diagonal desta matriz são utilizados para calcular a variância, indicados em negrito na Tabela 25.

Para calcular a matriz X transposta Y, basta multiplicar a matriz transposta (Tabela 23) pela matriz Y (Tabela 22).

O último passo para resolver a equação matricial é multiplicar a matriz X transposta pela matriz Y.

Há casos de operações (multiplicação ou inverso) em que o resultado da matriz só aparece em uma célula, quando o esperado deveria ser uma matriz 6x6. Para que apareça a matriz completa, o operador deverá selecionar um campo de seis colunas e seis linhas,

incluindo nesta seleção o valor calculado. Em seguida, clicar em F2 do teclado e, na sequência, ctrl, shift e enter ao mesmo tempo e todos os valores da matriz 6x6 aparecerão.

Tabela 26: Matriz X transposta multiplicada pela matriz Y e a esquerda, valores dos coeficientes.

XtY		*b*
513.5	$\mathbf{B_0}$	49.27
3.38	$\mathbf{B_1}$	0.42
0.85	$\mathbf{B_2}$	0.11
367	$\mathbf{B_1}$**^2**	-1.61
364.4	$\mathbf{B_2}$**^2**	-1.94
4.6	$\mathbf{B_{12}}$	1.15

A partir destes coeficientes é possível calcular a variância, os valores previstos de resposta, resíduo, erro, superfície de resposta, falta de ajuste, erro puro, entre outros parâmetros.

Obtenção da superfície de resposta após calcular os coeficientes

Para obter a superfície de resposta é necessário inserir os valores dos níveis para granulometria em linhas (na primeira linha), e os níveis de temperatura em colunas (na primeira coluna). Os valores variam de -1,41 a 1,41, que são os pontos axiais. A distância entre um ponto e outro de cada linha e coluna é de 0,14, de modo a compor uma matriz 21x21, assim como mostrado na Figura 43.

	Passo	0.14																		
	-1.414	-1.273	-1.131	-0.990	-0.849	-0.707	-0.566	-0.424	-0.283	-0.141	0.000	0.141	0.283	0.424	0.566	0.707	0.849	0.990	1.131	1.273	1.414
-1.414																					
-1.273																					
-1.131																					
-0.990																					
-0.849																					
-0.707																					
-0.566																					
-0.424																					
-0.283																					
-0.141																					
0.000																					
0.141																					
0.283																					
0.424																					
0.566																					
0.707																					
0.849																					
0.990																					
1.131																					
1.273																					
1.414																					

Figura 43: Planilha com os níveis para construção da superfície de resposta.

Após inserir os valores na primeira linha e primeira coluna, os valores dos níveis serão multiplicados pelos valores dos coeficientes encontrados, seguindo a Equação:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2\,x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

A Figura 44 apresenta as multiplicações dos coeficientes calculados para calcário ICB com os níveis estudados.

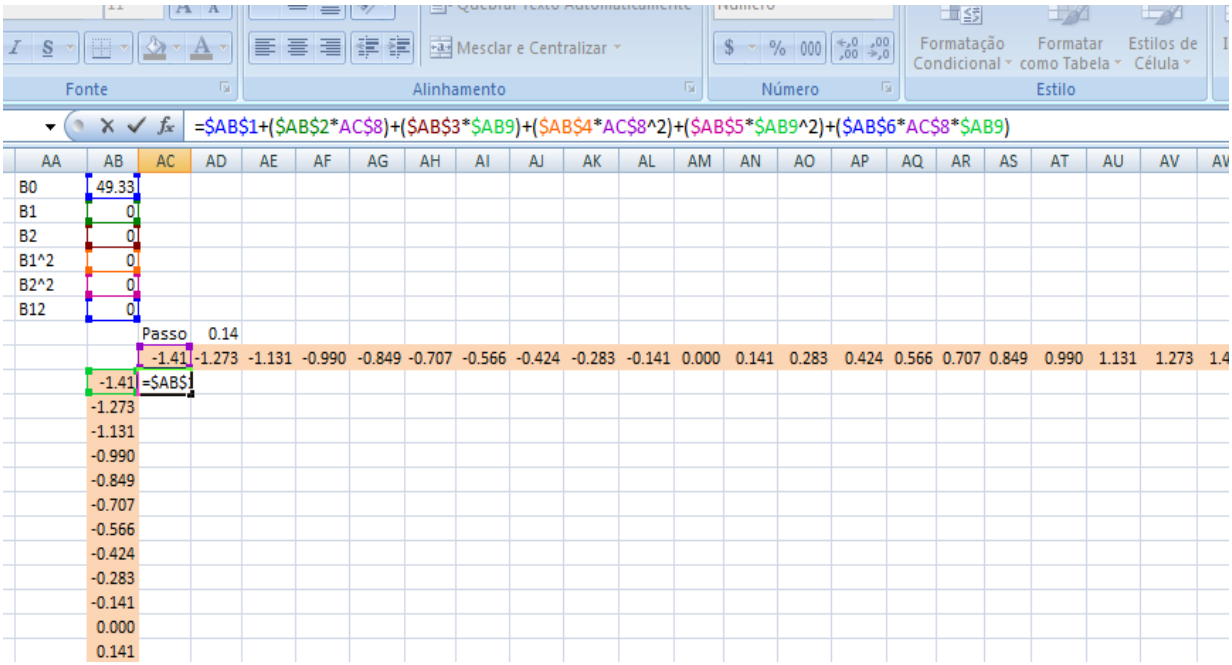


Figura 44: Exemplificação da multiplicação dos níveis com os coeficientes

Portanto, a multiplicação deve ser procedida como: $\mathbf{B_0}$ + ($\mathbf{B_1}$*-1,41(linha- gran.)) + ($\mathbf{B_2}$* -1,41 (coluna- temp.)) + ($\mathbf{B_3}$ * -1,41^2(linha)) + ($\mathbf{B_4}$ * -1,41^2(coluna)) + ($\mathbf{B_5}$ * -1,41(linha)* -1,41(coluna)). Clicar ENTER.

O resultado aparecerá na primeira célula (Figura 45).

	Passo	0.14																			
	-1.41	-1.273	-1.131	-0.990	-0.849	-0.707	-0.566	-0.424	-0.283	-0.141	0.000	0.141	0.283	0.424	0.566	0.707	0.849	0.990	1.131	1.273	1.414
-1.41	49.3																				
-1.273																					
-1.131																					
-0.990																					
-0.849																					
-0.707																					
-0.566																					
-0.424																					
-0.283																					
-0.141																					
0.000																					
0.141																					
0.283																					
0.424																					
0.566																					
0.707																					
0.849																					
0.990																					
1.131																					
1.273																					
1.414																					

Figura 45: Resultado da multiplicação

Selecionar a célula com o valor obtido e arrastar com o mouse clicado até o final da matriz. A matriz se completará (Figura 46).

	Passo	0.14																			
	-1.4	-1.273	-1.131	-0.990	-0.849	-0.707	-0.566	-0.424	-0.283	-0.141	0.000	0.141	0.283	0.424	0.566	0.707	0.849	0.990	1.131	1.273	1.414
-1.414	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
-1.273	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
-1.131	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
-0.990	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
-0.849	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
-0.707	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
-0.566	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
-0.424	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
-0.283	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
-0.141	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
0.000	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
0.141	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
0.283	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
0.424	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
0.566	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
0.707	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
0.849	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
0.990	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
1.131	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
1.273	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
1.414	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3

Figura 46: Planilha completa.

Em seguida, selecionar novamente a matriz (planilha completa), incluindo a linha e coluna com os valores dos níveis, clicar em INSERIR, selecionar a opção DISPERSÃO, selecionar o gráfico de superfície. Clicar em OK. Com este procedimento, aparecerá a superfície mostrada na Figura 47.

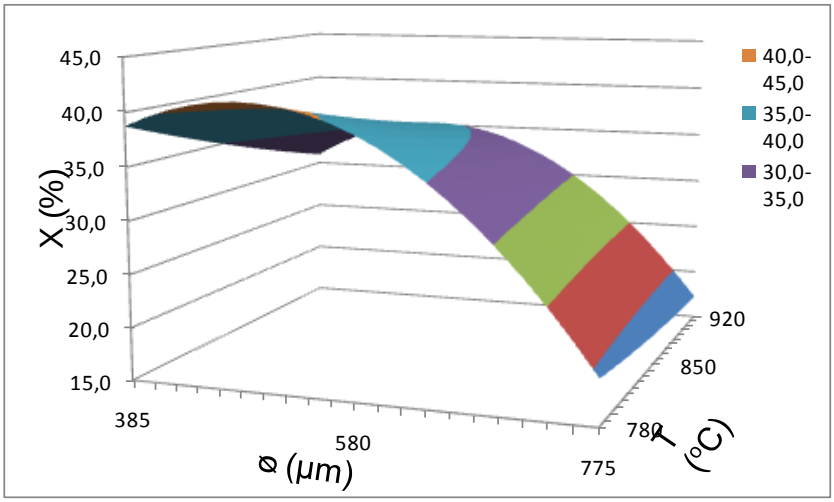


Figura 47: Superfície de resposta.

APÊNDICE C: PROCEDIMENTO DETALHADO DE OPERAÇÃO, RETIRADA DE DADOS E LIMPEZA DO POROSÍMETRO

Procedimento de operação do Porosímetro de Nitrogênio

Neste texto é descrito passo a passo os procedimentos para realização de análises no porosímetro de nitrogênio.

Procedimentos:

1. Ligar as bombas;

2. Ligar o equipamento;

3. Abrir os cilindros e verificar a pressão de saída dos gases;

4. Ligar o computador;

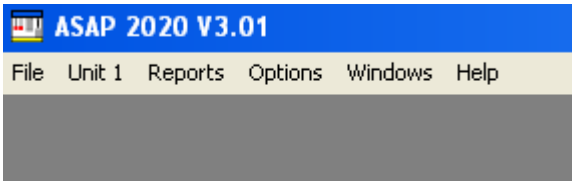
5. Clicar em Owner – ASAP 2020.

6. Pesar as amostras para preparação no Degas.

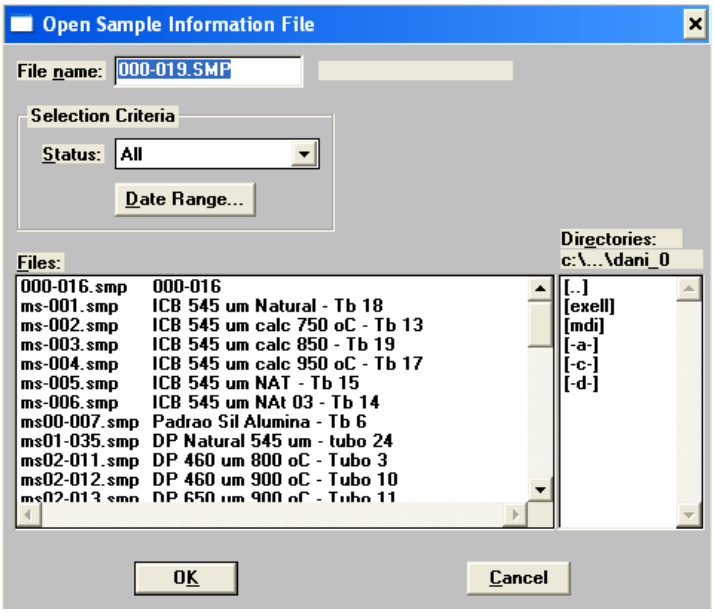
Pesagem das amostras:

1. Pesar o tubo vazio, mais a haste utilizada para diminuir o espaço morto (a fim de diminuir o uso de nitrogênio) e a tampa do tudo;
2. Colocar a amostra no tubo, previamente pesada;
3. Pesar o tubo com a amostra e anotar os valores.

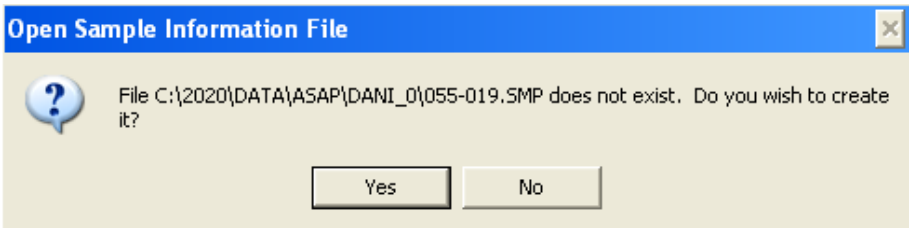
Ao clicar em ASAP 2020, aparecerá a seguinte tela:



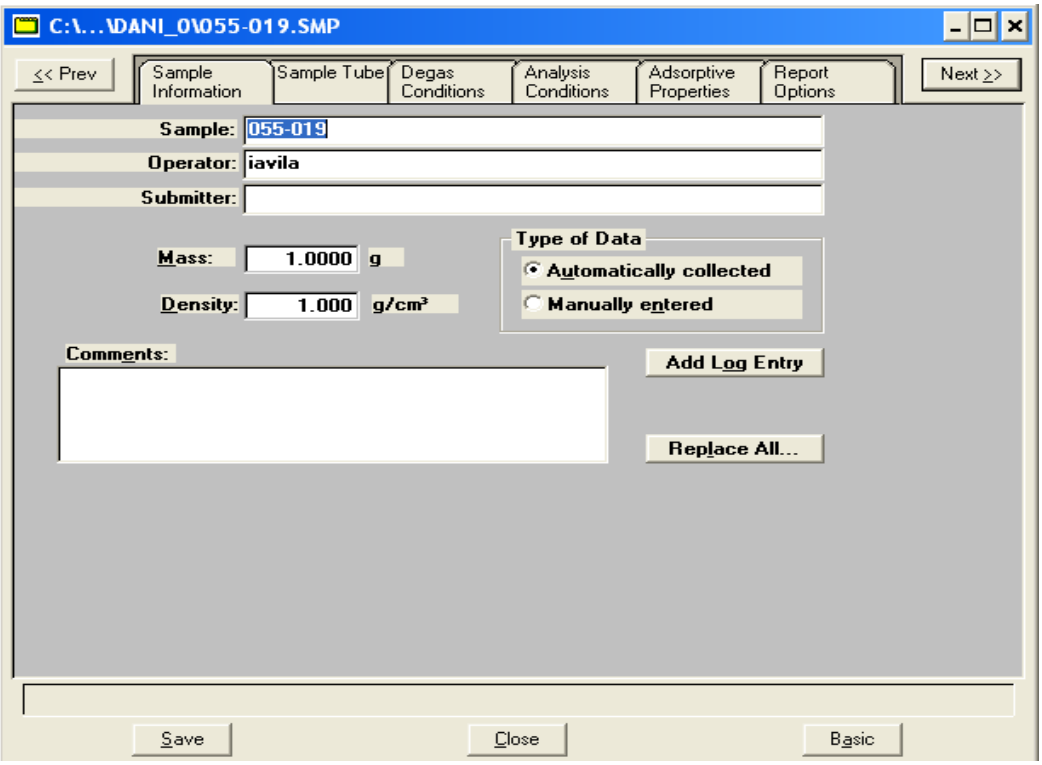
Selecionar File, em seguida open e sample information.



