

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Determinação dos parâmetros cinéticos da
reação de oxidação de carvão mineral**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Keila Guerra Pacheco Nunes

Porto Alegre

2012

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação de carvão mineral

Keila Guerra Pacheco Nunes

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Área de concentração: Cinética e Reatores Químicos

Orientador:
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Porto Alegre

2012

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado *Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação de carvão mineral*, elaborada por Keila Guerra Pacheco Nunes, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Osório – PPGEM/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Magda Galant François - ULBRA

Prof. Dr. André Rodrigues Muniz – PPGEQ/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo, Nevandro, a minha filha, Sofia e a minha mãe, Neytte, pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao professor Nilson Romeu Marcílio pela orientação.

Ao M.Sc. René Lúcio Rech pelas contribuições ao longo do trabalho.

Ao Laboratório de Siderurgia e ao Laboratório de Processamento Mineral pela infraestrutura disponibilizada.

Ao pessoal do LaSid e do LAPROM pelo apoio e auxílio durante os testes.

Aos colegas do Dequi pelo companheirismo.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

A todos aqueles, que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. CARVÃO MINERAL.....	13
2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO.....	14
2.2. CARVÃO COMO FONTE DE ENERGIA	16
2.2.1. TECNOLOGIAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA.....	19
2.3. EMISSÕES DE CO ₂	21
2.3.1. ARMAZENAMENTO E CAPTURA DE CO ₂	23
2.4. COMBUSTÃO e GASEIFICAÇÃO.....	26
2.4.1. PRODUÇÃO DE CHAR.....	29
2.5. OXICOMBUSTÃO	30
2.5.1. TRANSFERÊNCIA DE CALOR.....	33
2.5.2. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	35
2.5.3. ESTUDO EM TERMOBALANÇA	39
2.6. ANÁLISE DOS DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS	43
2.6.1. MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO	44
2.6.2. MODELO DA REAÇÃO CONTÍNUA	48
2.6.3. MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD.....	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1. MATÉRIA-PRIMA	51
3.2. OBTENÇÃO DO CHAR	52
3.2.1. EQUIPAMENTO	52
3.2.2. ÁREA SUPERFICIAL	54
3.3. OBTENÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS	55
3.3.1. EQUIPAMENTO	55
3.3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	56
3.3.3. LEITURA DOS RESULTADOS	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1. MATÉRIA PRIMA.....	60
4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	61
4.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	63
4.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE O ₂ NA MISTURA GASOSA COM CO ₂	65
4.5. ANÁLISE DOS DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS	68
4.5.1. MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO.....	68
4.5.2. MODELO DA REAÇÃO CONTÍNUA	77
4.5.3. MODELO DE LANGMUIR	80
5. CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Classificação do carvão de acordo com a norma ASTM.....	15
Figura 2.2: Oferta primária de energia mundial por fonte.....	17
Figura 2.3: Oferta interna de energia por fonte.	19
Figura 2.4: Teor de emissão de CO ₂ por combustível.	22
Figura 2.5: Esquema planta oxicomustão.....	32
Figura 2.7: Curva de consumo de O ₂ (a) em ar e (b) oxicomustão.....	41
Figura 2.8: Representação para o modelo do núcleo não reagido.	44
Figura 3.1: Diagrama esquemático do forno usado no trabalho experimental.....	53
Figura 3.2: Esquema do reator utilizado na produção de <i>char</i>	54
Figura 3.3: Corte vertical da termobalança.	56
Figura 3.4: Gráfico da curva de perda de massa de <i>char</i> em função da temperatura.....	59
Figura 4.1: Perda de massa normalizada do carvão da Mina do Leão II em função do tempo (granulometria entre 0,125 – 0,500 mm).....	63
Figura 4.2: Curva da taxa de reação do carvão da Mina do Leão II em função do tempo (granulometria entre 0,125 – 0,500 mm).	64
Figura 4.3: Taxa de reação em função da temperatura para a mistura 20% O ₂ /80%CO ₂ . .	64
Figura 4.4: Conversão de <i>char</i> versus o tempo para diferentes concentrações de mistura O ₂ /CO ₂ a 973 K.....	66
Figura 4.5: Conversão de <i>char</i> versus o tempo para diferentes concentrações de mistura O ₂ /CO ₂ a 1073 K.....	66
Figura 4.6: Conversão de <i>char</i> versus o tempo para diferentes concentrações de mistura O ₂ /CO ₂ a 1173 K.....	67
Figura 4.7: Conversão de <i>char</i> versus o tempo para diferentes concentrações de mistura O ₂ /CO ₂ a 1273 K.....	67
Figura 4.8: Ajuste dos resultados experimentais ao modelo do núcleo não reagido quando a difusão na camada gasosa externa à partícula controla o processo, para a temperatura de 973K.....	69

Figura 4.9: Ajuste dos resultados experimentais ao modelo do núcleo não reagido quando a difusão do reagente na camada de cinzas controla o processo reacional, para a temperatura de 973K.....	70
Figura 4.10: Ajuste dos resultados experimentais ao modelo do núcleo não reagido quando a reação química controla o processo, para a temperatura de 973 K.....	71
Figura 4.11: Gráfico $\ln(-r_A) \times \ln P_A$	73
Figura 4.12: <i>Char</i> antes da reação de oxidação.....	75
Figura 4.13: <i>Char</i> após a reação de oxidação.....	75
Figura 4.14: Ajuste dos resultados experimentais ao modelo da reação contínua para a temperatura de 973 K.....	77
Figura 4.15: Gráfico $(-r_A)^{-1} \times P_{O_2}^{-1}$	81
Figura 4.16: Gráfico do $\ln k_i$ versus T^{-1} para determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial das reações elementares (4.10) e (4.11).	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Consumo de carvão por setor.	18
Tabela 2.2: Quantidade de CO ₂ emitido por região.	22
Tabela 2.3: Propriedades fisico-químicas dos gases de combustão.	34
Tabela 2.4: Limites de emissão de NO _x , SO _x e material particulado segundo a Resolução CONAMA nº 436, de 22/12/2011.	39
Tabela 2.5: Parâmetros cinéticos das reações de gaseificação/combustão de carvões minerais.....	43
Tabela 3.1: Classificação do carvão quanto a razão entre matéria volátil e carbono fixo...	52
Tabela 4.1: Composição do carvão estudado.	60
Tabela 4.2: Resultados de conversão versus tempo obtidos por termogravimetria para a reação de $C + O_2 \rightarrow CO_2$	61
Tabela 4.3: Determinação do tempo médio para a conversão completa da partícula.	62
Tabela 4.4: Coeficientes de regressão linear obtidos para diferentes mecanismos controladores, concentração de O ₂ /CO ₂ e temperaturas de reação.	71
Tabela 4.5: Valores experimentais de τ (min) para as condições de trabalho utilizadas.....	72
Tabela 4.6: Resultado dos parâmetros cinéticos obtidos com o ajuste ao modelo do núcleo não reagido.....	76
Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de reação contínua.	79
Tabela 4.8: Valores de $(-r_A)^{-1}$ nas temperaturas e concentrações de O ₂ utilizadas.	80
Tabela 4.9: Valores das constantes de velocidade para cada etapa elementar.	81
Tabela 4.10: Resultados cinéticos obtidos com cada modelo.	83

RESUMO

A busca pela redução das emissões de gases causadores do efeito estufa, em especial, o CO_2 é um assunto que vem ganhando cada vez mais importância no setor industrial e nas linhas de pesquisa. A oxidação tem se mostrado uma das melhores alternativas para captura de CO_2 . O objetivo desse trabalho é determinar os parâmetros cinéticos da reação de oxidação de char de um carvão mineral betuminoso sul brasileiro com alto teor de cinza. O *char*, com partícula de diâmetro 715 μm , foi preparado em atmosfera 100 % N_2 a 1173 K. Os ensaios de oxidação foram realizados em termobalança com diferentes temperaturas (973, 1073, 1173 e 1273 K) usando misturas gasosas O_2/CO_2 de concentrações variadas (10 %, 20 % e 30 % de O_2 em CO_2). Para determinação dos parâmetros cinéticos utilizou-se três modelos. Para o modelo do núcleo não reagido (MNR), concluiu-se que a reação química controla o processo reacional, tendo uma energia de ativação de 37,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e ordem de reação de 0,5 para 973 K e de 0,7 para as demais temperaturas. Usando o modelo de reação contínua (RC), não se obteve um ajuste adequado aos dados experimentais, pois este modelo prevê um consumo uniforme de carbono, desconsiderando a camada de cinzas deixada para trás. Segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) de duas etapas, a etapa dessortiva é mais favorecida pelo aumento de temperatura, indicando que a ordem da reação esteja entre zero e um. O resultado encontrado, para esse modelo, para a energia de ativação da primeira etapa foi de 19,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e para a segunda etapa foi de 37,3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

ABSTRACT

The efforts to reduce greenhouse gas emissions, especially CO₂, are gaining increasing importance in the industrial sector and in research lines. Oxy-fuel combustion has proven to be one of the best strategies for the capture of CO₂. The aim of this study is to determine the kinetic parameters of reaction and oxy-fuel combustion of *char* of a bituminous coal with high ash content in southern Brazil. The *char*, with a particle 715 μm in diameter, was prepared in 100 % N₂ atmosphere, at 1173 K. The oxy-fuel combustion assays were performed using a thermobalance at different temperatures (973 K, 1073 K, 1173 K and 1273 K) with O₂/CO₂ gas mixtures of different concentrations (10 %, 20 % and 30 % of O₂ in CO₂). Three models were used for determining the kinetic parameters. According to the unreacted core model (MNR), the process is controlled by chemical reaction, resulting in the activation energy of 37.8 kJ.mol⁻¹ and reaction order from 0.5 to 973 K and for other temperatures the order of reaction was 0.7. The use of the reaction model (RC) did not provide a good fit to experimental data because the consumption of the particle during the reaction was not constant as predicted by the model. According to Langmuir-Hinshelwood (LH) model, constituted by two steps, the desorption step is more favored by high temperatures, which indicates that it is a zeroth-order reaction. The value obtained for the activation energy for the first step, according to this model, was 19.8 kJ.mol⁻¹ and for the second step it was 37.3 kJ.mol⁻¹.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O carvão mineral é o mais abundante e econômico dos combustíveis fósseis do mundo. No atual nível de demanda, o carvão estará disponível para pelo menos os próximos 119 anos - muito superior à estimativa de 46 anos do petróleo e de 63 anos do gás natural. Os preços do carvão têm sido historicamente mais baixos e mais estáveis que os preços do petróleo e do gás natural (WCI, 2007).

Atualmente, 40 % da oferta de energia elétrica mundial provem do carvão mineral, sendo o principal combustível em todo mundo. No Brasil, o carvão mineral representa 30 % dos recursos energéticos fósseis. Segundo Soares (2008), as reservas brasileiras de carvão estão estimadas em 7.10^9 tep (toneladas equivalentes de petróleo), sendo produzido essencialmente nos estados da região sul: Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

A utilização do carvão mineral como fonte de energia possui algumas vantagens importantes. Nenhuma etapa do processo, desde a lavra até a utilização do carvão na forma final, sofre interferência de mudanças climáticas, fazendo com que os preços sejam mais estáveis. A grande quantidade de reservas de carvão mineral espalhadas mundialmente facilita no transporte da carga oferecendo maior segurança, contribuindo para a redução de custos e incentivando o uso dessa matéria-prima. Apesar de altamente poluente, se aliado ao desenvolvimento de tecnologias limpas, o carvão mineral se torna um combustível muito promissor.