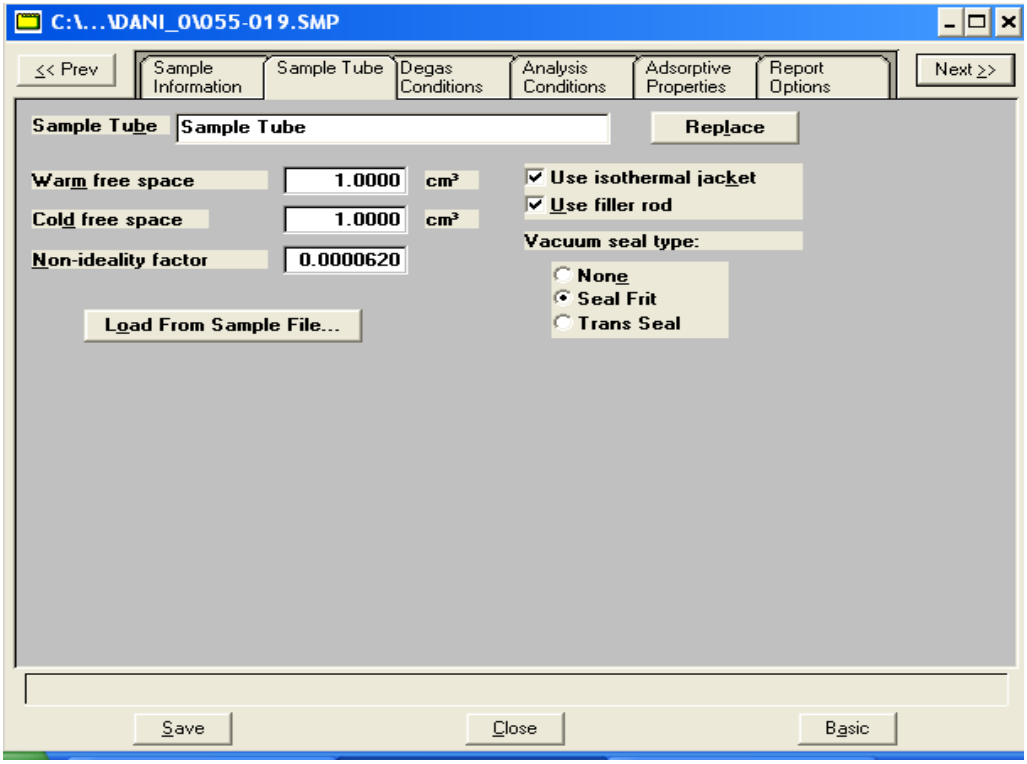
Em File name, o operador deverá por o nome do arquivo que deseja salvar. Em seguida, ao clicar em OK aparecerá a seguinte mensagem:



Clicar em Yes a fim de criar uma ficha com os dados da amostra para o experimento a ser realizado.

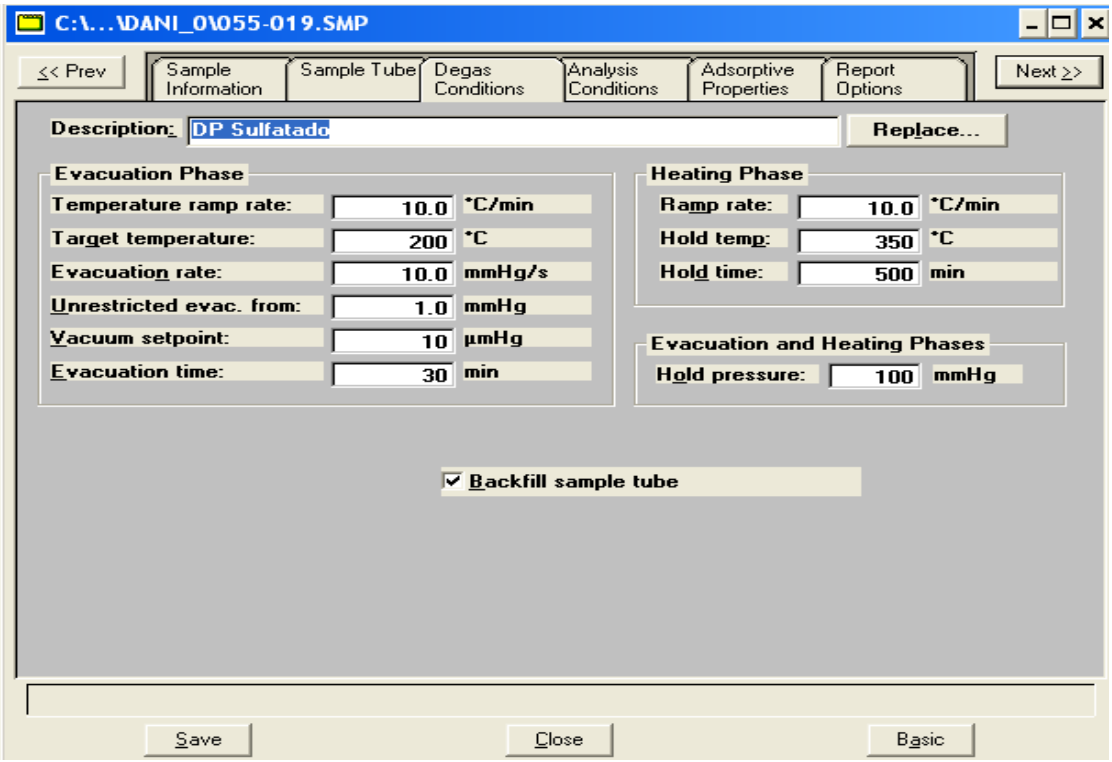


No campo Sample, descrever as características da amostra. Em Operator, escrever o nome do operador. Adicionar a massa do tubo com a amostra em Mass. Logo após preencher estes campos, clicar em Sample Tubo.



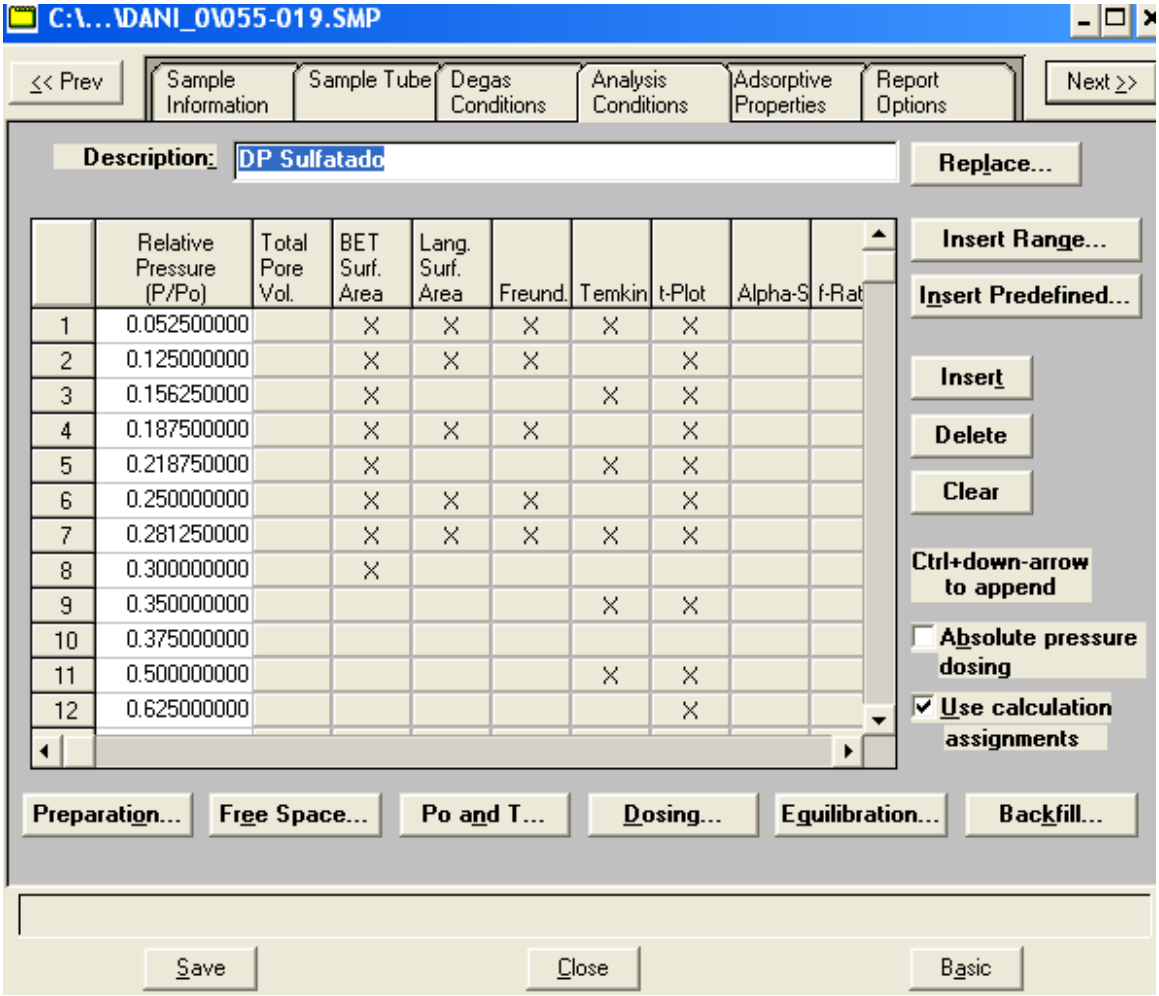
Para os tubos, todos os parâmetros descritos nos campos a serem preenchidos já foram medidos e eles não variam, pois os tubos usados são sempre os mesmos.

Clicar em Degas Conditions.



Nesta pasta são descritas as condições que as amostras serão submetidas no Degas, tais como: taxa de aquecimento, taxa de evacuação, tempo de evacuação e assim por diante. Para cada tipo de amostra, variam-se estes parâmetros.

O próximo passo é ajustar os valores para as condições de análise.

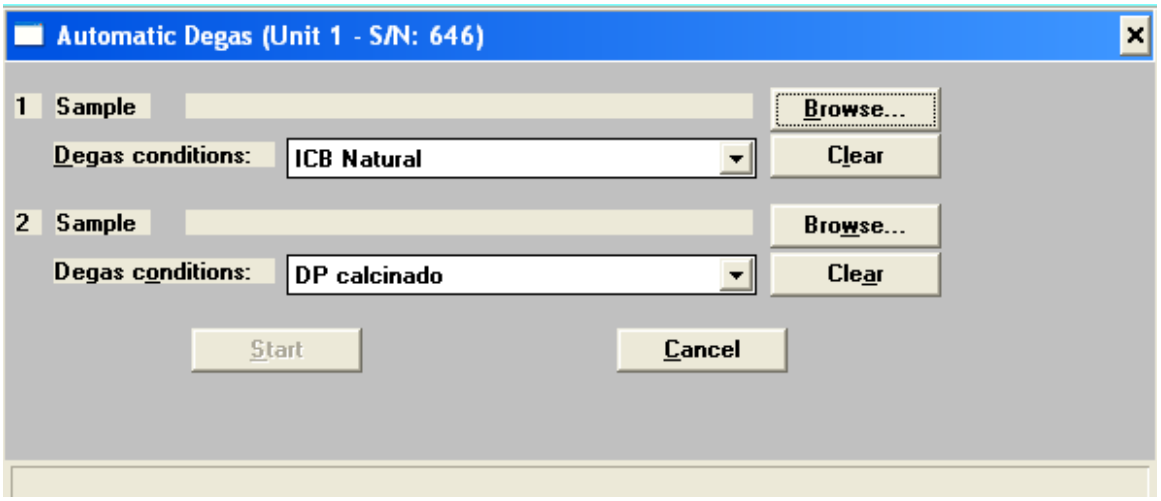


Nesta janela são definidos os pontos que serão analisados para cada modelo.

Esses pontos foram definidos depois de uma série de experimentos. Para cada tipo de amostra são analisados diferentes pontos.

Clicar em Save.

Voltando a primeira janela aberta, clicar em Unit 1 e clicar na opção Start Degas.

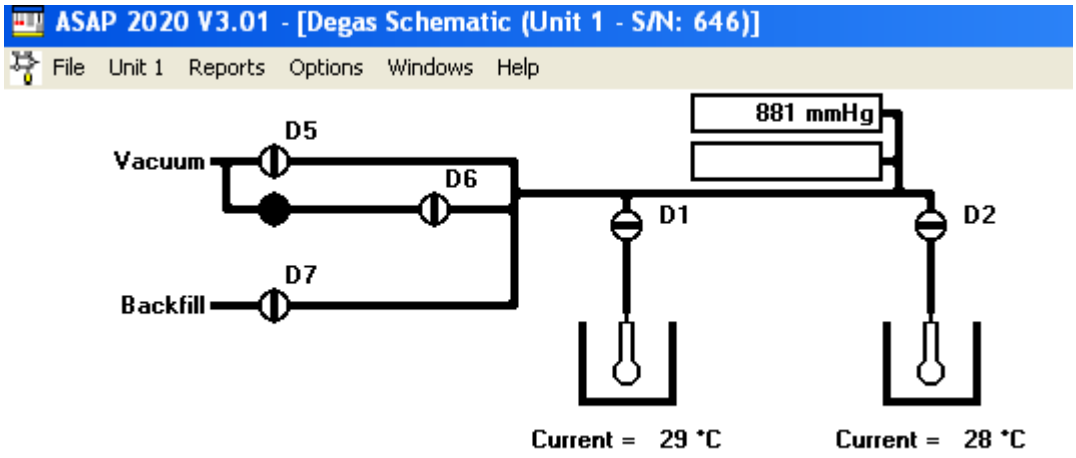


Aparecerá uma janela para se adicionar as amostras para o Degas. Selecionar a ficha em Browse....

Não esquecer de colocar os tubos das respectivas amostras no equipamento e lembrar de colocar a manta de aquecimento.

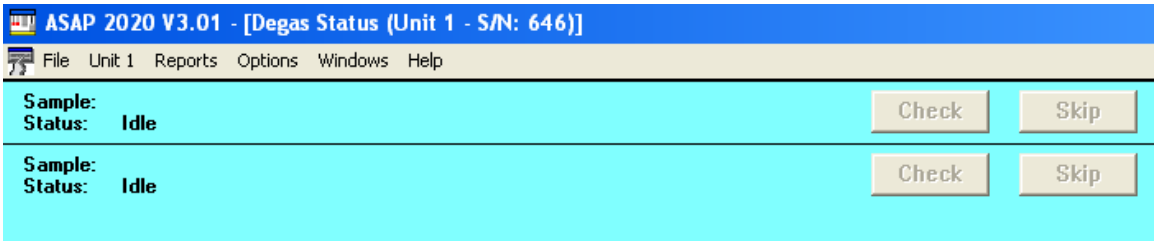
Clicar em Start.

Durante o Degas, é possível acompanhar os procedimentos do equipamento pelo esquema apresentado abaixo. O desenho da válvula muda de cor quando ela se abre. Para visualizar este esquema, clicar em Unit 1, Degas e Show Degas Schematic.

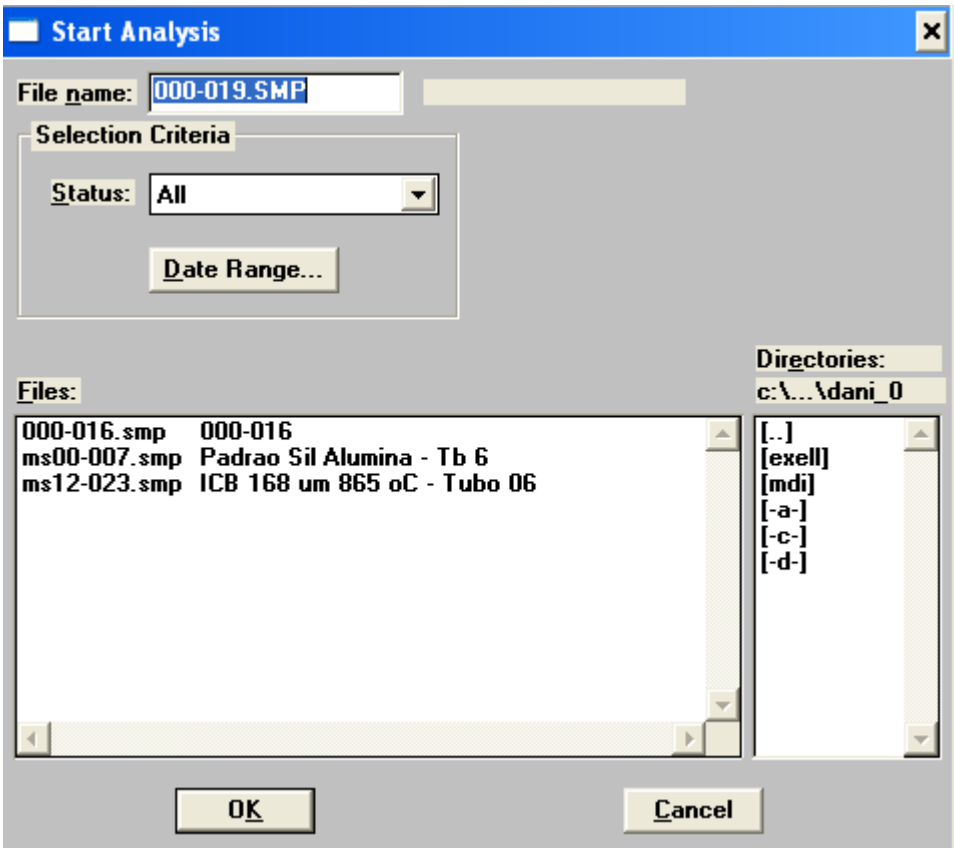


Ao terminar o Degas, aparecerá na janela: Status: Idle. O tubo já poderá ser retirado do

equipamento a fim de ser pesado antes de iniciar a análise.

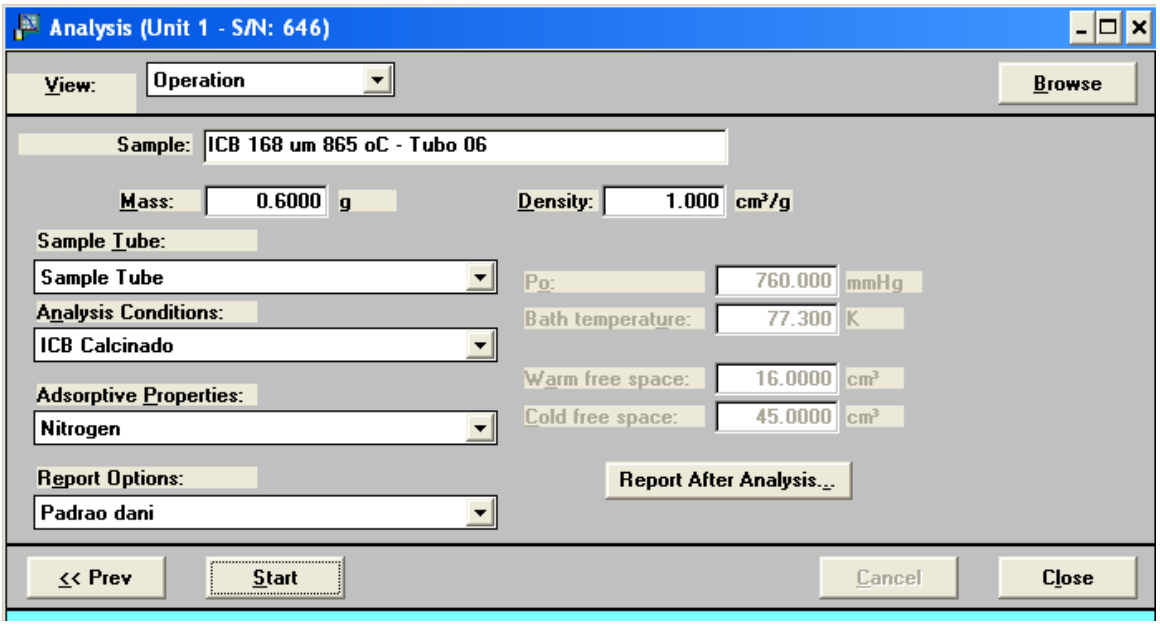


Após pesar o tubo retirado do Degas, Clicar em Unit 1, Sample Analysis.



Em File Sample, colocar o nome da amostra e em Status: selecionar a opção Prepared. Em seguida, aparecerão todas as amostras que foram condicionadas ao Degas.

Clique na amostra que será analisada e em seguida, clique em ok.



Aparecerá uma janela com um campo para modificar a massa após o Degas.

Colocar nitrogênio líquido nos suportes para análise.

Colocar a manta no tubo.

Colocar o Tubo no equipamento e clicar em Start.

Para acompanhar o procedimento esquemático do equipamento durante a análise, Clicar em Unit 1 e em seguida Show Instrument Shematic.

Quando a análise terminar, aparecerá a mensagem Idle.

Pesar novamente o tubo e verificar se a massa final do tubo permaneceu próxima à massa medida antes da análise. Geralmente a massa do final do teste permanece igual à do início. Uma variação de 0,01g é tolerável. Se variar muito, o teste deverá ser verificado ou até mesmo repetido.

Procedimento para tirar os dados do ASAP.

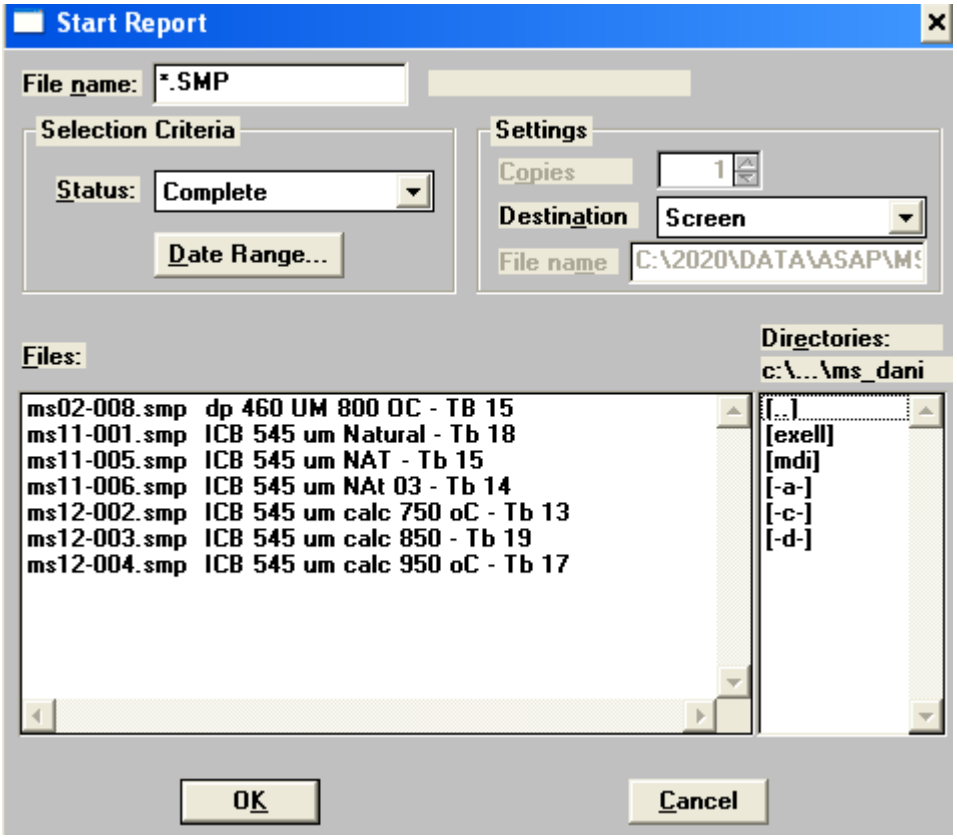
Ligar o Equipamento,

Ligar o computador,

Clicar em Owner, e em seguida ASAP 2020.

Clicar em Reports e Start Reports.

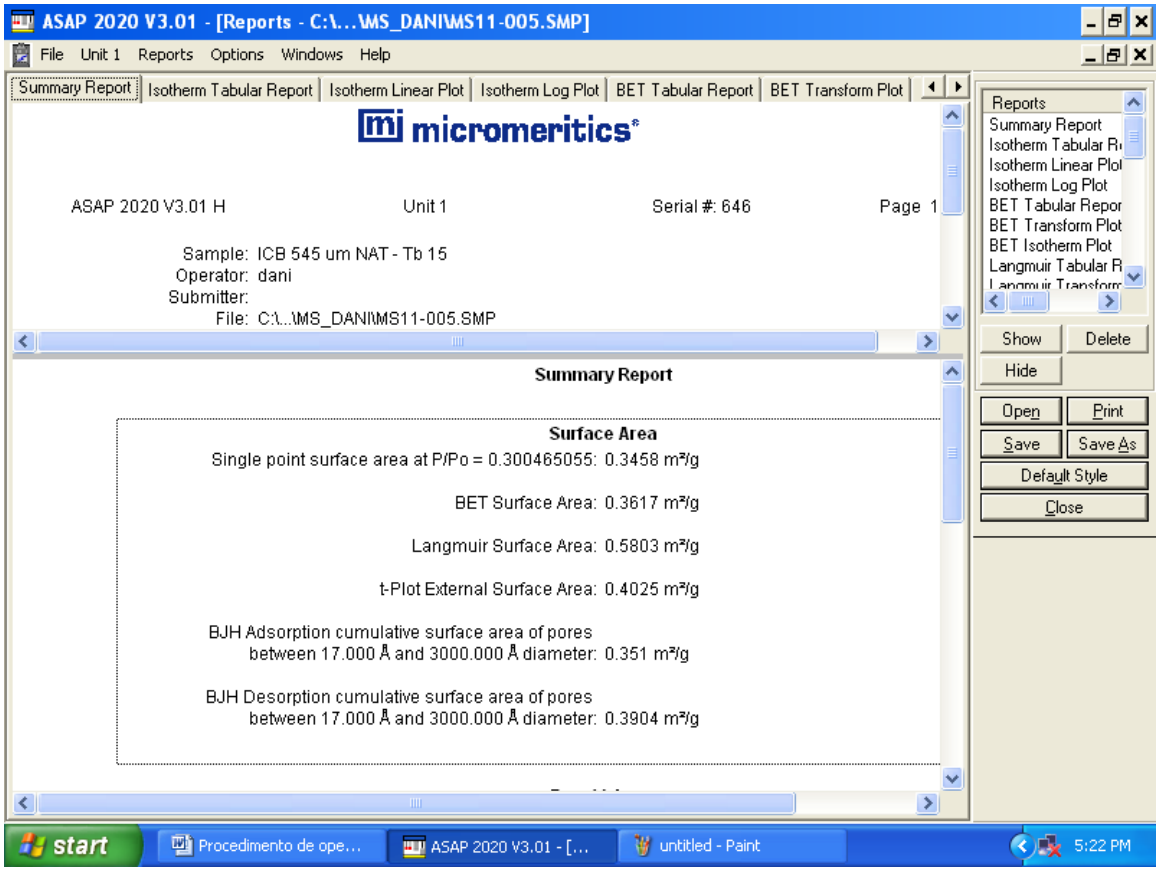
No diretório, clicar na pasta com o nome que foi salvo no início do procedimento, em Sample Information.



Clicar na análise de interesse e em seguida, em OK.