O aquecimento global provocado pelo aumento das emissões de gases causadores do efeito estufa tem se tornado uma preocupação mundial. A fim de reduzir os níveis das emissões de CO₂ de fontes estacionárias e conseqüentemente evitar a formação desse fenômeno climático, algumas medidas podem ser adotadas, como a captura e o armazenamento do CO₂.

Dentre as formas de captura está a oxicomustão. Esta consiste na queima de uma fonte de carbono em atmosfera enriquecida de O_2 , onde o N_2 do ar é substituído pelo CO_2 , sendo os principais gases provenientes da combustão CO_2 e água. A oxicomustão difere da combustão com ar em aspectos como a temperatura e o atraso na ignição da chama e redução das emissões de NO_x , SO_x e principalmente de CO_2 , pois esse gás é recirculado nos queimadores a fim de controlar a temperatura da chama.

Conhecer o comportamento do carvão mineral nesta nova condição de combustão é importante para a adaptação e/ou dimensionamento de equipamentos a uma forma limpa de produção de energia.

Como estudo investigativo de eventos térmicos, a análise termogravimétrica está amplamente difundida e será utilizada neste trabalho, que tem como objetivo a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxicomustão do *char* do carvão da Mina do Leão II. Para isso, coletou-se da Mina do Leão II uma amostra de carvão que foi pirolisada em atmosfera de N_2 a 1173 K para produzir o *char*, objeto do estudo. A oxicomustão do *char* produzido foi realizada em termobalança a 973, 1073, 1173 e 1273 K nas concentrações de 10 %, 20 % e 30 % de O_2 em CO_2 .

A presente dissertação de mestrado está estruturada em cinco capítulos, sendo que no Capítulo 1 é feita uma apresentação do assunto a ser abordado neste trabalho de pesquisa. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre carvão mineral e sobre as reações de gaseificação, combustão e oxicomustão. No capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados com ênfase na matéria prima e na obtenção dos dados cinéticos. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões e no Capítulo 5, as conclusões.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica referente aos assuntos relevantes relacionados ao carvão mineral, a fim de contextualizar o tema do trabalho e sua importância.

2.1. CARVÃO MINERAL

Carvão é uma rocha sedimentar orgânica formada por uma mistura heterogênea de materiais orgânicos (macerais) e minerais (ICCP, 1970). Ao longo dos séculos, sucessivos soterramentos de florestas em áreas pantanosas, sob ação de pressão, temperatura, bactérias e agentes anaeróbicos transformaram a parte celulósica das florestas em massa carbonosa, dando origem a diferentes camadas de carvão mineral.

Os primeiros depósitos de turfa datam de 350 milhões de anos, formados por seis grupos de plantas, dentre elas, as mais conhecidas: rabo de cavalo, samambaias e musgos (PERRY, 1944).

A transformação da matéria vegetal em carvão passa por dois estágios. No primeiro o carvão sofre ação de bactérias e no segundo ocorrem mudanças químicas e físicas, também conhecidas como carbonificação (STUTZER, 1940).

1º estágio - Processo bioquímico: bactérias operam a uma profundidade de 6 a 9 metros, onde a alcalinidade das águas auxilia fungos e bactérias a promover mudanças químicas, liberando CH_4 e H_2O . A ação das bactérias e fungos somente é interrompida pela formação de componentes ácidos e pelo soterramento (MOORE, 1940).

2º estágio - Carbonificação: ocorre a carbonificação da matéria vegetal, influenciada por fatores como:

- tipos de vegetação, clima e região;
- tempo de exposição antes da cobertura por sedimentos;
- tempo de cobertura;
- profundidade;
- ação de calor por compressão;
- possibilidade de saída dos constituintes voláteis depois da cobertura, através de rochas subjacentes;
- pressão resultante da compressão.

O carvão é classificado de acordo com o seu grau de maturação, ou seja, de acordo com a carbonificação que sofreu ao longo de sua formação.

O grau de carbonificação do carvão, também conhecido como *rank*, é o enriquecimento do mesmo em carbono fixo à custa da expulsão de água, CO₂ e, principalmente, CH₄, entre outros.

A matéria inorgânica presente no carvão constitui o teor de cinzas do mesmo e, dependendo da quantidade presente pode apresentar grande aplicação na indústria. A pirita, por exemplo, composto de FeS₂, é utilizada como matéria prima na fabricação de H₂SO₄, e na produção de H₃PO₄ como fertilizante (WARD, 1984). O calcário é usado na conservação das estradas, produção de cimentos, fabricação de vidro e correção de solo na agricultura.

2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO

Ao longo das sucessivas deposições de camadas de carvão, o aumento da pressão e da compactação gerou calor, mas não necessariamente o aumento de temperatura, o que

provocou mudanças na estrutura do material, como o aumento da densidade e redução da umidade.

Assim, diferentes tipos de carvões foram formados e classificados de acordo com o grau de carbonificação, teor de carbono fixo e umidade. Atualmente, a classificação do carvão mineral segue a norma norte americana ASTM D388, que leva em consideração além do teor de matéria volátil, umidade, carbono fixo, poder calorífico e o poder refletor da vitrinita. A **Figura 2.1** apresenta a classificação baseada nas propriedades físico-químicas do carvão mineral.

Rank		Ref. Vitrin. Rr%	Matér. Volátil %	Carb. Fixo (d.a.f)	Umidade %	Poder Calor. btu/lb (kcal/kg)	Applicability of Different Rank Parametres		
GERMAN	USA								
TORF	PEAT	0.2	68						
BRAUNKOHLE				Ca. 60	Ca. 75				
WEICH	LIGNITE	0.3	60			7200 (4000)			
MATT	SUB. BIT. C	0.4	52						
GLANZ	B	0.48	48	Ca. 71	Ca. 25	9900 (5500)			
FLAMM	C	0.54	44						
GASFLAMM	B	0.6	40	Ca. 77	Ca. 8.10	12600 (7000)			
GAS	A	0.7	36						
STEINKOHLE									
FETT	MED. VOL. BIT.	1.2	28	Ca. 87		15500 (8650)			
ESS	LOW. VOL. BIT.	1.6	20						
MAGER	SEMI ANTHR.	2.0	12						
ANTHRAZIT	ANTHR.	3.0	8	Ca. 91		15500 (8650)			
META-ANTHR.	META-A	4	4						

Parameter	Applicable Rank Range (Ref. Vitrin. Rr%)
CARBON (D. A. F.)	0.3 to 1.2
BED MOISTURE (ASH - FREE)	0.3 to 1.2
CALORIFIC VALUE (MOIST, ASH - FREE)	0.3 to 1.2
VOLATILE MATTER (D. A. F.)	0.4 to 1.2
REFLECTANCE OF VITRINITE	0.4 to 1.2
HYDROGEN (D.A.F.)	0.4 to 1.2
MOIST	0.4 to 1.2
X-RAY	0.4 to 1.2
DIFFR.	0.4 to 1.2

Figura 2.1: Classificação do carvão de acordo com a norma ASTM.

Fonte: STACH *et al*, 1982.

Outra classificação apresentada por PERRY (1944), mas já em desuso, divide os tipos de carvões de acordo com o percentual de matéria volátil.

- Coqueificável: considerado alto volátil por apresentar teor de material volátil entre 20 e 30 %. Usado na siderurgia.

- Baixo fumo: classificado como baixo volátil, por apresentar teor de matéria volátil entre 14 e 20 %. Usando em fornos e máquinas a vapor.

- Vapor: carvão de uso doméstico.

2.2. CARVÃO COMO FONTE DE ENERGIA

A utilização do carvão como forma de gerar energia não é um acontecimento recente. Quando o homem se viu capaz de produzir fogo usando carvão vegetal, esta forma de energia passou a lhe trazer conforto e desenvolvimento.

Mas foi a partir do século XVIII que mudanças profundas começaram a ocorrer na sociedade mundial. Por volta de 1600, Thomas Savery produzia o primeiro motor para bombear água das minas profundas de carvão. Invento este que foi aprimorado com o passar dos anos até que em 1700, Abraham Darby produzia o primeiro ferro gusa a partir do coque (BELOLLI *et al.*, 2002).

Acontecimentos importantes como estes foram o estopim para a Revolução Industrial. Iniciada na Inglaterra, este movimento marcou a transição do feudalismo para o capitalismo, das ferramentas pelas máquinas, do têxtil pelo fabril, acompanhado pela evolução tecnológica.

A substituição do homem pela máquina aumentava a produtividade, mas requeria uma força motriz. Desde então a busca incessante por energia.

Dentre as fontes de geração de energia disponíveis, a mundialmente mais utilizada é a fóssil, estando entre elas: petróleo, gás natural e carvão mineral. O carvão representa 27 % da oferta de energia primária mundial, como mostra a **Figura 2.2**, segundo dados do

Ministério de Minas e Energia publicados no relatório Balanço Energético Nacional em 2010 (EPE, 2010) e a estimativa para 2030 é que este combustível seja responsável por 38 % da oferta energética mundial.

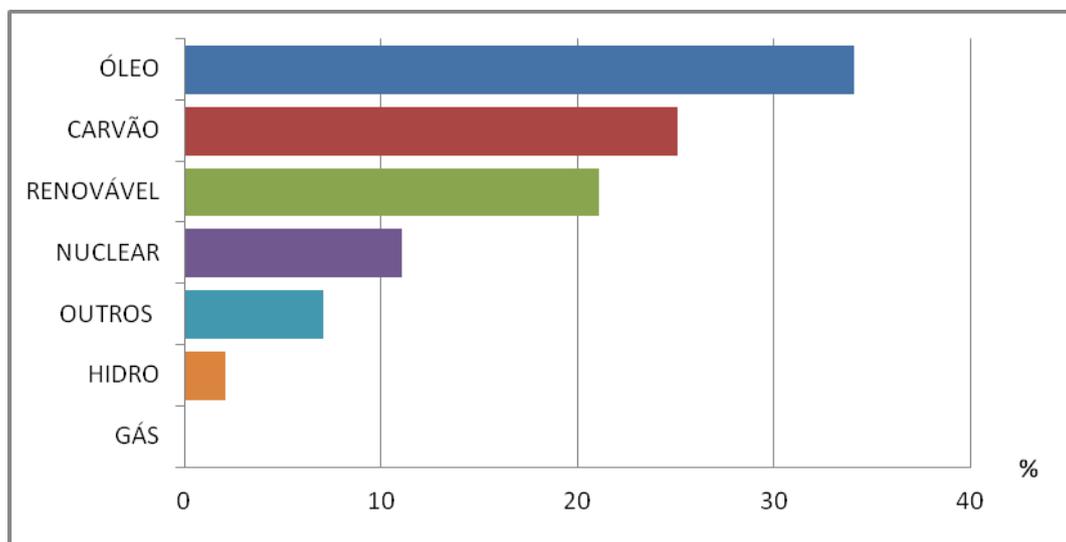


Figura 2.2: Oferta primária de energia mundial por fonte.
Fonte: Dados adaptados do EPE, 2010.

Atualmente, 40 % da oferta de energia elétrica mundial provem do carvão mineral, sendo o principal combustível em todo mundo.

No Brasil, o carvão mineral representa 30 % dos recursos energéticos fósseis. Do carvão vapor gerado nacionalmente, grande parte é consumida em termelétricas e outra grande parte pelas indústrias, como mostra a **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1: Consumo de carvão por setor.

Setor		Consumo (%)
Termelétrica		81,0
Indústrias	Cimento	1,1
	Papel celulose	4,5
	Química	3,5
	Alimentos e bebidas	2,5
Outras indústrias		7,0
Outros setores		0,4

Fonte: EPE, 2010.