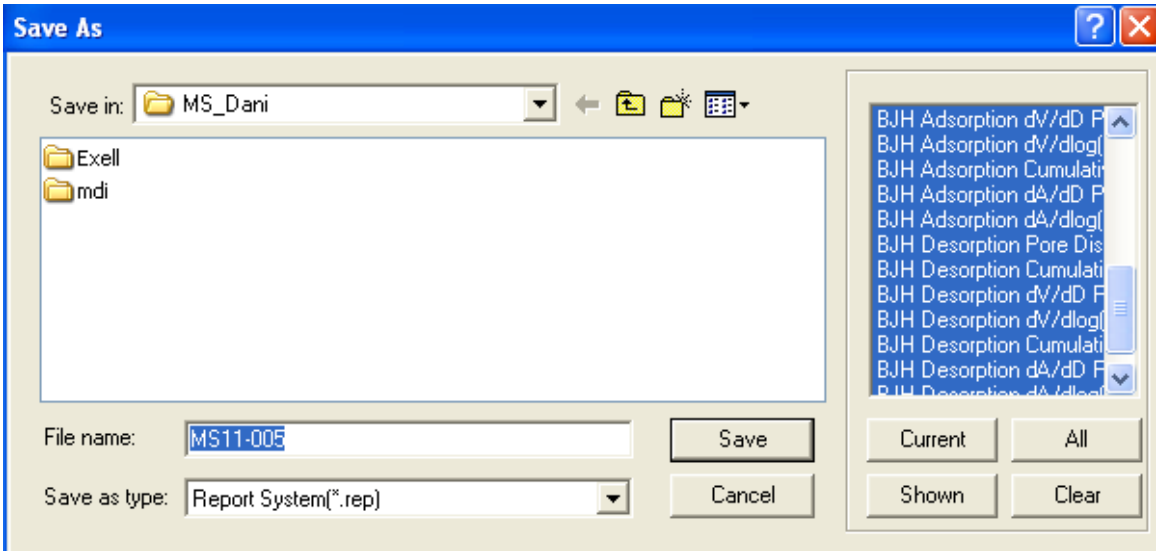
Aparecerá a seguinte janela:

Clicar em OK.



Esta janela mostra todos os resultados obtidos: área superficial BET, diâmetro de poros, volume dos poros, isotermas, entre outros.

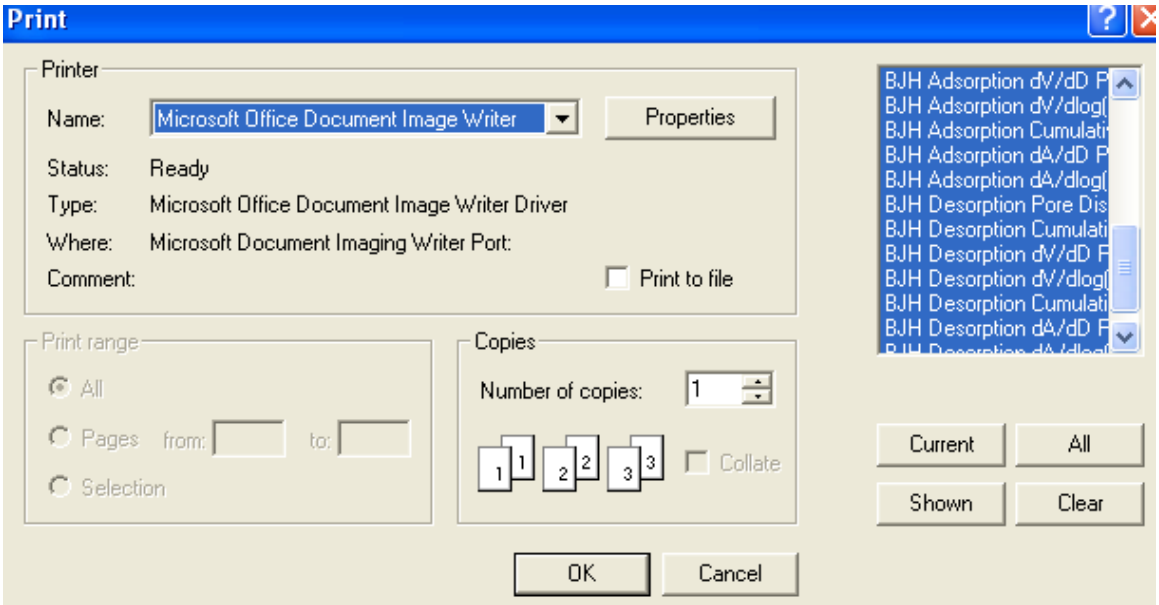
Para converter o arquivo para Excel, Clicar em Save as, escolher a pasta onde o arquivo será salvo. Em save as type, selecionar Spreadsheet (*.xls).



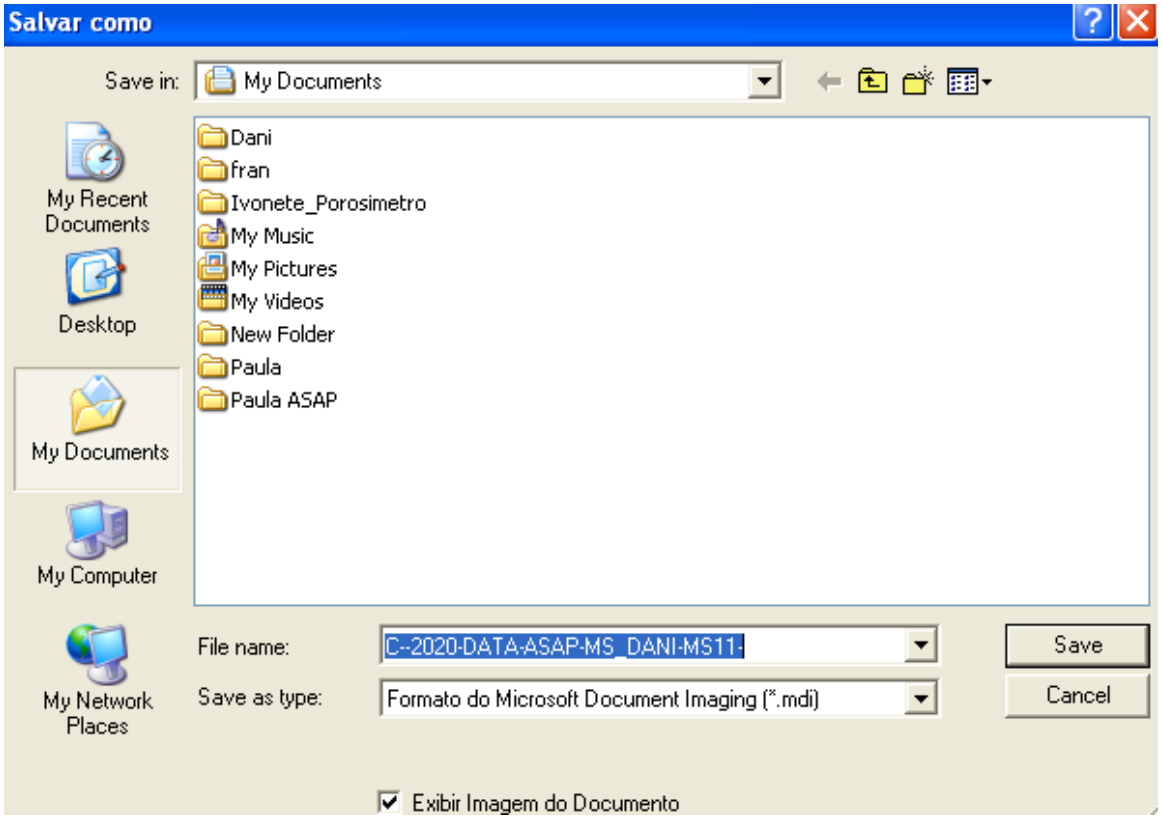
Clicar em Save.

Para salvar o documento no formato MDI, clicar em Print.

Em Name, selecionar a opção Microsoft Office Document Image Writer.



Clicar em OK.



Salvar na pasta desejada e escolher o formato (*.mdi).

Clicar em Save.

Procedimento para limpeza do equipamento

Desligar o equipamento;

Desligar as bombas;

Fechar os cilindros de gases;

Retirar todos os tubos cuidadosamente.

Procedimento para lavagem:

Lavar todos os tubos com água e detergente especial;

Colocá-los no banho ultrassônico (sem aquecimento) por aproximadamente uma hora,

juntamente com água e sabão.

Após uma hora, retirar do banho e lavar com água a fim de tirar todo o sabão.

Verificar se não sobraram resíduos das amostras nos tubos.

Em seguida, lavar os tubos com álcool isopropílico.

Deixar os frascos na estufa por pelo menos 10 horas, com temperatura variando de 100 ^{o}C e 150 ^{o}C.

APÊNDICE D: VALORES DE MA, MC E MF PARA EXPERIMENTOS REALIZADO COM O CALCÁRIO DP E ICB.

Valores de M_A, M_C e M_F para os experimentos realizados com o calcário DP (Tabela 27 e Tabela 28)

Tabela 27: Valores de M_A, M_C e M_F para o cálculo da conversão para os experimentos do planejamento com 3 repetições do ponto central para o calcário DP.

Experimentos	M_A	M_C	M_F	*Conversão*	*Conversão (%)*
1	10,40	7,16	10,54	0,453	45,3
2	10,05	6,78	9,93	0,437	43,7
3	10.02	6,47	9,77	0,459	45,9
4	10.09	6,68	10,22	0,489	48,9
5	9,97	6,14	9,40	0,455	45,5
6	10,31	7,29	10,76	0, 469	46,9
7	9,97	6,59	9,97	0,473	47,3
8	10,15	7,02	10,21	0,492	49,2
9	10,35	6,83	10,85	0,542	54,2
10	10,41	7,16	10,52	0,451	45,1
11	10,23	7,02	10,64	0,499	49,9

Tabela 28: Valores de M_A, M_C e M_F para o cálculo da conversão para os experimentos do planejamento com 5 repetições do ponto central para o calcário DP.

Experimentos	M_A	M_C	M_F	*Conversão*	*Conversão (%)*
1	10,40	7,16	10,54	0,453	45,3
2	10,05	6,78	9,93	0,437	43,7
3	10.02	6,47	9,77	0,459	45,9
4	10.09	6,68	10,22	0,489	48,9
5	9,97	6,14	9,40	0,455	45,5
6	10,31	7,29	10,76	0, 469	46,9
7	9,97	6,59	9,97	0,473	47,3
8	10,15	7,02	10,21	0,492	49,2
9	10,35	6,83	10,85	0,542	54,2
10	9,95	6,23	10,12	0,545	54,5
11	9,70	6,42	9,87	0,496	49,6
12	10,27	7,18	10,84	0,497	49,7
13	10,35	6,83	10,85	0,542	54,2

Valores de M_A, M_C e M_F para os experimentos realizados com o calcário ICB (Tabela 29 e Tabela 30).

Tabela 29: Valores de M_A, M_C e M_F para o cálculo da conversão para os experimentos do planejamento com 5 repetições do ponto central para o calcário ICB.

Experimentos	M_A	M_C	M_F	*Conversão*	*Conversão (%)*
1	10,26	6,11	8,96	0,387	38,7
2	9,92	5,67	8,00	0,327	32,7
3	9,88	5,91	8,24	0,328	32,8
4	9,49	5,78	7,72	0,285	28,5
5	10,10	5,83	8,46	0,363	36,3
6	9,74	5,65	7,69	0,292	29,2
7	10,32	6,07	9,05	0,403	40,3
8	10,58	6,06	8,68	0,345	34,5
9	10,2	5,97	8,92	0,404	40,3
10	10,00	5,82	8,41	0,361	36,1
11	10,09	5,61	8,37	0,381	38,1
12	9,92	5,85	8,63	0,391	39,1
13	10,10	5,97	8,52	0,352	35,2

Tabela 30:Valores de M_A, M_C e M_F para o cálculo da conversão para os experimentos do segundo planejamento com 5 repetições do ponto central para o calcário ICB.

Experimentos	M_A	M_C	M_F	*Conversão*	*Conversão (%)*
1	9,57	5,88	7,91	0,296	29,6
2	10,07	6,21	8,92	0,375	37,5
3	10,33	6,50	8,98	0,335	33,5
4	10,35	6,24	8,98	0,369	36,9
5	9,54	5,41	7,40	0,291	29,1
6	9,87	5,96	8,24	0,322	32,2
7	9,75	5,79	7,76	0,282	28,2
8	10,28	6,32	8,35	0,275	27,5
9	9,85	5,59	8,08	0,352	35,2
10	9,28	5,40	7,74	0,352	35,2
11	10,15	6,19	9,04	0,392	39,2
12	9,14	5,39	7,77	0,363	36,3
13	9,86	5,80	8,49	0,380	38,0

APÊNDICE E: PLANILHAS GERADAS A PARTIR DO EXCEL PARA A CONSTRUÇÃO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE CADA CALCÁRIO.

Planilha do calcário DP do planejamento com 3 repetições na condição do ponto central (Figura 48).

	Passo	0,14																			
	-1,4	-1,27	-1,13	-0,99	-0,85	-0,71	-0,57	-0,42	-0,28	-0,14	0,00	0,14	0,28	0,42	0,57	0,71	0,85	0,99	1,13	1,27	1,41
-1,41	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
-1,27	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
-1,13	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
-0,99	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
-0,85	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
-0,71	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
-0,57	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
-0,42	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
-0,28	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
-0,14	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
0,00	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
0,14	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
0,28	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
0,42	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
0,57	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
0,71	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
0,85	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
0,99	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
1,13	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
1,27	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3
1,41	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3	49,3

Figura 48: Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do primeiro planejamento do calcário DP com 3 repetições no ponto central.

Planilha do calcário DP do segundo planejamento com 5 repetições na condição do ponto central (Figura 49).

	Passo	0,19																			
	-1,5	-1,3	-1,1	-1,0	-0,8	-0,6	-0,4	-0,2	0,0	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,6	1,8	2,0	2,2
-1,41	37,0	39,4	41,4	43,1	44,5	45,6	46,3	46,8	46,9	46,7	46,2	45,4	44,2	42,8	41,0	38,9	36,5	33,8	30,7	27,4	23,7
-1,27	37,5	39,9	41,9	43,7	45,1	46,2	47,0	47,5	47,7	47,5	47,1	46,3	45,2	43,7	42,0	40,0	37,6	34,9	31,9	28,6	24,9
-1,13	37,9	40,3	42,4	44,2	45,7	46,8	47,7	48,2	48,4	48,3	47,8	47,1	46,0	44,6	42,9	40,9	38,6	35,9	33,0	29,7	26,1
-0,99	38,2	40,7	42,8	44,7	46,2	47,4	48,2	48,8	49,0	49,0	48,6	47,9	46,8	45,5	43,8	41,9	39,6	36,9	34,0	30,8	27,2
-0,85	38,5	41,0	43,2	45,1	46,6	47,8	48,8	49,4	49,6	49,6	49,2	48,6	47,6	46,3	44,7	42,7	40,5	37,9	35,0	31,8	28,3
-0,71	38,7	41,3	43,5	45,4	47,0	48,3	49,2	49,9	50,2	50,2	49,9	49,2	48,3	47,0	45,4	43,5	41,3	38,8	35,9	32,7	29,3
-0,57	38,9	41,5	43,7	45,7	47,3	48,6	49,6	50,3	50,6	50,7	50,4	49,8	48,9	47,7	46,1	44,3	42,1	39,6	36,8	33,6	30,2
-0,42	39,0	41,6	43,9	45,9	47,6	48,9	50,0	50,7	51,1	51,1	50,9	50,4	49,5	48,3	46,8	45,0	42,8	40,4	37,6	34,5	31,1
-0,28	39,1	41,7	44,1	46,1	47,8	49,2	50,2	51,0	51,4	51,5	51,3	50,8	50,0	48,8	47,4	45,6	43,5	41,1	38,3	35,3	31,9
-0,14	39,1	41,8	44,1	46,2	47,9	49,4	50,5	51,3	51,7	51,9	51,7	51,2	50,4	49,3	47,9	46,2	44,1	41,7	39,0	36,0	32,7
0,00	39,0	41,7	44,1	46,2	48,0	49,5	50,6	51,5	52,0	52,2	52,0	51,6	50,8	49,8	48,4	46,7	44,6	42,3	39,6	36,7	33,4
0,14	38,9	41,6	44,1	46,2	48,1	49,6	50,7	51,6	52,2	52,4	52,3	51,9	51,2	50,1	48,8	47,1	45,1	42,8	40,2	37,3	34,0
0,28	38,7	41,5	44,0	46,2	48,0	49,6	50,8	51,7	52,3	52,6	52,5	52,1	51,5	50,5	49,2	47,5	45,6	43,3	40,7	37,8	34,6
0,42	38,5	41,3	43,8	46,0	47,9	49,5	50,8	51,7	52,4	52,7	52,7	52,3	51,7	50,7	49,4	47,9	45,9	43,7	41,2	38,3	35,1
0,57	38,2	41,0	43,6	45,9	47,8	49,4	50,7	51,7	52,4	52,7	52,7	52,5	51,8	50,9	49,7	48,1	46,3	44,1	41,6	38,7	35,6
0,71	37,8	40,7	43,3	45,6	47,6	49,2	50,6	51,6	52,3	52,7	52,8	52,5	52,0	51,1	49,9	48,4	46,5	44,4	41,9	39,1	36,0
0,85	37,4	40,3	43,0	45,3	47,3	49,0	50,4	51,5	52,2	52,6	52,7	52,5	52,0	51,2	50,0	48,5	46,7	44,6	42,2	39,4	36,4
0,99	36,9	39,9	42,6	45,0	47,0	48,7	50,2	51,3	52,0	52,5	52,6	52,5	52,0	51,2	50,1	48,6	46,9	44,8	42,4	39,7	36,7
1,13	36,4	39,4	42,1	44,5	46,6	48,4	49,9	51,0	51,8	52,3	52,5	52,4	51,9	51,1	50,1	48,7	46,9	44,9	42,6	39,9	36,9
1,27	35,8	38,9	41,6	44,1	46,2	48,0	49,5	50,7	51,5	52,1	52,3	52,2	51,8	51,1	50,0	48,6	47,0	45,0	42,7	40,0	37,1
1,41	35,1	38,3	41,1	43,5	45,7	47,5	49,1	50,3	51,2	51,8	52,0	52,0	51,6	50,9	49,9	48,6	46,9	45,0	42,7	40,1	37,2

Figura 49: Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do segundo planejamento do calcário DP com 5 repetições no ponto central.

Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do primeiro planejamento do calcário ICB com 5 repetições no ponto central (Figura 50).

	Passo	0,14																			
	-1,41	-1,27	-1,13	-0,99	-0,85	-0,71	-0,57	-0,42	-0,28	-0,14	0,00	0,14	0,28	0,42	0,57	0,71	0,85	0,99	1,13	1,27	1,41
-1,41	38,4	39,1	39,6	40,1	40,4	40,6	40,6	40,6	40,4	40,2	39,8	39,3	38,6	37,9	37,0	36,0	35,0	33,7	32,4	31,0	29,4
-1,27	38,2	38,9	39,4	39,9	40,2	40,4	40,5	40,4	40,3	40,0	39,6	39,1	38,5	37,8	36,9	36,0	34,9	33,7	32,3	30,9	29,4
-1,13	37,9	38,6	39,2	39,6	40,0	40,2	40,3	40,2	40,1	39,8	39,5	39,0	38,4	37,6	36,8	35,8	34,8	33,6	32,3	30,8	29,3
-0,99	37,7	38,4	38,9	39,4	39,7	39,9	40,0	40,0	39,9	39,7	39,3	38,8	38,2	37,5	36,7	35,7	34,7	33,5	32,2	30,8	29,2
-0,85	37,4	38,1	38,7	39,1	39,5	39,7	39,8	39,8	39,7	39,5	39,1	38,6	38,0	37,3	36,5	35,6	34,5	33,4	32,1	30,7	29,1
-0,71	37,1	37,8	38,4	38,8	39,2	39,4	39,6	39,6	39,5	39,2	38,9	38,4	37,9	37,2	36,4	35,4	34,4	33,2	31,9	30,5	29,0
-0,57	36,7	37,5	38,1	38,5	38,9	39,2	39,3	39,3	39,2	39,0	38,7	38,2	37,7	37,0	36,2	35,2	34,2	33,1	31,8	30,4	28,9
-0,42	36,4	37,1	37,7	38,2	38,6	38,9	39,0	39,0	39,0	38,8	38,4	38,0	37,4	36,8	36,0	35,1	34,0	32,9	31,6	30,3	28,8
-0,28	36,0	36,8	37,4	37,9	38,3	38,6	38,7	38,8	38,7	38,5	38,2	37,7	37,2	36,5	35,7	34,8	33,8	32,7	31,5	30,1	28,6
-0,14	35,7	36,4	37,0	37,6	38,0	38,2	38,4	38,5	38,4	38,2	37,9	37,5	36,9	36,3	35,5	34,6	33,6	32,5	31,3	29,9	28,4
0,00	35,3	36,0	36,7	37,2	37,6	37,9	38,1	38,1	38,1	37,9	37,6	37,2	36,7	36,0	35,3	34,4	33,4	32,3	31,0	29,7	28,2
0,14	34,9	35,6	36,3	36,8	37,2	37,5	37,7	37,8	37,7	37,6	37,3	36,9	36,4	35,7	35,0	34,1	33,1	32,0	30,8	29,5	28,0
0,28	34,4	35,2	35,9	36,4	36,8	37,2	37,4	37,4	37,4	37,2	37,0	36,6	36,1	35,4	34,7	33,8	32,9	31,8	30,6	29,2	27,8
0,42	34,0	34,8	35,4	36,0	36,4	36,8	37,0	37,1	37,0	36,9	36,6	36,2	35,7	35,1	34,4	33,5	32,6	31,5	30,3	29,0	27,6
0,57	33,5	34,3	35,0	35,6	36,0	36,4	36,6	36,7	36,6	36,5	36,3	35,9	35,4	34,8	34,1	33,2	32,3	31,2	30,0	28,7	27,3
0,71	33,0	33,9	34,5	35,1	35,6	35,9	36,1	36,3	36,2	36,1	35,9	35,5	35,0	34,4	33,7	32,9	32,0	30,9	29,7	28,4	27,0
0,85	32,6	33,4	34,1	34,7	35,1	35,5	35,7	35,8	35,8	35,7	35,5	35,1	34,7	34,1	33,4	32,6	31,6	30,6	29,4	28,1	26,7
0,99	32,0	32,9	33,6	34,2	34,7	35,0	35,3	35,4	35,4	35,3	35,1	34,7	34,3	33,7	33,0	32,2	31,3	30,2	29,1	27,8	26,4
1,13	31,5	32,3	33,1	33,7	34,2	34,5	34,8	34,9	35,0	34,9	34,6	34,3	33,9	33,3	32,6	31,8	30,9	29,9	28,7	27,5	26,1
1,27	31,0	31,8	32,5	33,2	33,7	34,0	34,3	34,5	34,5	34,4	34,2	33,9	33,4	32,9	32,2	31,4	30,5	29,5	28,4	27,1	25,7
1,41	30,4	31,3	32,0	32,6	33,1	33,5	33,8	34,0	34,0	33,9	33,7	33,4	33,0	32,5	31,8	31,0	30,1	29,1	28,0	26,7	25,4

Figura 50: Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do primeiro planejamento do calcário ICB com 5 repetições no ponto central.

Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do segundo planejamento do calcário ICB com 5 repetições no ponto central (Figura 51).

	Passo	0,16																			
	-1,6	-1,4	-1,3	-1,1	-0,9	-0,8	-0,6	-0,4	-0,3	-0,1	0,0	0,2	0,4	0,5	0,7	0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,7
-1,41	19,6	21,3	22,8	24,2	25,5	26,6	27,7	28,6	29,5	30,2	30,8	31,3	31,7	32,0	32,1	32,2	32,1	31,9	31,6	31,2	30,7
-1,27	21,1	22,7	24,1	25,5	26,8	27,9	28,9	29,9	30,7	31,4	32,0	32,4	32,8	33,0	33,2	33,2	33,1	32,9	32,6	32,2	31,6
-1,13	22,3	23,9	25,4	26,7	28,0	29,1	30,1	31,0	31,8	32,4	33,0	33,4	33,8	34,0	34,1	34,1	34,0	33,8	33,4	33,0	32,4
-0,99	23,5	25,1	26,5	27,8	29,0	30,1	31,1	32,0	32,7	33,4	33,9	34,3	34,6	34,8	34,9	34,9	34,7	34,5	34,1	33,6	33,0
-0,85	24,6	26,1	27,5	28,8	30,0	31,1	32,0	32,9	33,6	34,2	34,7	35,1	35,4	35,6	35,6	35,6	35,4	35,1	34,7	34,2	33,6
-0,71	25,5	27,0	28,4	29,7	30,8	31,9	32,8	33,6	34,3	34,9	35,4	35,8	36,0	36,2	36,2	36,1	35,9	35,6	35,2	34,7	34,0
-0,57	26,4	27,8	29,2	30,4	31,6	32,6	33,5	34,3	35,0	35,5	36,0	36,3	36,5	36,7	36,7	36,6	36,3	36,0	35,6	35,0	34,3
-0,42	27,1	28,5	29,9	31,1	32,2	33,2	34,0	34,8	35,5	36,0	36,4	36,7	36,9	37,0	37,0	36,9	36,6	36,3	35,8	35,2	34,5
-0,28	27,7	29,1	30,4	31,6	32,7	33,6	34,5	35,2	35,9	36,4	36,8	37,1	37,2	37,3	37,3	37,1	36,8	36,4	35,9	35,3	34,6
-0,14	28,2	29,6	30,9	32,0	33,1	34,0	34,8	35,5	36,1	36,6	37,0	37,3	37,4	37,5	37,4	37,2	36,9	36,5	36,0	35,3	34,6
0,00	28,6	29,9	31,2	32,3	33,3	34,2	35,0	35,7	36,3	36,8	37,1	37,4	37,5	37,5	37,4	37,2	36,9	36,4	35,9	35,2	34,4
0,14	28,8	30,2	31,4	32,5	33,5	34,4	35,1	35,8	36,4	36,8	37,1	37,3	37,4	37,4	37,3	37,0	36,7	36,2	35,7	35,0	34,2
0,28	29,0	30,3	31,5	32,6	33,5	34,4	35,1	35,8	36,3	36,7	37,0	37,2	37,3	37,2	37,1	36,8	36,4	35,9	35,3	34,6	33,8
0,42	29,0	30,3	31,5	32,5	33,5	34,3	35,0	35,6	36,1	36,5	36,8	36,9	37,0	36,9	36,7	36,4	36,0	35,5	34,9	34,1	33,3
0,57	28,9	30,2	31,3	32,3	33,3	34,1	34,8	35,4	35,8	36,2	36,4	36,6	36,6	36,5	36,3	36,0	35,5	35,0	34,3	33,6	32,7
0,71	28,7	29,9	31,1	32,1	33,0	33,7	34,4	35,0	35,4	35,7	36,0	36,1	36,1	35,9	35,7	35,4	34,9	34,3	33,7	32,9	32,0
0,85	28,4	29,6	30,7	31,7	32,5	33,3	33,9	34,5	34,9	35,2	35,4	35,5	35,4	35,3	35,0	34,7	34,2	33,6	32,9	32,1	31,1
0,99	28,0	29,1	30,2	31,2	32,0	32,7	33,4	33,9	34,3	34,5	34,7	34,8	34,7	34,5	34,2	33,8	33,3	32,7	32,0	31,1	30,2
1,13	27,4	28,6	29,6	30,5	31,4	32,1	32,7	33,1	33,5	33,8	33,9	33,9	33,8	33,6	33,3	32,9	32,4	31,7	31,0	30,1	29,1
1,27	26,8	27,9	28,9	29,8	30,6	31,3	31,8	32,3	32,6	32,9	33,0	33,0	32,9	32,6	32,3	31,9	31,3	30,6	29,8	28,9	27,9
1,41	26,0	27,1	28,1	29,0	29,7	30,4	30,9	31,3	31,6	31,8	31,9	31,9	31,8	31,5	31,2	30,7	30,1	29,4	28,6	27,7	26,6

Figura 51: Planilha gerada a partir do Excel para construção da superfície de resposta do segundo planejamento do calcário ICB.

APÊNDICE F: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS CALCÁRIOS DP E ICB NATURAIS E CALCINADOS

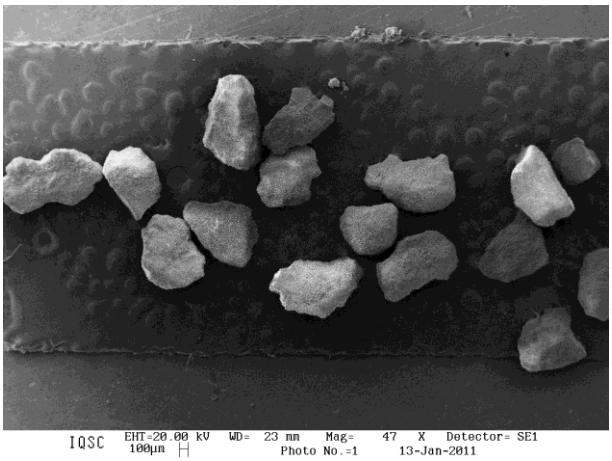


Figura 52: Calcário DP natural com aumento de 47X.

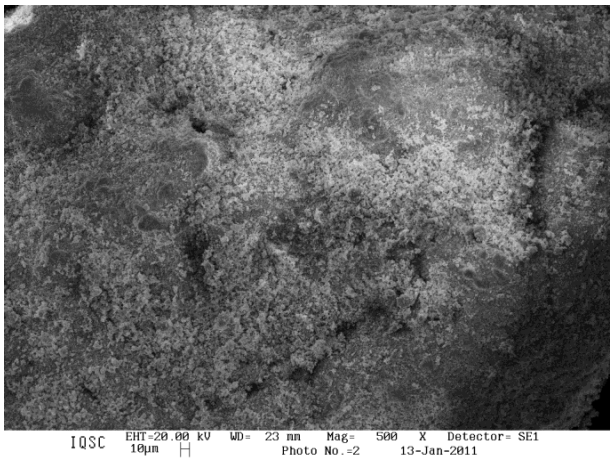


Figura 53: Calcário DP natural com aumento de 500X.