No Brasil, a matriz energética é formada predominantemente por fontes renováveis, sendo a hidráulica responsável por 74 % do total. Em 2010, a produção de energia elétrica alcançou os 509 TWh, somando as centrais de serviço público e as autoprodutoras, representando um aumento de 10% em relação ao ano anterior. No mesmo período, a capacidade instalada teve um acréscimo de 7 GW. Do total instalado, 0,8 % correspondem as centrais eólicas, 1,8 % as nucleares, 71,2 % as hidrelétricas e 26,2 % as termelétricas. A **Figura 2.3** apresenta a oferta de energia elétrica nacional por fonte.

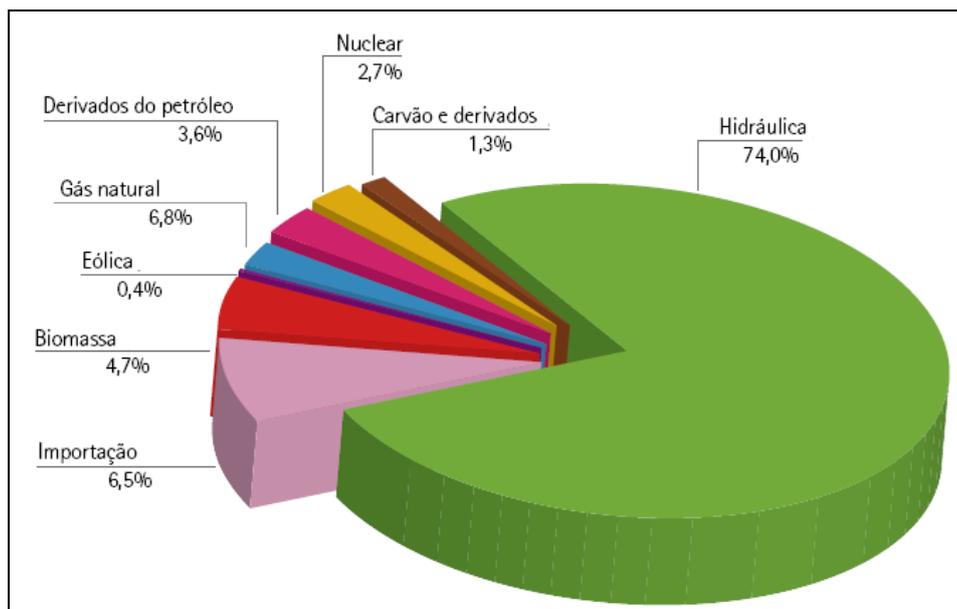


Figura 2.3: Oferta interna de energia por fonte.
Fonte: EPE, 2010.

O uso do carvão mineral na produção de eletricidade teve um acréscimo de 28,3 % em relação ao ano anterior, já o consumo industrial cresceu 23 %, decorrente da recuperação da indústria siderúrgica nacional.

Apesar de altamente poluente, o desenvolvimento de tecnologias limpas e a grande quantidade de reservas espalhadas pelo mundo tornam o carvão mineral um combustível promissor para continuar sendo utilizado em grande escala, pois é livre de fatores limitantes como sazonalidade, preços flutuantes, dificuldade no transporte ou questões de segurança.

2.2.1. TECNOLOGIAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

A utilização de carvão mineral na produção de energia requer investimentos tecnológicos a fim de eliminar ou minimizar a emissão de pesadas cargas de gases poluentes como NO_x, SO_x, CO₂ e materiais particulados.

O desenvolvimento de tecnologias limpas na produção de energia é necessário para acompanhar a evolução das legislações ambientais que fecham o cerco quanto ao uso do carvão mineral e continuar mantendo competitiva essa fonte energética.

As principais tecnologias usadas para geração de energia são:

- processos que utilizam carvão pulverizado;
- combustão de carvão em leito fluidizado;
- gaseificação/combustão de carvão integrada com ciclo combinado.

2.2.1.1. COMBUSTÃO DE CARVÃO PULVERIZADO

Desenvolvida em 1920, esta tecnologia consiste na redução do tamanho da partícula de carvão a forma pulverizada e introduzi-lo em uma caldeira onde será queimado chegando a atingir a temperatura de 1673 K (EPE, 2010). O calor libertado evapora a água que flui em tubos nas paredes da caldeira para formar vapor de alta pressão e de alta temperatura, que é utilizado para acionar uma turbina ligada a um gerador elétrico. O vapor é então condensado e volta para a caldeira para repetir o ciclo (NAP, 1995). Como a queima do carvão é feita na forma pulverizada, há um aumento na eficiência, devido a grande área superficial existente para a reação, e na conversão do mesmo quando se utilizam carvões de baixa qualidade, ou seja, com alto teor de cinzas.

É considerada uma tecnologia limpa quando combinada com dessulfurizadores, filtros e outros sistema de limpeza de gases.

2.2.1.2. COMBUSTÃO DE CARVÃO EM LEITO FLUIDIZADO

A combustão de carvão em leito fluidizado pode operar sob pressão ou a pressão atmosférica, sendo que esta tecnologia comporta uma grande variedade de combustíveis, inclusive carvões de baixa qualidade. Consiste em formar um fino leito de cinzas, calcário

(para remoção de enxofre), e partículas de carvão em um forno e forçar a passagem do ar através da mistura, fazendo com que ela se torne suspensa ou fluidizada (NAP, 1995). Quando o combustível é adicionado ao leito fluidizado quente ocorre a combustão completa. O calor gerado é recuperado por meio de trocadores de calor e utilizado para geração de vapor, para a geração de energia elétrica ou para o uso industrial.

O processo de combustão em leito fluidizado permite a redução de até 90 % do enxofre devido a presença de calcário no leito, sem a necessidade de dessulfurizadores adicionais, e de 70 a 80 % do nitrogênio devido ao uso de temperaturas inferiores ao processo convencional de pulverização (ROMANO, 2010).

2.2.1.3. GASEIFICAÇÃO/COMBUSTÃO DE CARVÃO INTEGRADA COM CICLO COMBINADO

Consiste na combinação de duas tecnologias: a de gaseificação de carvão para produção de *syngas*, e a de turbina a gás de ciclo combinado para produção de eletricidade. O carvão é alimentado no gaseificador onde é parcialmente oxidado a temperaturas de até 1773 K e sob pressões de até 80 bar (HOFFMANN, 2010).

2.3. EMISSÕES DE CO₂

A queima de combustíveis fósseis — carvão, petróleo e gás natural — é o fator que mais contribui para a concentração de CO₂, na atmosfera, causador do efeito estufa, seguido do setor de transportes. O nível de CO₂ na atmosfera é atualmente de 379 partes por milhão, segundo dados publicados recentemente pelo NOAA (2012). Os níveis de emissão de CO₂ provenientes da queima de petróleo, carvão e gás se encontram na **Figura 2.4**, sendo que tanto o petróleo quanto o carvão emitem quantidades equivalentes de dióxido de carbono durante a queima.

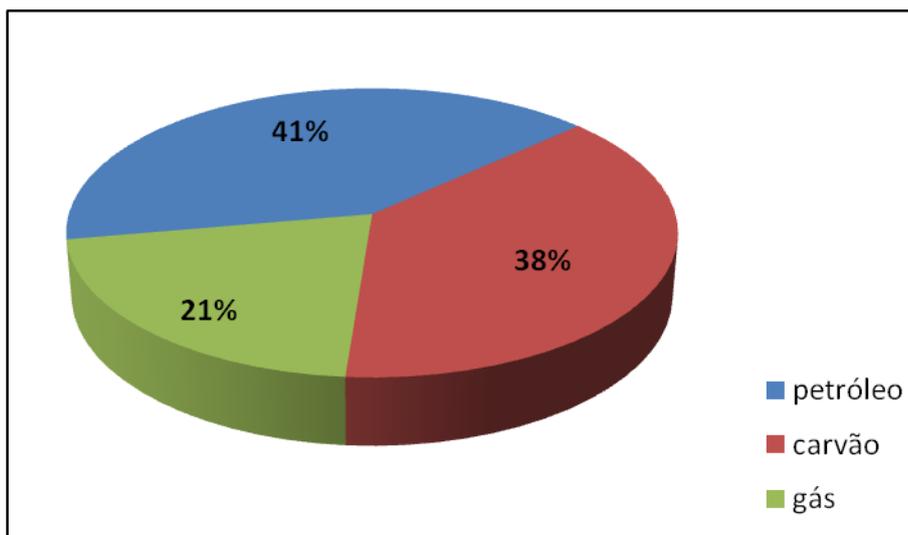


Figura 2.4: Teor de emissão de CO₂ por combustível.
Fonte: Dados adaptados do WCI, 2007.

A **Tabela 2.2** mostra que o Brasil apresenta um índice de emissão de CO₂ muito inferior se comparado a países como EUA, China ou Japão. Sendo as queimadas responsáveis por 75 % do CO₂ emitido no Brasil (GCP, 2007).

Tabela 2.2: Quantidade de CO₂ emitido por região.

	Emissões de CO ₂ (milhões de toneladas)
Brasil	287
EUA	5229
Japão	1151
China	3007
União Européia	3180

Fonte: IEA, 1997.

2.3.1. ARMAZENAMENTO E CAPTURA DE CO₂

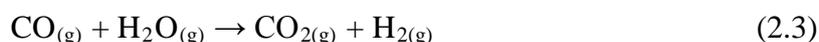
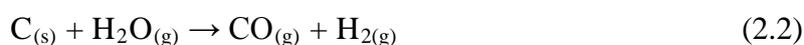
A fim de reduzir as emissões de CO₂ de fontes estacionárias e conseqüentemente evitar a formação do fenômeno climático efeito estufa, algumas medidas podem ser adotadas (TOFTEGARARD *et al.*; 2010; BUHRE *et al.*, 2005; STANGER & WALL, 2011), tais como:

- aumento da eficiência das plantas energéticas;
- introdução de ciclos combinados - IGCC (*Integrated gasification combined cycle*)
no caso do carvão pulverizado;
- substituição de combustíveis fósseis por recursos renováveis;
- captura e armazenamento de CO₂.

2.3.1.1. CAPTURA DE CO₂

As tecnologias para remoção do CO₂ podem ser divididas em quatro categorias, a saber:

Pré-combustão - também conhecida como descarbonificação. A técnica consiste em separar o carbono do combustível antes da queima. O processo é comumente conectado com processo de gaseificação integrada com ciclo combinado (IGCC) a fim de produzir gás de síntese. O combustível é gaseificado produzindo uma mistura de CO e H₂, onde o CO é transformado em CO₂ através da reação gás-água. A grande desvantagem em se aplicar a descarbonificação são os custos para construção e operação das plantas (WALL *et al.*, 2009; TOFTEGAARD *et al.*, 2010; STANGER & WAAL, 2011). As reações que ocorrem neste processo são representadas pelas equações (2.1), (2.2) e (2.3).



Pós-combustão - o CO₂ é separado após a queima do combustível. A separação é feita via absorção química com aminas. Estas devem ser escolhidas de forma a minimizar os custos de operação, considerando a temperatura, a pressão, a composição e o grau de pureza do gás que se deseja obter (WALL *et al.*, 2009; TOFTEGAARD *et al.*, 2010; STANGER & WAAL, 2011). São preocupações quanto à utilização de solventes de aminas a corrosão na presença de O₂ e impurezas, degradação de solvente, reatividade ao SO₂ e NO₂ e a energia requerida para regeneração. A amina mais utilizada é a monoetanolamina (MEA). O seu baixo peso molecular lhe confere uma grande capacidade de absorção de CO₂ devido a sua alcalinidade. É uma amina de fácil regeneração, além de ter boa operação a baixas pressões, porém suas desvantagens são a formação irreversível de subprodutos como o CS₂ e o COS, e o elevado calor de reação com o CO₂, exigindo um maior gasto energético no processo de dessorção (STRUBE *et al.*, 2011).