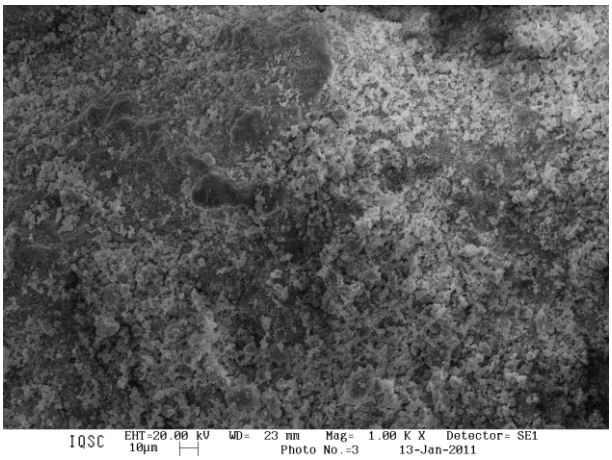


Figura 54: Calcário DP natural com aumento de 1000X.

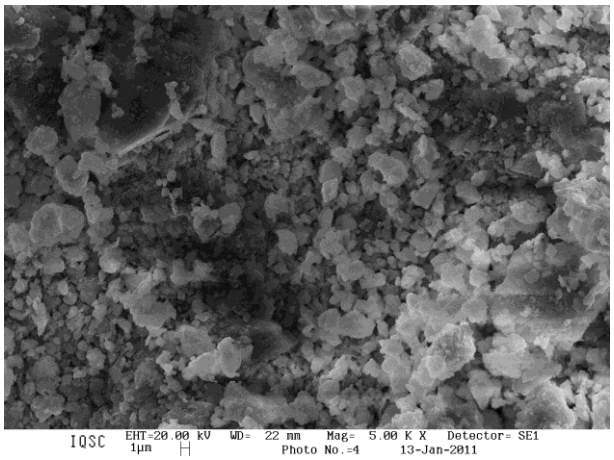


Figura 55: Calcário DP natural com aumento de 5000X.

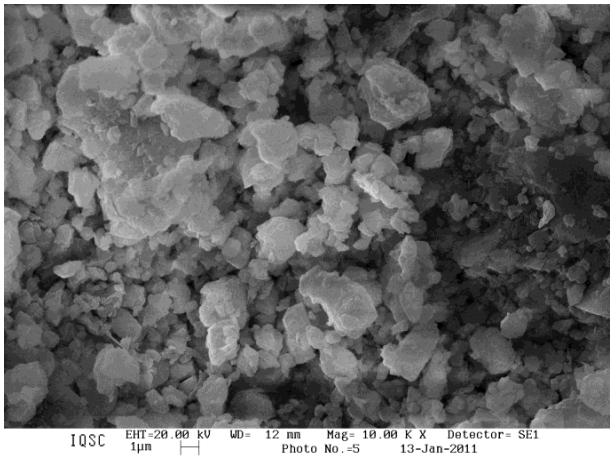


Figura 56: Calcário DP natural com aumento de 10000X.

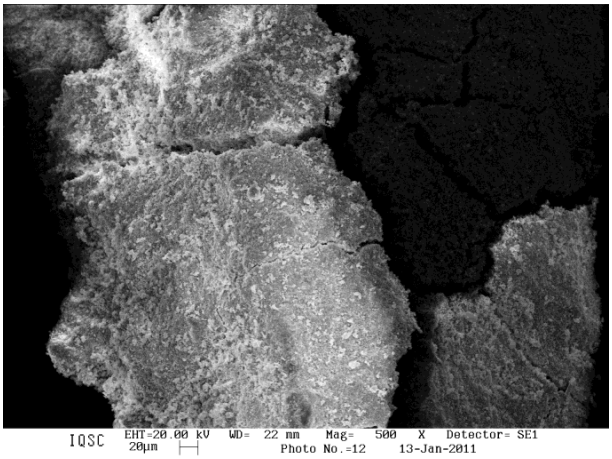


Figura 57: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 500X.

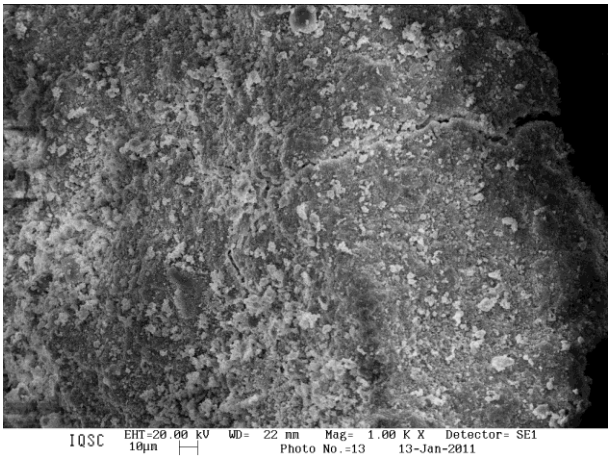


Figura 58: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 1000X.

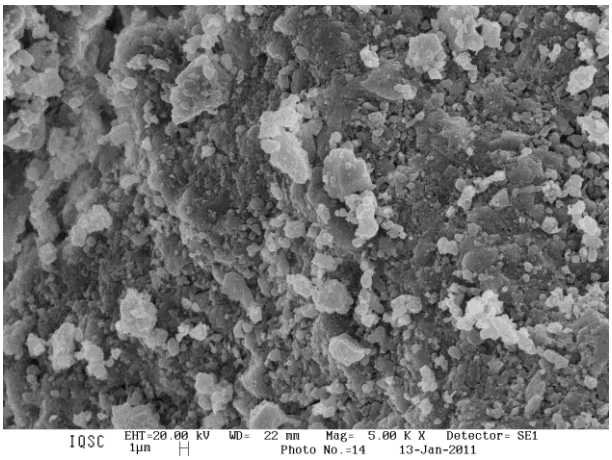


Figura 59: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 5000X.

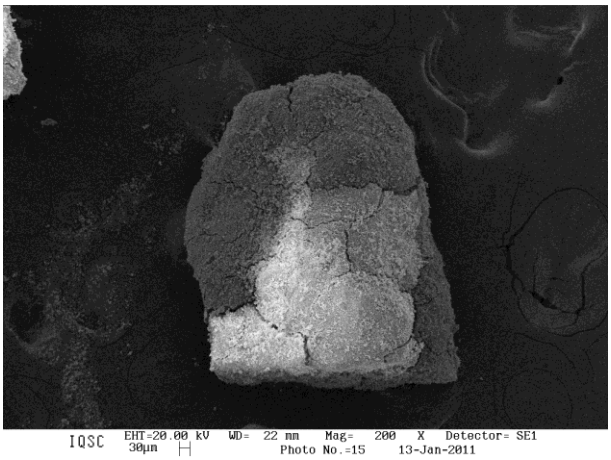


Figura 60: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 200X.

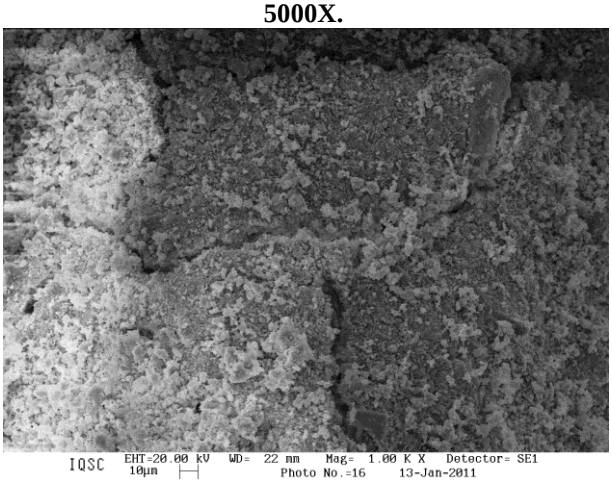


Figura 61: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 1000X.

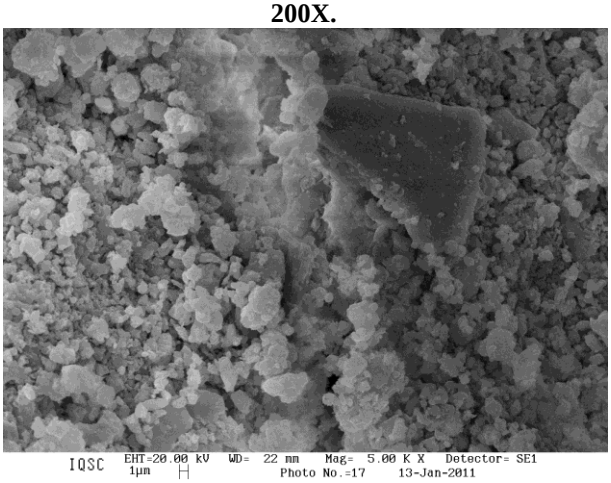


Figura 62: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 5000X.

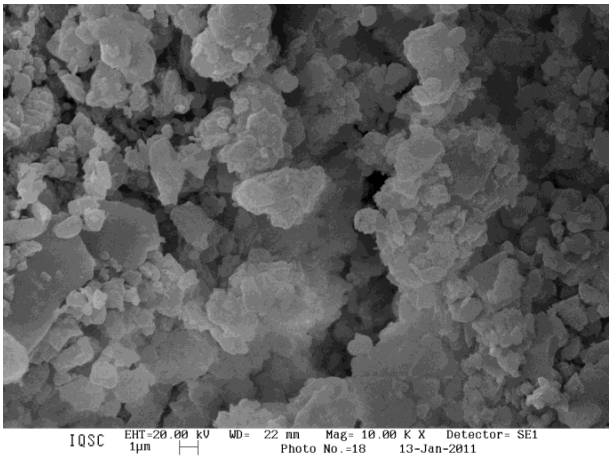


Figura 63: DP calcinado a 850 ^{o}C com aumento de 10000X.

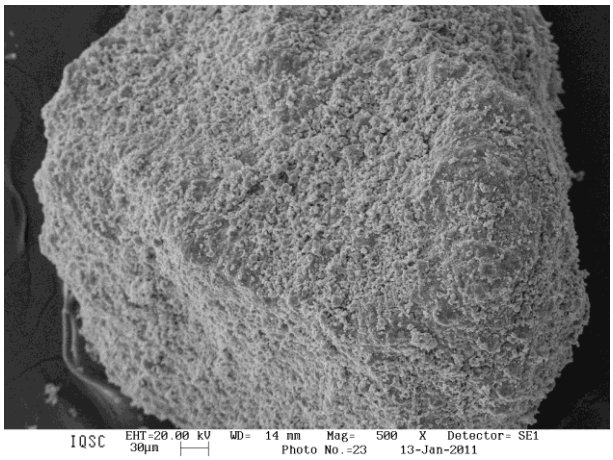


Figura 64: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C com aumento de 500X.

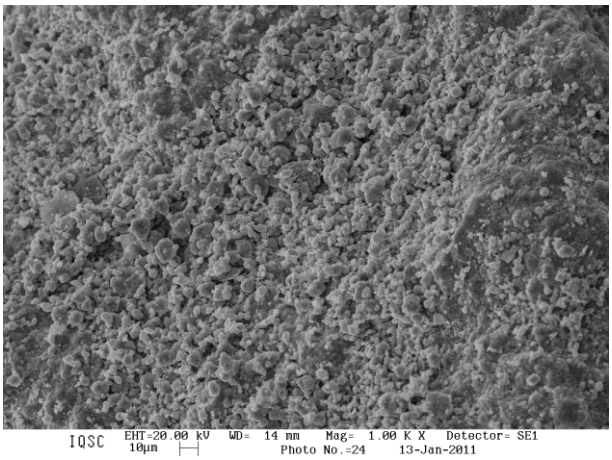


Figura 65: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C com aumento de 1000X.

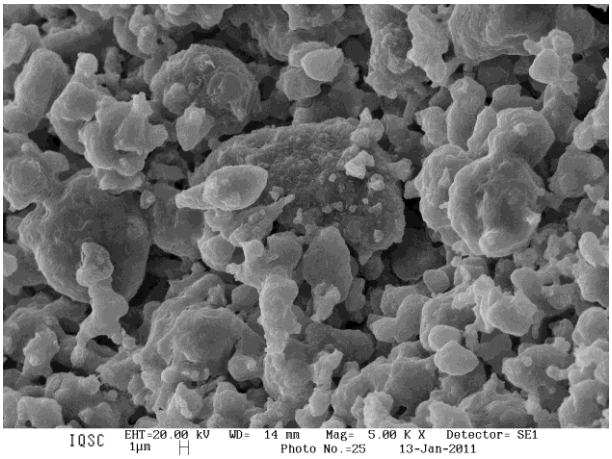


Figura 66: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C com aumento de 5000X.

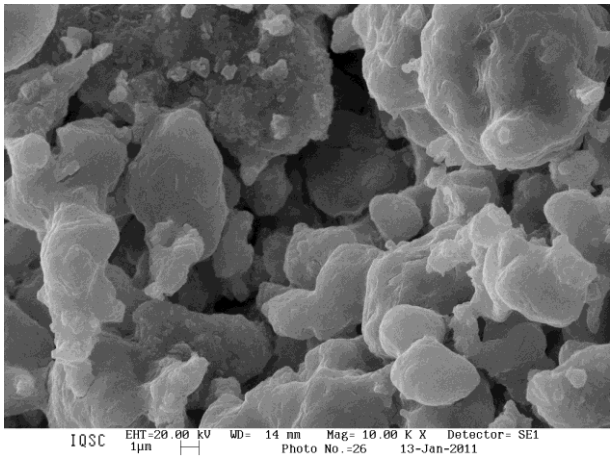


Figura 67: Calcário DP sulfatado a 850 ^{o}C com aumento de 10000X.