Oxicombustão - é a combustão com uma concentração de oxigênio maior que a do ar, com reciclo dos gases de combustão (QANBARI *et al.*; 2011). Este processo de queima será detalhado no capítulo a seguir.

Tecnologias emergentes - separação por membranas, combustão com iterações químicas, ciclos de carbonatação - calcinação, sistemas enzimáticos, líquidos iônicos, mineralização, membranas inorgânicas, etc. (MIDDLETON *et al.*, 2011; TOFTEGAARD *et al.*, 2010)

2.3.1.2. ARMAZENAMENTO DE CO₂

O CO₂ deve ser comprimido para ser transportado através de gasodutos. Depois de capturado, o CO₂ deve ser disposto de forma permanente para que não mais volte à atmosfera. As formas de disposição podem ser temporárias ou permanentes (períodos superiores a 10 mil anos).

A identificação dos leitos de carvão adequados ao armazenamento de CO₂ devem seguir alguns critérios, segundo BACHU, 2007, 2008:

- capacidade suficiente para armazenar grandes volumes de CO₂;

- contenção para reter o gás e evitar vazamentos;
- proteção dos recursos;
- adequada permeabilidade, no caso de rochas;
- pouca água saturada e alta saturação de gás;
- quando depositado em minas, estas devem ser não lavráveis, agora e nem no futuro.

Dentre as opções de armazenamento de CO₂ estão:

- reservatórios esgotados de petróleo e gás natural - estes reservatórios tem capacidade de armazenamento que variam de 130 a 500 Gt de carbono e tempo de retenção de 10⁵ a 10⁶ anos. São rochas porosas permeáveis que após a retirada dos hidrocarbonetos que a preenchiam, disponibilizam espaço para armazenamento de CO₂. Essas rochas são recobertas por uma camada de rochas impermeáveis, como xisto, que retém os líquidos. Acredita-se ser esta uma maneira eficiente de retenção de CO₂, pois petróleo e gás natural estiveram confinados desta forma por milhares de anos. Este tipo de armazenamento deve ser feito em regiões geologicamente estáveis, onde não há probabilidade de terremotos. O sequestro de CO₂ leva a um aumento de pressão na capa rochosa, podendo haver rachaduras. A solução é o monitoramento e o cuidado para não ultrapassar os limites de estocagem (BACHU *et al*, 2007; BUHRE *et al.*, 2005; CAILLY *et al.*, 2005; TOFTEGAARD *et al*, 2010);

- recuperação avançada de petróleo - capacidade de armazenamento de 20 a 65 Gt de carbono e tempo de retenção de 10³ a 10⁶ anos. Num poço de petróleo aberto, o óleo sai naturalmente, pois está sob pressão. A medida que o óleo vai se esgotando é preciso bombeá-lo para que seja retirado totalmente, aumentando assim os custos e tornando a operação inviável economicamente. Um possível gás para o bombeamento seria o CO₂, pois o dióxido de carbono torna o óleo menos viscoso, facilitando sua retirada (BAHRE *et al.*, 2005; TOFTEGAARD *et al.*, 2010). Dentre os exemplos desta utilização está o campo de Weyburn no Canadá, aonde desde 1955 vem sendo feito o monitoramento de águas subterrâneas e poços sendo que nenhum vazamento de CO₂ foi detectado;

- aquíferos salinos profundos - são rochas porosas com profundidade superior a 800 metros. Diferentemente dos reservatórios de petróleo, essas rochas já contiveram água salgada e são impróprias para armazenar água doce. A capacidade de armazenamento dos aquíferos é de 30 a 650 Gt de carbono e tempo de retenção de 10^5 a 10^6 anos. O CO_2 é dissolvido nessas águas, podendo até mesmo formar compostos estáveis com minerais, como os carbonatos (BUHRE *et al.*, 2005; MICHAEL *et al.*, 2010; TOFTEGAARD *et al.*, 2010). Um exemplo de utilização desta técnica é o aquífero salino profundo do Mar do Norte, conhecido como campo de Sleipner. A empresa produz gás natural e em uma de suas plataformas, separa o CO_2 do produto desejado, gerando 1 milhão de toneladas de gás por ano. Este gás é então bombeado de volta ao subterrâneo, aprisionado em uma camada de arenito, situado a 800 metros abaixo do leito do mar;

- leitos de carvão não lavráveis - são minas de carvão muito profundas, onde a produção é inviável. A capacidade de armazenamento varia de 40 a 260 Gt de carbono e o tempo de retenção é de 10^5 a 10^6 anos. Junto com os depósitos de carvão encontra-se o gás metano. Quando o CO_2 é bombeado, este entra no lugar do metano, que é então liberado, deixando a pedra de carvão inchada. Este inchamento que ocorre leva a redução da permeabilidade dos veios de carvão, reduzindo a sua capacidade de estocagem de CO_2 (BACHU *et al.*, 2007; BACHU 2009; TOFTEGAARD *et al.*, 2010);

- disposição em oceanos - apresentam capacidade de armazenamento de 400 a 1200 Gt de carbono e tempo de retenção de 500 a 1000 anos (BUHRE *et al.*, 2005; TOFTEGAARD *et al.*, 2010).

2.4. COMBUSTÃO e GASEIFICAÇÃO

A combustão do carvão consiste em uma série de reações exotérmicas entre o combustível e o ar ou oxigênio a altas temperaturas. Para que a reação ocorra é necessária uma quantidade suficiente de gás, de tempo de residência, de turbulência do meio e de temperatura (IRFAN *et al.*, 2011).

A gaseificação começou a ser estudada por volta de 1901 por Boudouard, segundo LANSARIN (1986) e com o passar dos anos vem se buscando cada vez mais desenvolver tecnologias limpas e eficientes economicamente.

O termo gaseificação é definido como sendo a reação de um combustível sólido com o vapor d'água ou o dióxido de carbono a alta temperatura para gerar produto gasoso (*singás*) que servirá de energia ou matéria-prima para outro processo.

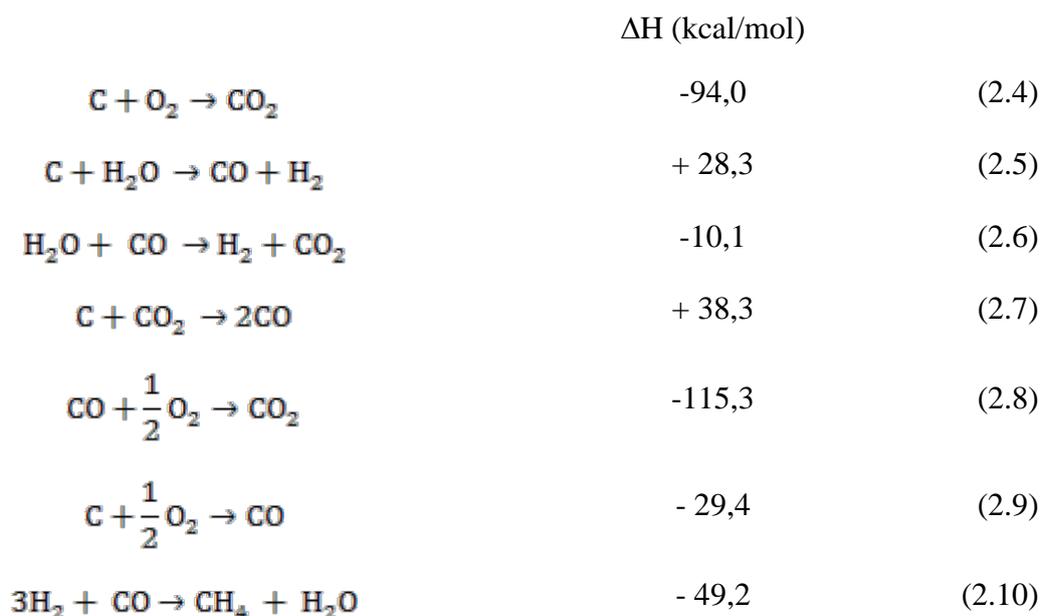
A composição química dos produtos formados depende dos parâmetros relacionados (COLLOT, 2006):

1. composição e *rank* do carvão;
2. tamanho da partícula;
3. agente gaseificante utilizado;
4. temperatura, pressão, taxa de aquecimento e tempo de residência;
5. configurações da planta.

Os principais usos dos gases gerados na reação de gaseificação de materiais carbonosos são:

- geração de gases combustíveis para geração de eletricidade;
- substituição do gás natural em gasodutos;
- produção de gás de síntese ou *syngas*;
- produção de gases para fins industriais.

Durante a queima do carvão, ocorrem reações de combustão e gaseificação simultaneamente, dependendo da temperatura em que se trabalha e da composição dos gases na atmosfera de queima. Essas reações são apresentadas pelas equações (2.4) a (2.10).



As cinco primeiras reações são características da reação de gaseificação, sendo as equações (2.4) e (2.9) conhecidas como reações que ocorrem durante a pirólise primária (HIGMAN, 2008, IRFAN *et al.*, 2011).

O vapor adicionado durante a gaseificação, a fim de controlar a temperatura e aumentar o poder calorífico dos produtos, origina a reação conhecida como “reação gás-água”, representada pela equação (2.5). Acima dos 1373 K há um predomínio dos compostos H_2 e CO , já a baixas temperaturas a tendência é a formação de CO_2 .

A “reação de deslocamento”, representada pela equação (2.6) produz CO_2 a partir de CO e tende ao controle dos produtos finais (SCALA & CHIRONE, 2010).

A “reação de Boudouard”, representada pela equação (2.7), inicia próxima a temperatura de 1173 K (MATSUNAMI *et al.*, 2000; GÜR *et al.*, 2010; IRFAN *et al.*, 2011).

A reação (2.8) ocorre rapidamente, fazendo com que o consumo de oxigênio aumente a temperatura de combustão e induza a reação com o CO_2 .

A reação final, equação (2.10), corresponde a “reação de metanação”. Ocorre a altas pressões e baixas temperaturas. O metano está normalmente numa concentração maior do que no equilíbrio, pois este composto se forma também durante a desvolatilização do carvão. A formação de metano aumenta a eficiência térmica e o poder calorífico dos

produtos, porém não é um produto desejado na produção de gás de síntese (HECHT *et al.*; 2011, GAIGNEAUX *et. al.*, 2010).

2.4.1. PRODUÇÃO DE CHAR

Durante o processo de combustão/gaseificação, o carvão passa pela etapa de pirólise. O termo se refere à desvolatilização que o carvão sofre em atmosfera inerte sob temperatura controlada. Durante o aquecimento, as partículas de carvão sofrem transformações químicas e físicas complexas, produzindo um material volátil e um resíduo sólido carbonoso, o *char*. O material volátil consiste em gases como vapor d'água, metano e alcatrão.

O alcatrão é definido como o produto separado do sólido, *char*, quando condensável a temperatura ambiente.

Em uma combustão eficiente a queima de voláteis emitidos durante o aquecimento do carvão ocorre simultaneamente com a queima do *char*.

A pirólise envolve muitas reações químicas entre elas a quebra de ligações, a vaporização e a condensação. O primeiro estágio de decomposição é afetado somente pela atmosfera, via transferência de calor das partículas de carvão. A ruptura de ligações fracas, como C—C, inicia por volta dos 673 K, formando radicais livres, como —CH₂ e —O— altamente reativos, que combinados irão formar principalmente água e CH₄. Também ocorre a liberação de gases com algum teor de enxofre ou nitrogênio e o alcatrão. Os compostos polinucleares combinados se difundem lentamente a altas temperaturas, iniciando a condensação com a liberação de H₂, produzindo o *char* e deixando a estrutura mais estável.

Estudos mostram que a estrutura do *char* depende de suas propriedades termoplásticas, da taxa de aquecimento, temperatura, pressão sendo que a sua estrutura pode ser tão heterogênea quanto a do carvão (YU *et al.*, 2007).

Quando o carvão é aquecido, a viscosidade e a estrutura dos poros durante a fase plástica são de fundamental importância na formação do *char*, pois estas propriedades regem o transporte de massa e calor durante a combustão ou gaseificação, uma vez que as reações iniciam na superfície dos poros (CASAL *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2007).

Durante o aquecimento, as partículas passam por um estágio plástico ou pastoso, seguido por um inchamento devido a difusão dos gases através dos poros do carvão. Essa propriedade termoplástica, que determinará a distribuição e o tamanho final dos poros, depende do *rank* do carvão (SCHEFFKNECHT *et al.*, 2011, YU *et al.*, 2007).

Portanto, a velocidade com que o carvão é aquecido influenciará nas propriedades do *char* produzido. Quanto maior a taxa de aquecimento, menor a porosidade devido a rápida taxa de geração de voláteis e o reduzido tempo de expansão da partícula para a liberação desse material. A pirólise a baixa taxa de aquecimento, promove o “*crosslink*”, isto é, grupos funcionais que antes saíam devido ao rápido aquecimento, agora formam novas ligações e são retidos dentro da estrutura carbonosa reduzindo assim a produção de voláteis e aumentando o rendimento da produção de *char* (MASSEY, 1974; YU *et al.*, 2007).

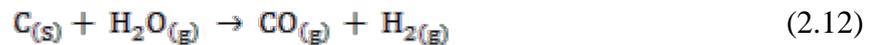
A saída da matéria volátil da partícula ainda depende do tamanho do grão, pois grãos maiores dificultam a liberação dos gases, pois o acréscimo de temperatura produz *chars* mais leves, de paredes finas, pois aumenta a quantidade de material gasoso liberado do sólido.

2.5. OXICOMBUSTÃO

O conceito de oxícombustão foi proposto por Abraham, em 1982, quando o interesse era a produção de um gás rico em CO₂ para ser utilizado na recuperação de petróleo (WALL *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2012). Na década de 90, na Europa iniciava os primeiros estudos para capturar o CO₂ da combustão do carvão, recirculando os gases de combustão. Em princípio, a oxícombustão pode ser empregada para qualquer combustível utilizado para produção de energia térmica (IRFAN *et al.*, 2011).

A oxidação consiste na queima de uma fonte de carbono em atmosfera enriquecida de O₂, sendo os principais gases provenientes da combustão CO₂ e água. A queima com O₂ puro levaria a altas temperaturas de chama, então o CO₂ é recirculado nos queimadores a fim de controlar esta temperatura (IRFAN *et al.*, 2011; WALL *et al.*, 2009; BUHRE *et al.*; 2005).

As reações de combustão e gaseificação estão presentes nesse processo e as principais reações que ocorrem são representadas pelas equações (2.11), (2.12) e (2.13) (AHMED *et al.*, 2011; IRFAN *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2010):



A oxidação difere da combustão com ar em diversos aspectos que incluem a temperatura de chama, o atraso na ignição da chama e redução das emissões de NO_x e SO_x. Efeitos que podem ser explicados pelas diferentes propriedades dos gases CO₂ e N₂ que influenciarão na densidade, capacidade calorífica, difusividade e radiatividade do calor (HECHT *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2009; SCHEFFKNECHT *et al.*, 2011; WALL *et al.*, 2009).

Como o peso molecular do CO₂ é superior ao peso molecular do N₂, os gases da oxidação serão mais densos. A taxa de difusão do O₂ no CO₂ é 20 % menor que a taxa de difusão no N₂. As diferenças de propriedade entre os gases também afetarão a capacidade calorífica e o calor por radiação (ZHANG *et al.*, 2011).

Para que as condições de queima durante a oxidação sejam as mesmas que na combustão convencional, alguns fatores devem ser respeitados, ou seja:

- para a mesma temperatura adiabática de chama, é necessário reciclo de 60 % dos gases da oxidação;

- a alta proporção de CO₂ e H₂O resulta numa maior transferência de calor radioativo. Para que essa transferência seja a mesma, é necessário que a proporção de O₂ seja 30 % menor que a exigida pela temperatura adiabática de chama (BUHRE *et al.*, 2005, LIU *et al.*, 2005);

- no caso da combustão convencional, utiliza-se 20 % de excesso de ar. Para a oxicomustão, o excesso de O_2 é da ordem de 3 a 5 % (BEJARANO & LEVENDIS, 2008; WALL *et al.*, 2009);

- o volume dos gases que fluem através dos queimadores é reduzido e dependem da taxa de reciclo, mas em média são reduzidos a 80 % (SCHEFFKNECHT *et al.*, 2011);

- devido ao reciclo dos gases, ocorre um acréscimo na concentração de gases corrosivos como o H_2S , se essas espécies não forem removidas.

A oxicomustão associada às unidades de tratamento dado ao CO_2 se torna menos eficiente que a combustão com ar, devido ao gasto com o refino dos gases, mas pode ser aplicada a qualquer tipo de combustível para obtenção de energia térmica.

A **Figura 2.5** apresenta uma possível configuração para uma planta de oxicomustão (TOFTEGAARD *et al.*, 2010).

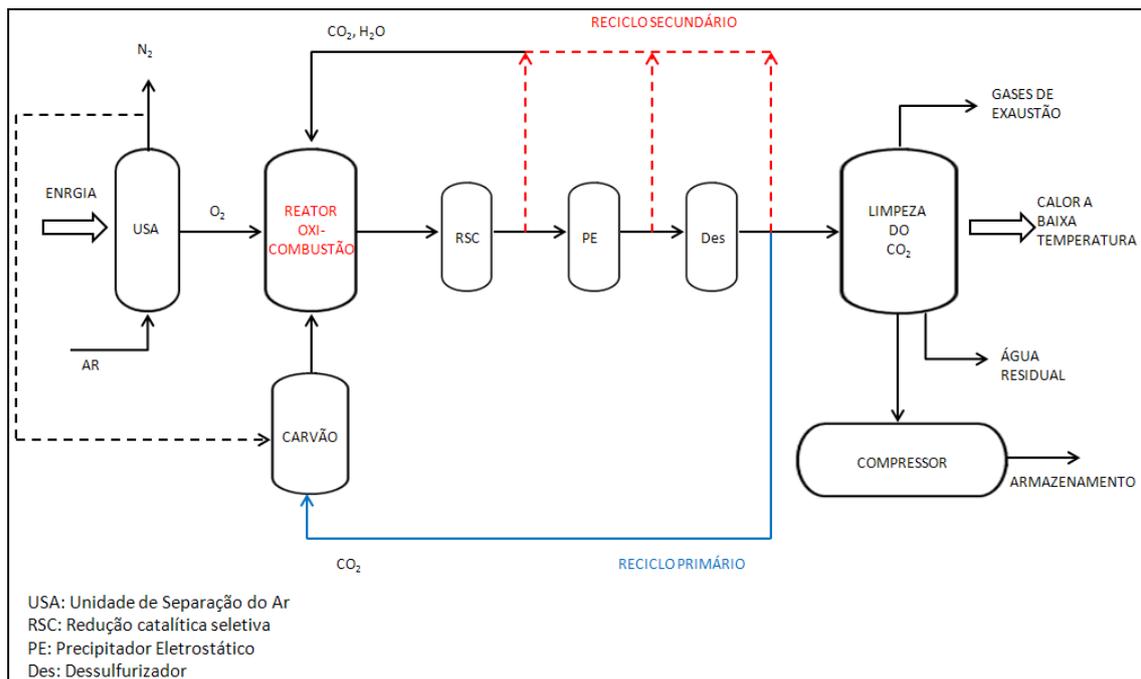


Figura 2.5: Esquema planta oxicomustão.
Fonte: TOFTEGAARD *et al.*, 2010.

Em uma unidade de separação de ar (USA) ocorre a purificação do ar antes de entrar em contato com o carvão no queimador. Esta separação ocorre mais comumente pela destilação criogênica, onde se obtém gás com concentração de até 95 % do oxigênio (BUHRE *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2005). Essa purificação do ar diminui os custos de compressão do CO_2 no final do processo, embora consuma cerca de 15 % da

potência bruta da unidade (CHEN *et al.*, 2012). Alternativamente existe o processo de separação por membranas, mas pouco estudo há nesse caso. O oxigênio é misturado previamente com o CO₂ recirculado a fim de obter no reator de oxidação um perfil de temperatura similar ao da combustão convencional com ar. Cerca de 60 a 80 % do CO₂ é recirculado.

Após a queima do combustível, os gases passam por uma unidade de redução catalítica seletiva (RCS) para a retirada de compostos NO_x, uma unidade de precipitadores eletrostáticos (PE) para remoção de particulados e um dessulfurizador (Des), para eliminação de SO_x. Estas unidades são opcionais e denominadas de Reciclo Secundário. A remoção desses gases é importante para o armazenamento do CO₂, pois a presença de SO₂ leva a formação de sulfato de cálcio, reduzindo a porosidade das rochas, limitando a capacidade de armazenamento dos reservatórios (STANGER & WALL, 2011). Após qualquer uma dessas unidades o CO₂ poderia ser recirculado para o queimador, ou apenas no final delas, como indicado por reciclo primário. A desvantagem de não haver limpeza ao longo do processo é que o CO₂ traria novamente ao queimador gases corrosivos como SO_x, NO_x e O₂ causando danos ao equipamento (CHEN *et al.*, 2012).

No final do processo, visando a captura do gás CO₂, há uma unidade para limpeza do mesmo, separando-o de gases restantes como N₂, O₂ e ar, além da água residual. O CO₂ ainda deve ser comprimido para que possa ser estocado e armazenado.

No reciclo primário o vapor deve ser resfriado, limpo, seco e então aquecido novamente a 523 K para entrar em contato com o carvão (TOFTEGAARD *et al.*, 2010). O reaquecimento é necessário para a secagem do carvão que estará a uma temperatura média de 373 K. A limpeza do gás, ou seja, a retirada da SO₂ ocorre a 323 K.

2.5.1. TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM OXICOMBUSTÃO

Quando a matéria carbonosa é queimada em presença de oxigênio, ocorre um acréscimo na temperatura adiabática de chama devido a não diluição do gás, como ocorre na queima em presença de ar. Por esta razão, faz-se a diluição do oxigênio em CO₂, a fim de controlar esta temperatura. No caso de se fazer a diluição nas mesmas proporções que

no ar, a temperatura adiabática de chama reduziria devido à alta capacidade calorífica do CO₂ (BUHRE *et al.*, 2005; SCHEFFKNECHT *et al.*, 2011; TOFTEGAARD *et al.*, 2010; WALL *et al.*, 2009).

O fluxo de calor convectivo pode ser expresso de acordo com a expressão (2.14):

$$q_{conv}'' = h \Delta T \quad (2.14)$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor convectivo e ΔT é a diferença de temperatura entre o gás e o objeto aquecido.

O coeficiente de transferência de calor convectivo é função do número de Reynolds, número de Prandtl e da condutividade térmica dos gases. As principais mudanças que ocorrem quando se substitui no gás de combustão o N₂ por CO₂ são as propriedades radiativas e a capacidade calorífica deste gás, como apresentado na **Tabela 2.3**.

Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas dos gases de combustão.

Propriedades (T= 843 K)	CO ₂	N ₂
Condutividade térmica (10 ³ W/m.K)	55,1	44,6
Capacidade calorífica específica (kJ/kmol.K)	47,5	30,1

Fonte: INCROPERA & DEWITT, 2003.