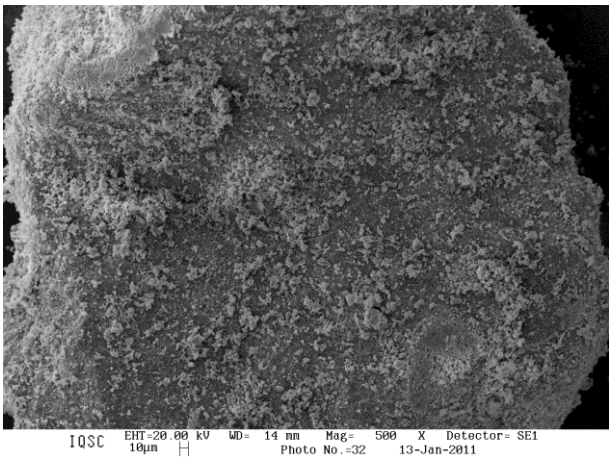


Figura 68: Calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 500X.

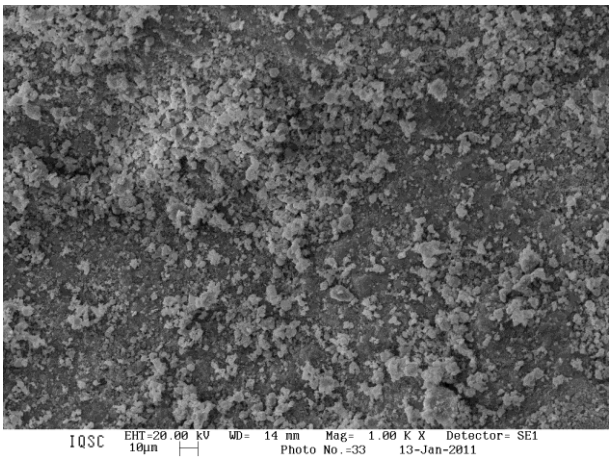


Figura 69: Calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 1000X.

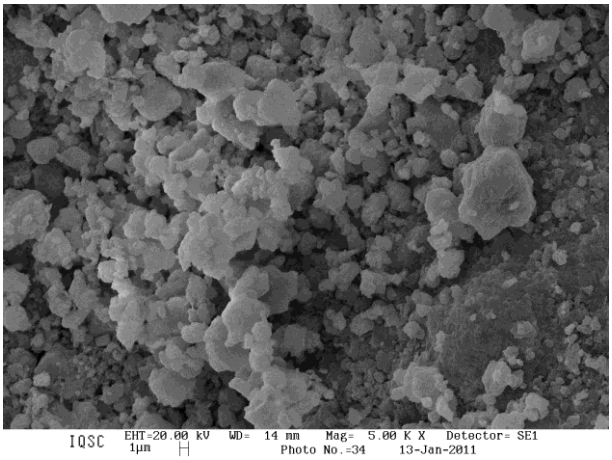


Figura 70: Calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 5000X.

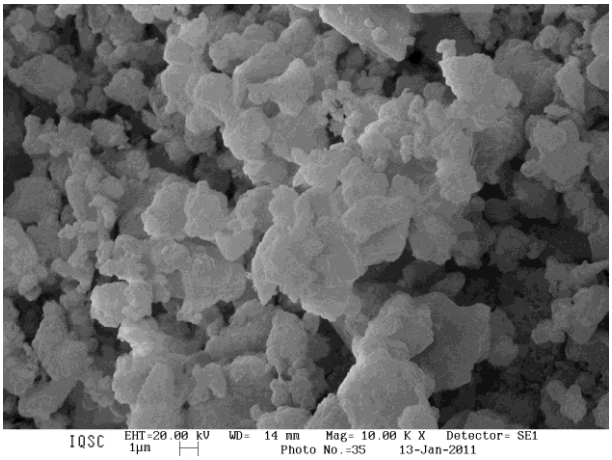


Figura 71: Calcário DP calcinado a 920 ^{o}C com aumento de 10000X.

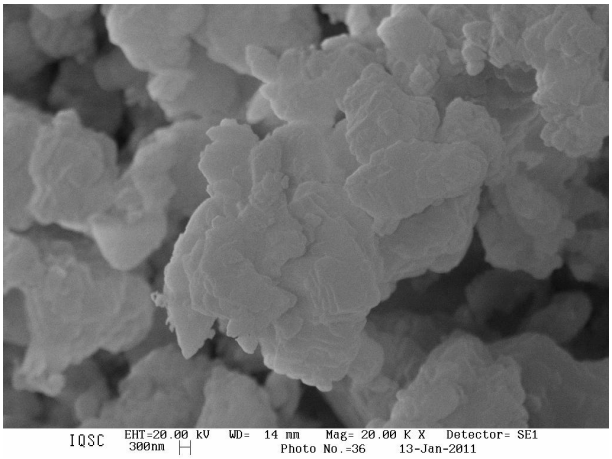


Figura 72: Calcário DP calcinado a 920 °C com aumento de 20000X.

Calcário ICB

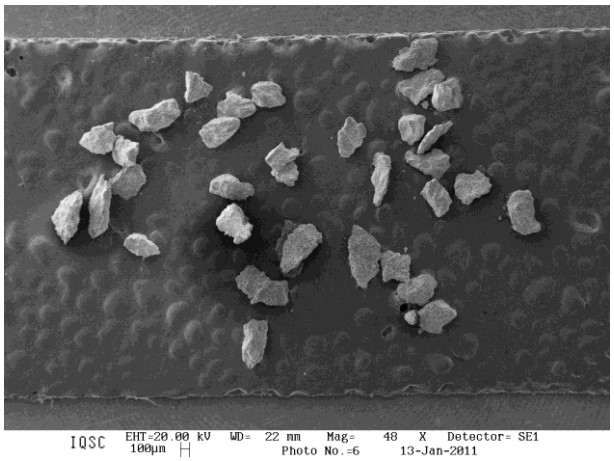


Figura 73: Calcário ICB natural com aumento de 48X.

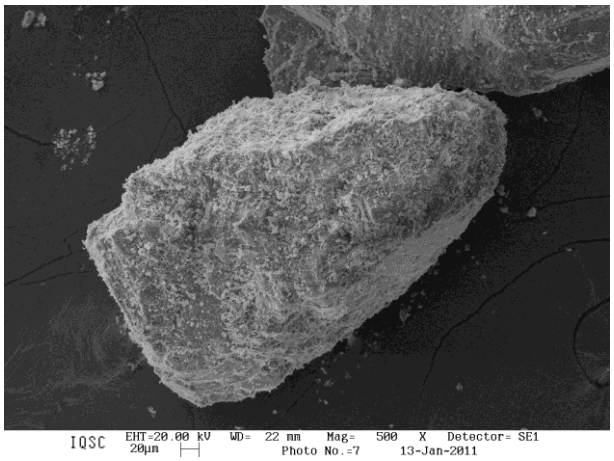


Figura 74: Calcário ICB natural com aumento de 500X.

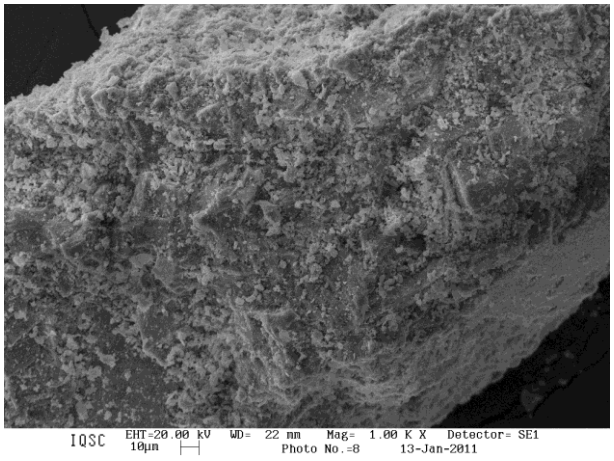


Figura 75: Calcário ICB natural com aumento de 1000X.

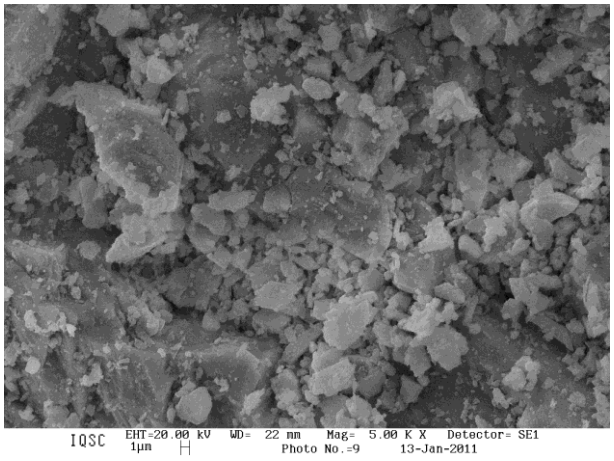


Figura 76: Calcário ICB natural com aumento de 5000X.

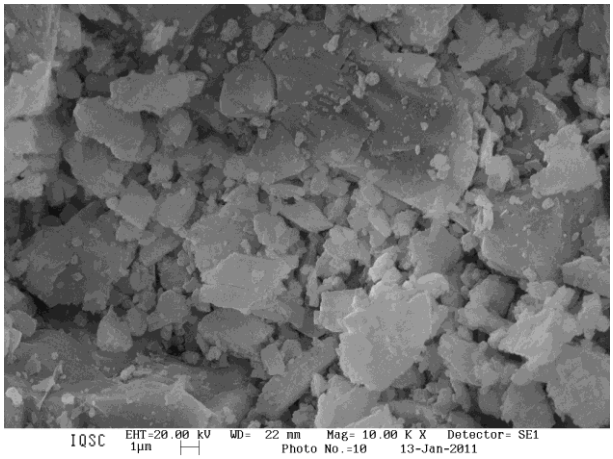


Figura 77: Calcário ICB natural com aumento de 10000X.

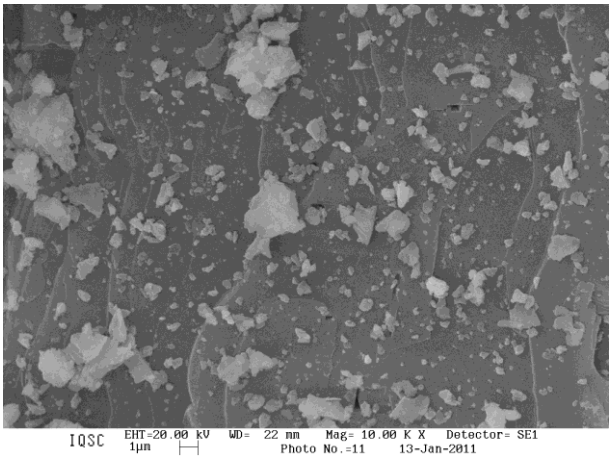


Figura 78: Calcário ICB natural com aumento de 10000X.

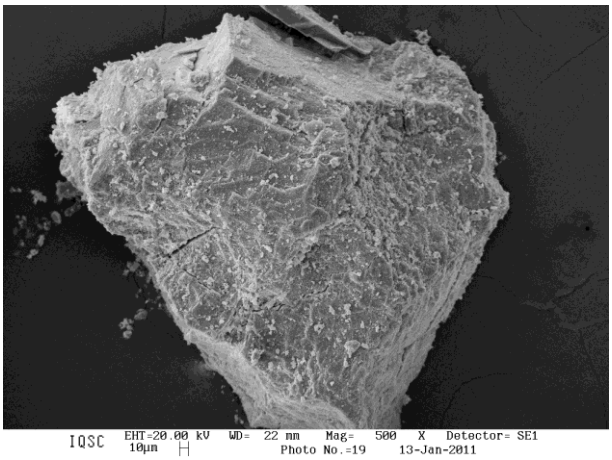


Figura 79: Calcário ICB calcinado a 815 ^{o}C com aumento de 500X.

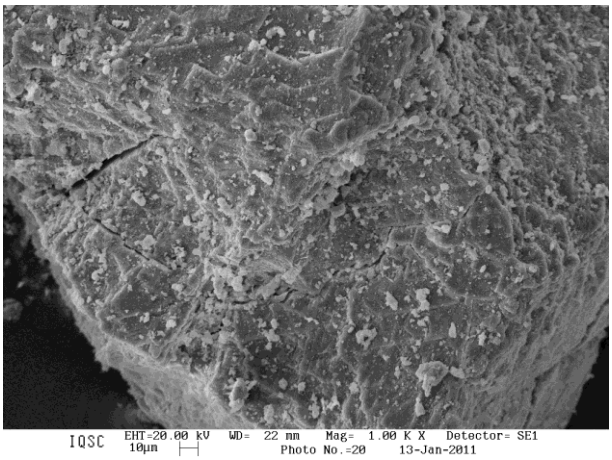


Figura 80: Calcário ICB calcinado a 815 ^{o}C com aumento de 1000X.

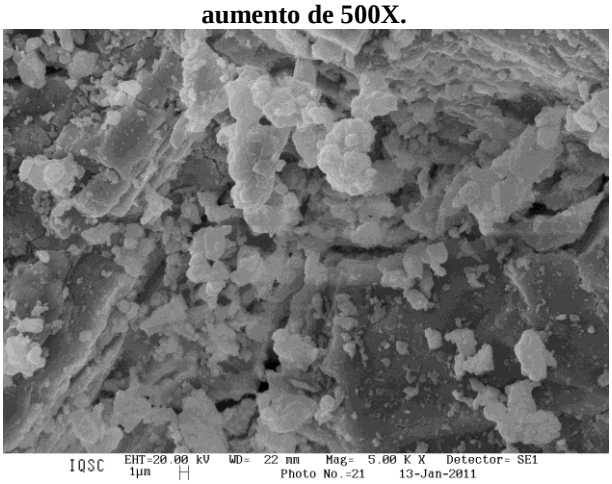


Figura 81: Calcário ICB calcinado a 815 ^{o}C com aumento de 5000X.

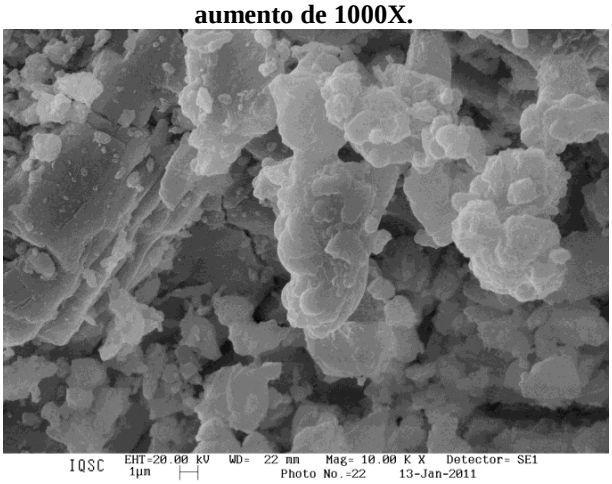


Figura 82: Calcário ICB calcinado a 815 ^{o}C com aumento de 10000X.