A taxa de energia liberada na forma de calor radioativo pode ser expressa pela equação (2.15) como

$$q_{rad} \propto \xi A_f \sigma T_f^4 \quad (2.15)$$

onde ξ é a emissividade média da chama, A_f é a superfície da chama, σ é a constante de Stefan-Boltzmann (5,67.10⁻⁸ W/m²K⁴) e T_f é a temperatura da chama.

A temperatura exerce forte influência sobre a radiação do calor devido ao fator exponencial encontrar-se na potência quatro. Outro fator de grande relevância é a

emissividade de moléculas triatômicas como CO_2 , H_2O que é maior do que a emissividade de moléculas diatômicas como N_2 .

Dentre as espécies que podem radiar calor estão o CO_2 , H_2O , CO , SO_2 , *char*, cinzas e a fuligem (LI *et al.*, 2009; SCHEFFKNECHT *et al.*, 2011; TOFTEGAARD *et al.*, 2010). Estas partículas são responsáveis por 60 – 70 % do calor radioativo (CHEN *et al.*, 2012). Como a concentração destas espécies é maior na oxidação a temperatura adiabática de chama deverá exceder a temperatura de chama da combustão convencional. Portanto para se obter uma queima em oxidação similar a combustão em ar, deve ser utilizado níveis de oxigênio de 25 a 35 % (BEJARANO & LEVENDIS, 2008; WALL *et al.*, 2009).

2.5.2. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

No caso do processo de oxidação deve-se incluir no projeto, equipamentos para limpeza dos gases a fim de evitar que compostos como SO_x e NO_x retornem aos queimadores. Estes compostos, além de danificarem os equipamentos, devido suas propriedades corrosivas, não devem ser armazenados juntamente com o CO_2 ao final do processo, pois reduziriam a capacidade de estocagem do gás (STANGER & WALL, 2011).

2.5.2.1. EMISSÕES DE SO_x

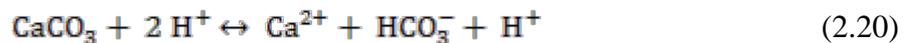
O enxofre contido nos gases de combustão provém da matéria - prima, o carvão. O enxofre nos gases de combustão pode se apresentar principalmente na forma de SO_2 ou SO_3 . Estudos em escala piloto mostram que não ocorre variação na conversão do enxofre presente no combustível a SO_2 quando se troca o N_2 pelo CO_2 na combustão (LIU *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2009; SCHEFFKNECHT *et al.*, 2011; TOFTEGAARD *et al.*, 2010; WALL *et al.*, 2009;). Trabalhos recentes mostram que a proporção de enxofre nos combustíveis, a taxa de resfriamento e a concentração de O_2/CO_2 afeta a conversão de SO_2 a SO_3 . STANGER & WALL (2011) sugerem dois caminhos para a conversão de SO_2 em SO_3 segundo as equações (2.16), (2.17) e (2.18).

A equação (2.16) sugere a conversão das espécies em uma única etapa entre as temperaturas de 1273 e 1473 K. As reações (2.17) e (2.18) ocorrem após resfriamento, sob temperatura de 873 a 1273 K.



Nos estudos realizados por aqueles autores pode ser observado que a temperatura não atua de forma significativa na formação de SO_2 , mas sim na conversão de SO_2 em SO_3 .

Nos dessulfurizadores industriais ocorre uma série de reações com a finalidade de neutralizar os compostos de SO_x e retirá-los do ciclo dos gases de combustão. Primeiramente, o SO_2 é dissolvido produzindo sulfito de hidrogênio reação (2.19). Simultaneamente, o carbonato de cálcio que é adicionado como agente dessulfurante é decomposto liberando CO_2 segundo as reações (2.20) e (2.21). O sulfito de hidrogênio gerado é oxidado a sulfato de cálcio que em presença de água forma o sulfato de cálcio hidratado de acordo com as reações (2.22) e (2.23) (STANGER *et al.*, 2011; TOFTEGAARD *et al.*, 2010).



As cinzas geradas na oxidação contém ligeiramente mais enxofre do que as cinzas geradas na combustão convencional (STANGER *et al.*, 2011).

2.5.2.2. EMISSÕES DE NO_x

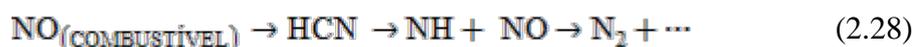
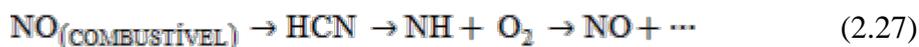
Diferentemente do caso de formação de SO_x, onde o enxofre provém exclusivamente do carvão mineral, a formação de compostos NO_x se deve também a natureza do gás que está sendo utilizado na combustão. No caso da combustão convencional, o ar usado para a queima é composto de 79 % de N₂. Este elemento também dará origem aos compostos NO_x. No caso da oxidação, os níveis de NO_x tendem a um acréscimo de 45 % se não forem retirados do reciclo secundário mostrado na **Figura 2.4**. Os principais poluentes gerados na combustão a partir de N₂ presente no ar são NO₂, N₂O, NO, NH₃ e HCN. A formação destes compostos depende da temperatura e da razão nitrogênio/oxigênio (SIGNORETTI, 2008).

A formação de NO_x pode se dar por três mecanismos diferentes (ARENILLAS, *et al.*, 2002; SIGNORETTI, 2008):

- **NO térmico** - é a reação do N₂ com O₂ a altas temperaturas, cerca de 1773 K. É a principal rota de formação do NO_x. Dentre os fatores que favorecem sua formação estão a temperatura da fase gasosa, a taxa de excesso de ar e o tempo de permanência do gás e do material no forno. A formação de NO térmico segue as reações (2.24), (2.25) e (2.26).

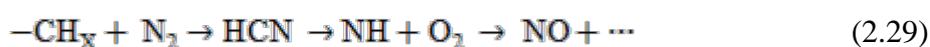


- **NO combustível** - é formado pela oxidação do nitrogênio do combustível, liberado durante a desvolatilização. Primeiramente o nitrogênio é convertido em HCN e então oxidado a N₂ ou NO, dependendo da concentração de combustível. Em regiões ricas em combustível, a preferência será a formação de NO, do contrário será formado N₂. As reações de transformação do NO combustível são apresentadas pelas equações (2.27) e (2.28):



A formação do NO combustível requer quebra de ligações fracas para que possa ser gerado, diferentemente do que ocorre para a formação do NO térmico, pois neste caso ligações triplas de nitrogênio devem ser rompidas. Portanto a formação do NO combustível ocorre mais facilmente.

- **NO imediato** - são os compostos que primeiramente se formam em zonas ricas em combustível. Ocorrem quando os radicais hidrocarbonetos atacam o nitrogênio molecular dando origem a espécies cianídricas. Estas, por sua vez serão oxidadas a NO. A reação proposta é expressa pelas equações (2.29) e (2.30):



A formação de N₂ ou NO depende de fatores como proporção de nitrogênio no combustível, isto é, *rank* do carvão, volatilidade e também da estequiometria. Geralmente se assume que 20 % do NO_x formado durante a combustão convencional provém do NO térmico e o restante do NO imediato (ARENILLAS *et al.*, 2002; TOFTEGAARD *et al.*, 2010; WHITE *et al.*, 2010).

2.5.2.3. MATERIAL PARTICULADO

Material particulado é uma suspensão de partículas sólidas ou líquidas em uma mistura gasosa. É tão poluente quanto os gases emitidos durante a combustão do carvão. Por ser visível a olho nu, devido ao tamanho das partículas, gera desconforto para a população que vive no entorno das fontes emissoras.

Segundo Ninomyia (2004) o material particulado é formado por:

1- fuligem, ou carbono não queimado proveniente da combustão incompleta. Forma aglomerados de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) conhecidos por sua intensa atividade carcinogênica ou mutagênica (PIRETE *et al.*; 2009);

2- material mineral inerte, que em partículas de tamanho inferior a 10 µm, escapam dos queimadores;

3- metais voláteis dentro do carvão. Inicialmente são vaporizados na chama e formam um aerossol ultrafino de tamanho de 10 a 30 Å. No pós-chama, os gases de combustão são rapidamente resfriados resultando num aerossol de tamanho de 1 a 2 µm.

A Resolução de nº 436 do CONAMA limita os níveis de emissão de NO_x, SO_x e materiais particulados de acordo com a fonte emissora e a concentração de oxigênio utilizada, como mostra a **Tabela 2.4**.

Tabela 2.4: Limites de emissão de NO_x, SO_x e material particulado segundo a Resolução CONAMA nº 436, de 22/12/2011.

UNIDADE	NO _x ¹	SO _x ¹	MP ¹	O ₂ (%)
Coqueria	700	800	50	7
Alto forno a coque	NA	NA	40	NA
Alto forno a carvão vegetal	NA	NA	50	NA
Central termelétrica	350	600	60	5

¹ Unidade de concentração = mg.Nm⁻³, em base seca e no teor de O₂ explicitado.
NA = não aplicável.

2.5.3. ESTUDO EM TERMOBALANÇA

A análise termogravimétrica é amplamente difundida e utilizada como estudo investigativo ou comparativo de eventos térmicos como a combustão e pirólise de carvão.

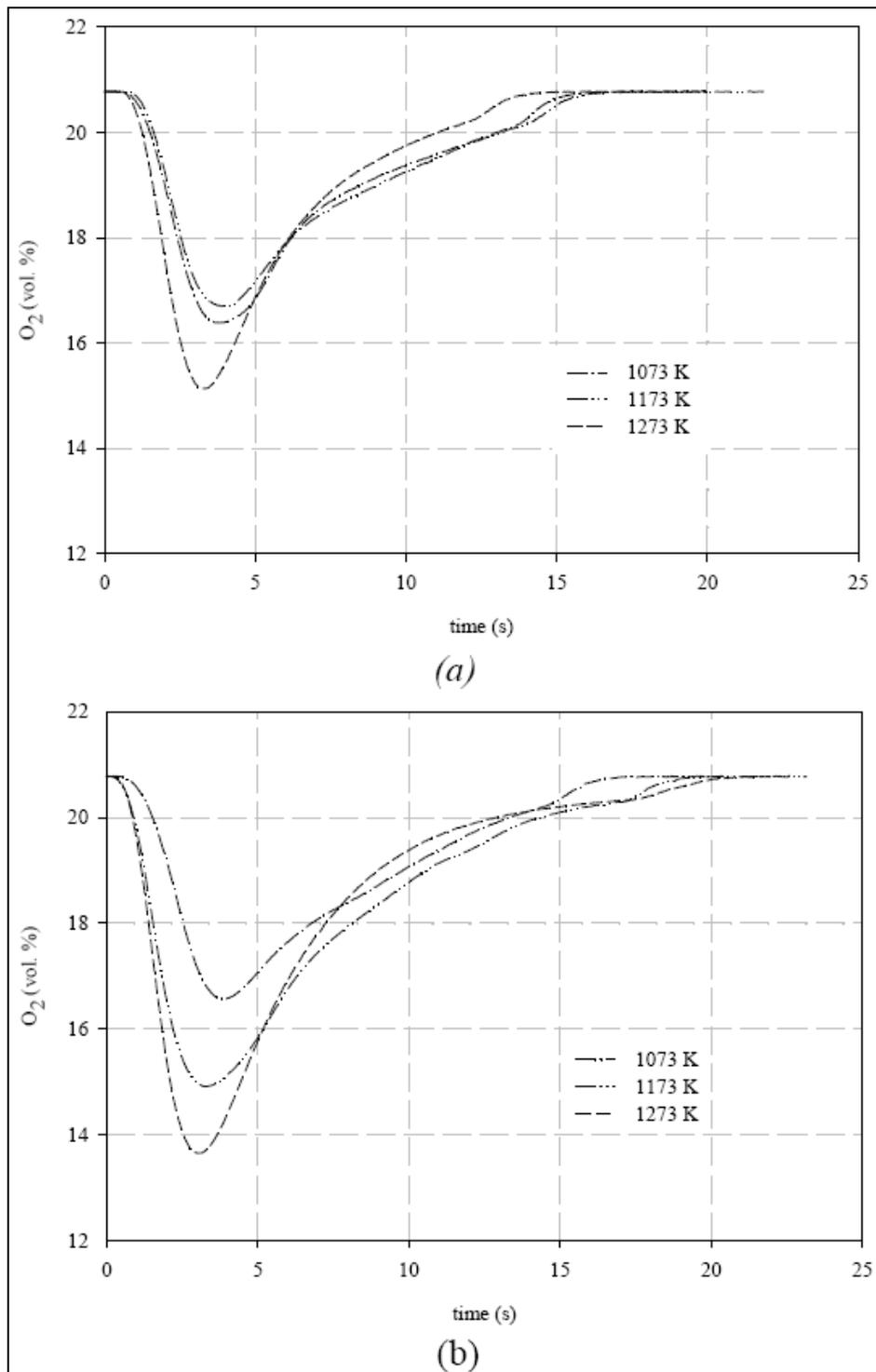
Hecht *et al.* (2011) estudaram em termobalança o comportamento de um carvão alto volátil betuminoso em diferentes concentrações de O₂ (12, 24 e 36 %), a uma temperatura de 1724 K, e observaram que o consumo de *char* tem um ponto ótimo em 24 % de O₂, onde a oxidação e a gaseificação aceleram a perda de massa da partícula.

Li *et al.* (2009) pirolisaram uma amostra de carvão betuminoso a 1273 K, utilizando 100 % de N₂ e uma mistura 21 % N₂/79 % CO₂ e 3 taxas de aquecimento 10, 20 e 30 K/min. Observaram que quanto mais rápido o carvão é aquecido menor é o tempo

para que a reação ocorra, reduzindo assim a perda de massa durante a desvolatilização e, conseqüentemente, aumentando o rendimento da matéria carbonosa. Porém, pouca influência foi observada durante a combustão. Para a oxidação utilizaram concentrações de O₂ entre 21, 30, 40, 80 %. Já a quantidade de CO liberada é maior na oxidação comparada com a combustão convencional, embora os níveis de emissão de SO_x e NO_x sejam menores.

Gil *et al* (2011) estudaram em termobalança o comportamento de 4 tipos de *char* oriundos de um carvão semi-antracito, um betuminoso médio-volátil e 2 betuminosos alto-voláteis, pirolisados a 1273 K em atmosfera de 100 % de N₂ e em 100 % de CO₂. Os autores concluíram que há maior perda de massa durante a desvolatilização utilizando atmosfera de 100 % de CO₂ e que o *char* resultante também apresenta uma menor reatividade, pois a estrutura torna-se mais estável.

Carotenuto *et. al.* (2011) estudaram 3 tipos de carvão sob atmosfera de oxidação, entre eles o carvão de Mina do Leão II, o mesmo utilizado neste trabalho. As temperaturas utilizadas foram 1073, 1173 e 1273K em atmosferas de 21% de O₂ em CO₂ e 21% de O₂ em N₂ (ar). Os autores observaram que há um consumo maior de O₂ sob condições de oxidação em comparação com a combustão convencional, conforme mostra a **Figura 2.6**. Observaram, ainda, que o aumento da temperatura de reação aumenta o consumo de O₂.



**Figura 2.6: Curva de consumo de O_2 (a) em ar e (b) oxicomustão.
 Fonte: Caratenuto *et al.*, 2011.**

Sadhukhan *et al.* (2010) modelaram a reação de combustão de carvão com alto teor de cinza e observaram que para temperaturas elevadas, há um predomínio do controle difusivo devido a quantidade de cinzas. Já para temperaturas inferiores, observaram um controle cinético predominante, com a reação ocorrendo em todo volume da partícula ao mesmo tempo.

Com base nos resultados das pesquisas descritas anteriormente estabeleceu-se os parâmetros a serem estudados neste trabalho de dissertação de mestrado, ou seja a atmosfera de pirólise, a temperatura de oxidação e a concentração de O₂ em CO₂ a fim de avaliar os parâmetros cinéticos da reação de oxidação. Assim, estabeleceu-se que o objetivo deste trabalho é estudar em termobalança a reação de oxidação de *char*, produzido a partir de carvão betuminoso com alto teor de cinza em atmosfera de N₂. As temperaturas de oxidação a serem estudadas situam-se na faixa entre 973 a 1273 K e as concentrações de O₂ em CO₂ entre 10 a 30 % v/v.

A **Tabela 2.5** apresenta os resultados de alguns trabalhos encontrados na literatura envolvendo estudos de cinética das reações de combustão/gaseificação de carvões minerais.

Tabela 2.5: Parâmetros cinéticos das reações de gaseificação/combustão de carvões minerais.

Autor	Ano	Material	Gás reagente	Temperatura (K)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	n	Modelo Cinético
Lu <i>et al.</i>	1992	rejeito de carvão	O ₂ CO ₂	723 - 1223	127,36 199,15	- 0,53	LH
Salatino <i>et al.</i>	1998	carvão mineral	O ₂ CO ₂	653 - 773 1023 - 1173	120 212,3	0,9 0,74	-
Godinho	2001	resíduo de couro	O ₂ CO ₂	773 - 973 1173 - 1373	132,9 102,8	0,99 - 1,24 1	SCR
Ochoa <i>et al.</i>	2001	carvão baixo rank	CO ₂	1173 - 1473	147,8 - 182	0,5 - 0,57	RPM
Hurt & Calo	2001	char de carvão mineral	O ₂ /CO ₂	600 - 800 1273 - 1773	105 - 180 105 - 180	0,6 - 1 0	LH
Murillo <i>et al.</i>	2004	char resíduo de pneu	O ₂ /CO ₂	1123- 1273	197	1	RPM
Simma-Ella <i>et al.</i>	2005	carvão betuminoso	20 % O ₂	748- 1273	123	-	-
Fermoso <i>et al.</i>	2010	carvão betuminoso	CO ₂	1373	236 - 304	0,91	RPM
Sadhukhan <i>et al.</i>	2010	Carvão alta cinza	O ₂ /CO ₂	1023 - 1223	86,4	1	SCR
Wang <i>et al.</i>	2011	Carvão betuminoso	O ₂ /CO ₂ água	973 - 1273 833 - 873	82,5 412 - 112	0,41 1,79 - 0,28	RPM
Carotenuto <i>et al.</i>	2011	Carvão alta cinza	20% O ₂ /CO ₂ Ar	1073 - 1273	97 54	-	-
Geier <i>et al.</i>	2012	Carvão sub-betuminoso	O ₂ /CO ₂	1673	80	1	Single-filme

LH: Langmuir-Hinshelwood

RPM: Random Pore Model

SCR: Shrinking Reactive Core Model

2.6. ANÁLISE DOS DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Encontram-se na literatura alguns modelos para interpretação dos dados cinéticos de reação gás-sólido. Dentre os pesquisados, três foram utilizados para modelar os

resultados obtidos neste estudo e determinar os parâmetros cinéticos da oxidação do *char*. São eles:

- modelo do Núcleo não Reagido;
- modelo da Reação Contínua;
- modelo de Langmuir-Hinshelwood.

2.6.1. MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

Neste modelo a reação inicia na superfície externa à partícula e se move em direção ao centro do sólido deixando para trás uma camada de sólido inerte, ou seja, as cinzas. Em qualquer tempo existirá um núcleo não reagido diminuindo de tamanho ao longo da reação. Este modelo está representado na **Figura 2.7**.

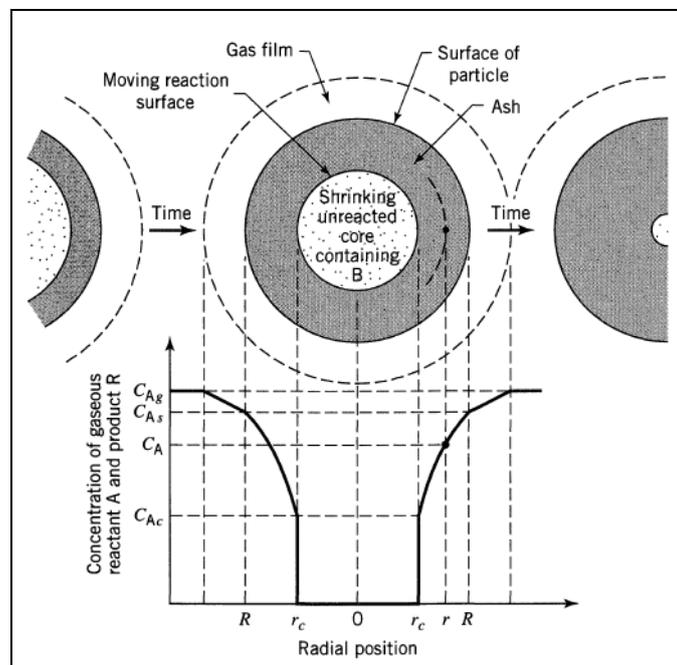


Figura 2.7: Representação para o modelo do núcleo não reagido.

Para a reação $A_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow \text{produtos}$, o modelo do núcleo não reagido considera que a reação ocorre em cinco etapas, a saber:

etapa 1: difusão do gás reagente A através do filme gasoso estagnado na superfície da partícula do sólido;

etapa 2: difusão do gás reagente através da camada de cinzas;

etapa 3: reação do gás com o sólido na superfície do mesmo;

etapa 4: difusão do produto gasoso através da camada de cinzas;

etapa 5: difusão do produto gasoso através da camada do filme gasoso estagnado em torno da partícula.

Cada uma das etapas é modelada com uma equação matemática em função da conversão do sólido ao longo do tempo.

Sempre que a difusão do gás reagente A através do filme gasoso da superfície da partícula do sólido controlar a reação, esta será modelada pela equação (2.31):

$$\frac{t}{\tau} = X \quad (2.31)$$

Onde t é o tempo, X a conversão do sólido B e τ é o tempo necessário para a conversão completa.

De acordo com Levenspiel (1999), se a camada de cinzas oferece resistência à difusão do gás reagente a ponto de controlar o processo, então os resultados poderiam ser modelados segundo a equação (2.32):

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (2.32)$$

Para o caso de a reação química ser a etapa limitante da reação, ela pode ser modelada na forma da equação (2.33):

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2.33)$$

Os experimentos realizados em termobalança fornecem a variação da massa de *char* em função do tempo. Portanto, a conversão X é calculada a partir da equação (2.34):

$$X = \frac{M_i - M}{M_i - M_c} \quad (2.34)$$

onde: X é a fração convertida;

M_i é a massa inicial de *char* no início da oxidação (gramas);

M é a massa instantânea da amostra (gramas);

M_c é a massa de cinzas ao final do teste (gramas).

Assim, pode ser calculado o tempo (τ) necessário para a conversão completa da partícula pela equação (2.35).

$$\frac{t}{\tau} = X \quad (2.35)$$

Segundo Levenspiel (1999) quando a reação química controla o processo reacional, o tempo (τ) necessário para a conversão completa da partícula é dado pela equação (2.36):

$$\tau = \frac{C_c \cdot R}{(-r_A)} \quad (2.36)$$

$$C_c = \frac{\rho \cdot C_f}{12} \quad (2.37)$$

onde: C_c é a concentração de carbono no sólido (mols de carbono/ volume de sólido);

R é o raio médio da partícula (mm);

$-r_A$ é a taxa da reação (mol de carbono/área da amostra . tempo)

ρ é a massa específica da amostra (g.cm^{-3});

C_f é fração mássica de carbono fixo na amostra de *char*.