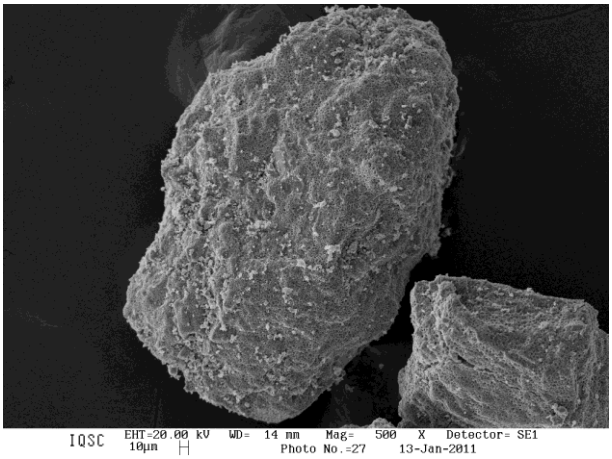


Figura 83: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 500X.

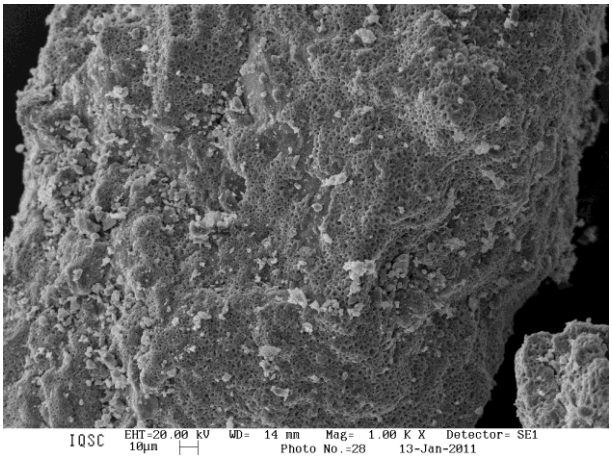


Figura 84: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 1000X.

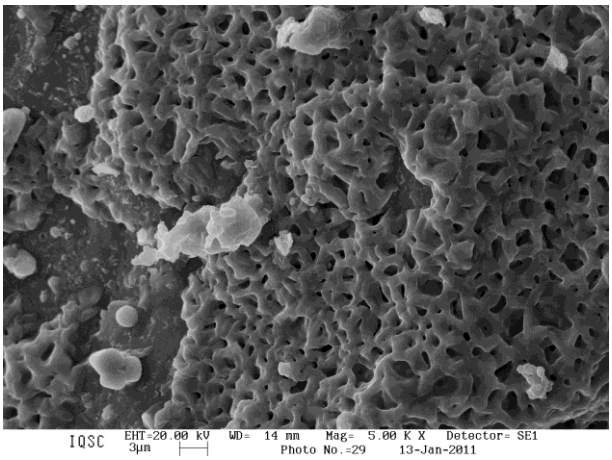


Figura 85: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 5000X.

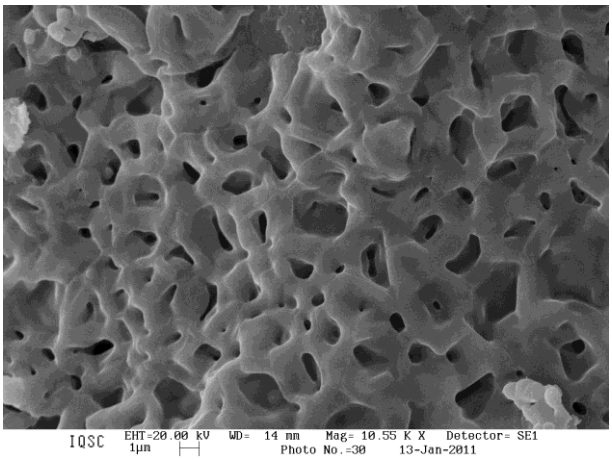


Figura 86: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 10550X.

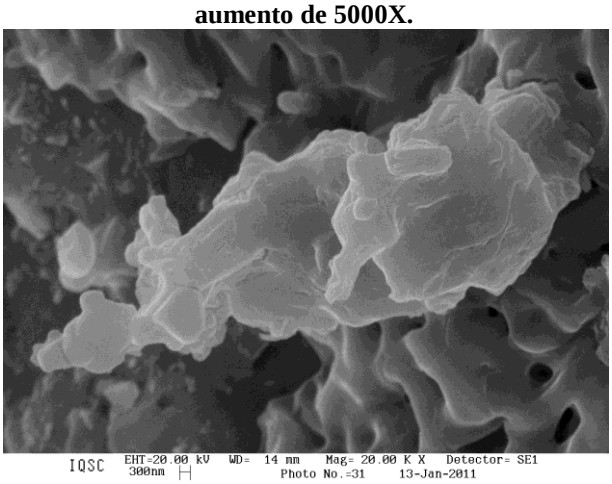


Figura 87: Calcário ICB sulfatado a 815 ^{o}C com aumento de 20000X.

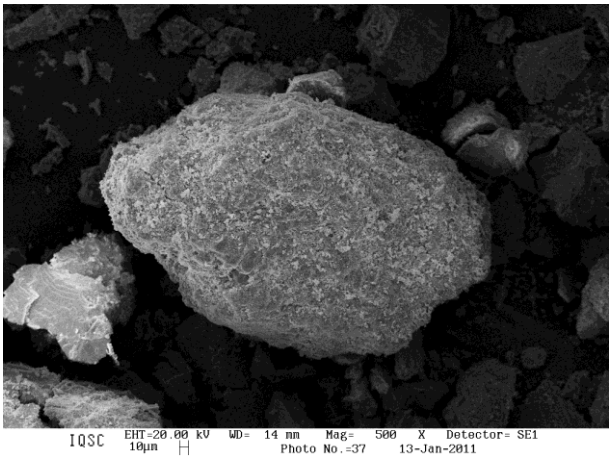


Figura 88: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 500X.

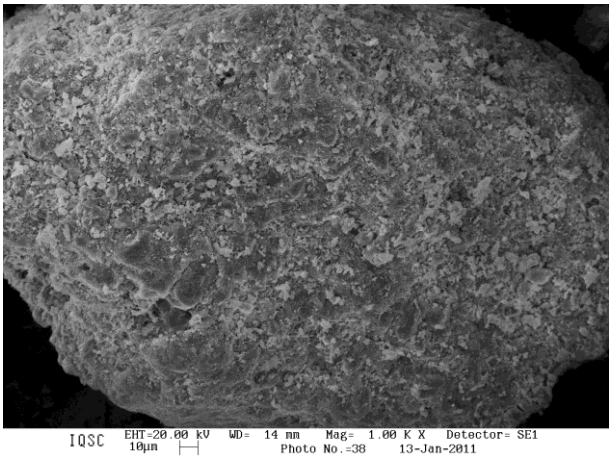


Figura 89: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 1000X.

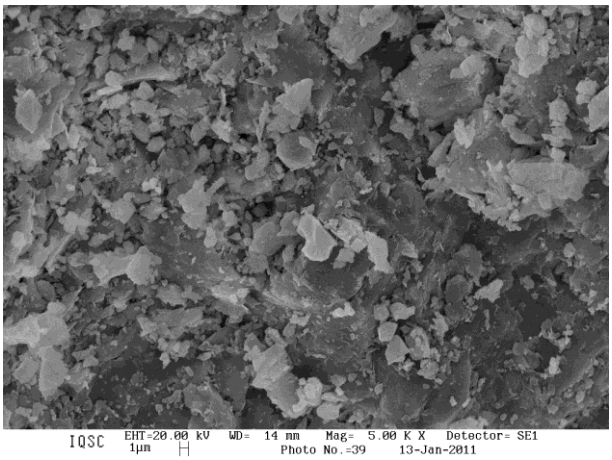


Figura 90: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 5000X.

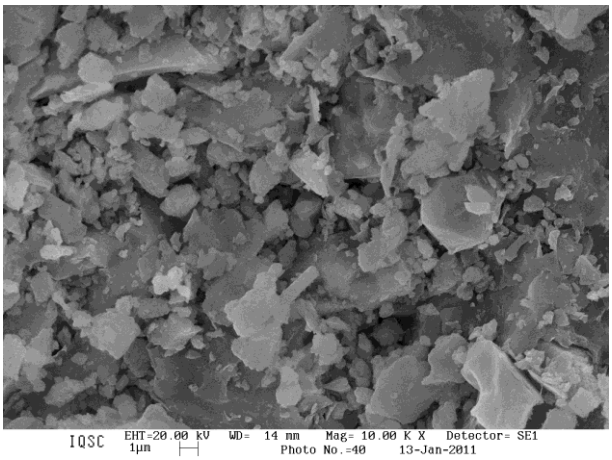


Figura 91: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 10000X.

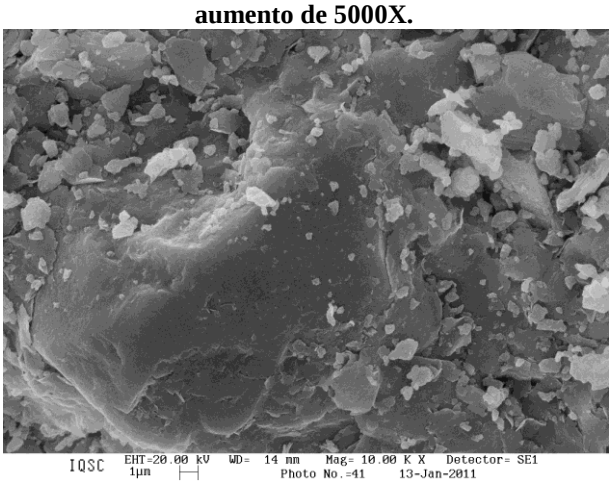


Figura 92: Calcário ICB calcinado a 715 ^{o}C com aumento de 10000X.

APÊNDICE G: HISTÓRICO DE MONITORAMENTO E ÍNDICES DE EMISSÕES DE SO_2

O Dióxido de Enxofre passou a ser monitorado em 1972, devido a vários casos de pessoas com problemas de saúde causados pelo excesso de poluentes lançados à atmosfera (CETESB, 2009).

A partir da Segunda Guerra Mundial, na região Metropolitana de São Paulo, principalmente na região do ABC, houve a instalação de indústrias de grande porte sem a preocupação com o controle da emissão de poluentes atmosféricos. Esse crescimento rápido e desordenado levou, no início dos anos 60, à criação da Comissão Intermunicipal de Controle da Poluição das Águas e do Ar - CICPAA, envolvendo os municípios de Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul e Mauá. As medições de poluentes na atmosfera restringiam-se às taxas mensais de sulfatação, poeira sedimentável e corrosividade. As atividades da CICPAA, no início da década de 70, foram incorporadas pela Superintendência de Saneamento Ambiental – SUSAM, vinculada à Secretaria de Saúde do Estado de São Paulo e, em 1975, transferidas à CETESB (CETESB, 2009).

Em 1981, com o início do monitoramento automático e a instalação de novas estações, foi dado um salto qualitativo para a avaliação de SO_2, material particulado inalável (MP10), ozônio (O_3), óxidos de nitrogênio – (NO, NO_2 e Nox), monóxido de carbono – (CO) e hidrocarbonetos não-metânicos – (NMHC), além dos parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar (CETESB, 2009).

Os resultados do monitoramento passaram a ser acompanhados de hora em hora, em uma central que recebia as informações de todas as estações. Em 2000, o monitoramento automático foi ampliado para algumas cidades do interior do Estado. Nesta época foram

criados alguns programas para controle de emissões como, por exemplo, o programa denominado “Operação Branca”, que desenvolveu uma intensa atividade para o levantamento das fontes de emissão de poluentes, entre outras ações.

Após a consolidação dos dados de emissão e com a promulgação da Lei 997/76 e seu regulamento aprovado pelo Decreto 8.468/76, a CETESB aplicou, no final da década de 70, um programa para redução das emissões industriais de material particulado e, no início dos anos 80, um programa para redução das emissões de SO_2.

Ainda na década de 80, foram registradas reduções significativas dos níveis de SO_2 na atmosfera da RMSP. Concomitantemente, a CETESB, na década de 70, motivada pelas condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão atmosférica durante o inverno, desenvolveu a chamada “Operação Inverno”, no período de maio a agosto, e estendida posteriormente até final de setembro. Para tanto, os maiores consumidores de óleo nas regiões críticas de poluição, RMSP e Cubatão, foram obrigados a utilizar óleo com baixo teor de enxofre (CETESB, 2009).

Em 2007, entrou em vigor uma política de gerenciamento da qualidade do ar (Decreto Estadual 52.469). Esta política aplica conceitos de saturação de poluentes atmosféricos numa determinada região e o licenciamento ambiental nessas regiões. O objetivo é recuperar áreas degradadas em termos de qualidade do ar, mas sem impedir o desenvolvimento industrial (CETESB, 2011).

Padrões e índices de qualidade do ar

Os padrões de qualidade do ar nacionais foram estabelecidos pelo IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e aprovados pelo CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA 03/90 (CETESB, 2011). Esses padrões definem

legalmente o limite máximo de concentração de certo poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e do meio ambiente.

Os poluentes são classificados como primários - que são aqueles lançados diretamente pelas fontes de emissão, e secundários – que são formados por reações químicas entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera (CETESB, 2009).

Os padrões de qualidade do ar também são classificados em primários e secundários. Os padrões primários referem-se "*às concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo*". Os secundários referem-se "*as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo*" (CETESB, 2011).

De acordo com a resolução CONAMA número 3 de 28/06/1990, a

Tabela 31 apresenta os padrões nacionais de qualidade do ar para o dióxido de enxofre.

Tabela 31: Padrões nacionais de qualidade do ar para o dióxido de enxofre (CETESB, 2011).

Poluente	***Tempo de Amostragem***	***Padrão Primário (µg/m³)***	***Padrão Secundário (µg/m³)***	***Método de medição***
SO_2	24 horas[1]	385	100	Pararosanilina[2]
	Média Aritmética Anual	80	40	

[1] *Não deve ser excedido mais de uma vez ao ano.*
[2] *Pararosanilina é um reagente usado para análise colorimétrica do SO_2 no ar. O SO_2 é adsorvido do ar em uma solução de tetracloromercurato de potássio, formando o complexo diclorosulfitomercurato (que é resistente a oxidação por oxigênio). O complexo reage com pararosanilina e forlmaldeído para formar o ácido pararosanilina metil, sulfônico, intensamente colorido. A absorbância é medida por espectrofotometria* (Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo, 2011).