Logo, a taxa de reação pode ser calculada através da equação (2.38).

$$(-r_A) = \frac{R \cdot \rho \cdot C_f}{12\tau} \quad (2.38)$$

Supondo que a taxa da reação obedeça a equação cinética (2.39):

$$r = KP_A^n \quad (2.39)$$

Linearizando-a, através da equação (2.40) determina-se a ordem da reação n e a constante de velocidade k .

$$\ln(-r_A) = \ln K + n \cdot \ln P_A \quad (2.40)$$

onde: k é a velocidade específica da reação ($\text{gmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-n}$),

n é a ordem da reação,

P_A é a pressão parcial de O_2 (atm)

Utilizando a equação de Arrhenius (2.41), calculou-se o fator pré-exponencial, A ($\text{gmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-n}$) e a energia de ativação, E_a ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$K = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.41)$$

onde: R é a constante dos gases ideais ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T é a temperatura (K).

A partir da equação de Arrhenius linearizada, obtem-se através da equação (2.42) os valores do fator pré-exponencial, A e da energia de ativação, E_a .

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.42)$$

2.6.2. MODELO DA REAÇÃO CONTÍNUA

O modelo da reação contínua prevê que a reação ocorre simultaneamente em todo volume da partícula conforme o reagente gasoso vai sendo consumido. Este modelo foi desenvolvido para o caso em que a difusão do reagente gasoso é muito mais rápida que a reação química envolvida.

Se a reação química for de primeira ordem a volume reacional constante, então ela obedecerá a equação cinética (2.43):

$$(-r_A) = kC_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (2.43)$$

Para uma dada temperatura, separando as variáveis da equação (2.9) e integrando, resultam as equações (2.44) e (2.45):

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad (2.44)$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (2.45)$$

Sabendo que para volume reacional constante, a concentração do reagente A é dada pela equação (2.46)

$$C_A = C_{A0}(1 - X) \quad (2.46)$$

Então a equação final é dada pela expressão (2.47):

$$-\ln(1 - X) = kt \quad (2.47)$$

2.6.3. MODELO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

O modelo de Langmuir-Hinshelwood considera que a reação de oxidação do carbono ocorre através de duas etapas elementares representadas pelas equações (2.48) e (2.49):



Onde C(O) é o monóxido de carbono adsorvido na superfície do *char*.

O modelo prevê que a taxa da reação varie com a concentração de oxigênio e com a temperatura. E deve ser utilizado especialmente a altas temperaturas (BARRANCO *et al.*, 2009, HURT and CALO, 2001, MURPHY and SHADDIX, 2006).

A taxa de reação pode ser expressa pela equação (2.50):

$$(-r_{gas}) = \frac{k_1 k_2 P_{O_2}}{k_1 P_{O_2} + k_2} \quad (2.50)$$

Ou ainda, pela equação (2.51), na forma dissociada:

$$\frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{P_{O_2}} \cdot \frac{1}{k_1} \quad (2.51)$$

onde:

$-r_A$ é a taxa de reação (gmol. min⁻¹.cm⁻²);

P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio (atm);

k_1 é a constante de velocidade da etapa 1 (gmol.cm⁻².min⁻¹.atm⁻¹);

k_2 é a constante de velocidade da etapa 2 (gmol.cm⁻².min⁻¹).

A partir da equação de Arrhenius determinam-se as energias de ativação e os fatores pré-exponenciais para cada etapa da reação, segundo as equações (2.52) e (2.53):

$$k_1 = A_1 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)_1 \quad (2.52)$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)_2 \quad (2.53)$$

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados para realização desse estudo. Serão apresentadas as análises feitas para caracterização da matéria-prima, assim como sua preparação para os testes em termobalança sob atmosfera de oxidação.

3.1. MATÉRIA-PRIMA

As amostras de carvão foram coletadas diretamente das galerias da Mina do Leão II, localizada no município de Minas do Leão, RS. Segundo informações da Companhia Rio-Grandense de Mineração, esta mina possui reservas estimadas em 110 milhões de toneladas.

Sabendo da natureza heterogênea do carvão e para garantir a representatividade da amostra, coletou-se aproximadamente 200 kg de carvão *ROM (Run of Mine)*. Esse carvão foi levado ao LAPROM - Laboratório de Processamento Mineral - no Centro de Tecnologia da UFRGS, onde foram preparadas amostras para as análises de caracterização.

Após sucessivos quarteamentos e britagens, separou-se 1 kg de carvão, o qual foi moído usando moinho de mandíbula e de discos. A fração granulométrica +0,590 mm - 0,840 mm foi submetida às análises imediata e elementar.

A análise imediata compreende ensaios de umidade (ABNT NBR 8293, 1983), matéria volátil (ABNT NBR 8290,1983), cinzas (ABNT NBR 8289,1987) e carbono fixo (obtido por diferença).

Com os resultados de carbono fixo e de matéria volátil, pode-se determinar o tipo de carvão que se está trabalhando. A **Tabela 3.1**, elaborada por KREVELEN (1981), apresenta a classificação quanto ao tipo de carvão segundo os dados obtidos da análise imediata.

Tabela 3.1: Classificação do carvão quanto a razão entre matéria volátil e carbono fixo.

Classificação	$\frac{\text{carbono fixo}}{\text{matéria volátil}}$
Antracito	100 – 12
Semi-antracito	12 - 8
Semi-betuminoso	8 – 5
Betuminoso	5 - 0

Fonte: KREVELEN, 1981.

Através da análise elementar, realizada em um equipamento analisador de CHNS localizado no LEAMet - Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia - no Centro de Tecnologia da UFRGS, determinou-se os teores de carbono, nitrogênio, enxofre, hidrogênio e oxigênio (obtido por diferença) presentes na amostra.

3.2. OBTENÇÃO DO CHAR

3.2.1. EQUIPAMENTO

O *char* foi preparado em um forno mufla marca Sanchis, conforme mostrado na **Figura 3.1**.

O aparato experimental consiste em um forno cilíndrico com potência elétrica de 6,5 kW e com controlador de temperatura. Nitrogênio é injetado no forno por uma tubulação de alumina de 7 mm pela parte superior do cadinho contendo o carvão mineral.

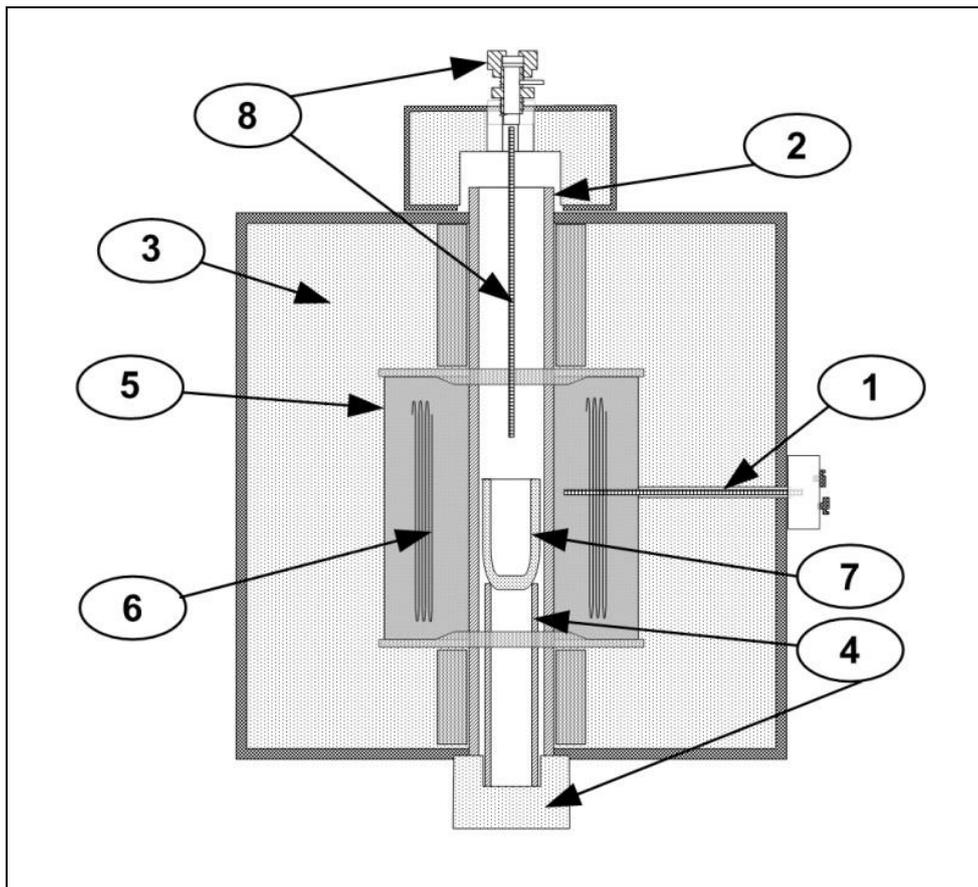


Figura 3.1: Diagrama esquemático do forno usado no trabalho experimental.
1- termopar; 2- tubo de alumina; 3- refratário; 4- suporte cerâmico para o cadinho; 5- câmara de aquecimento; 6- resistências (MoSi₂); 7- cadinho; 8- entrada de gás inerte.

O forno é composto de um sistema de aquecimento por meio de resistências elétricas localizadas em torno de um tubo refratário, com controle de temperatura; sistema de injeção de gás, por meio de um cilindro de alta pressão e um medidor de vazão, realizado por um rotâmetro.

O reator de aço inox possui entrada para o gás inerte e saída para os gases produzidos durante a pirólise, além de um controlador de temperatura e um termopar para medir a temperatura axial do reator, conforme mostrado na **Figura 3.2**. Durante a produção do *char*, utilizou-se atmosfera de N₂, granulometria da amostra de carvão de 590 – 840 μm, taxa de aquecimento de 20 K.min⁻¹ e temperatura final de 1173 K. A amostra permaneceu 105 minutos na temperatura determinada.

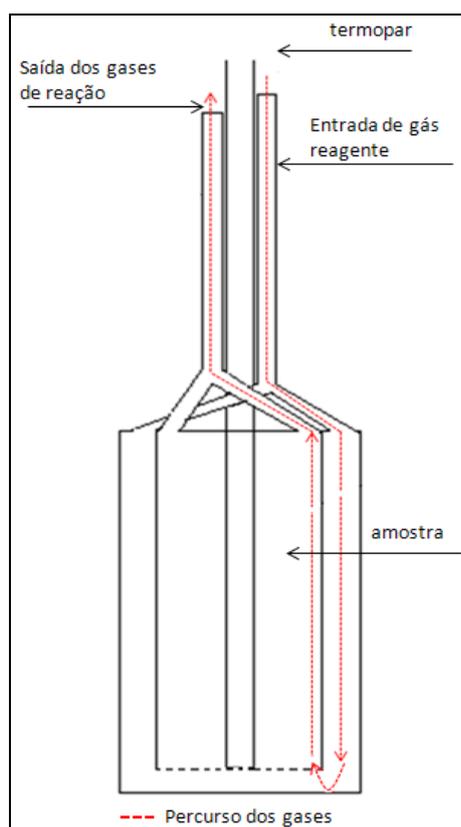


Figura 3.2: Esquema do reator utilizado na produção de *char*.

3.2.2. ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial da amostra foi determinada pelo método isotérmico de adsorção de N₂ a 77 K, seguindo o modelo de BET (*Brunauer - Emmett - Teller*).

Antes do teste a amostra permaneceu numa estufa por 24 horas a 373 K e por mais 24 horas a 633 K no próprio equipamento de determinação de área superficial para que toda umidade e materiais voláteis pudessem ser liberados, desobstruindo os poros para acesso dos gases adsorventes.

A determinação de área superficial foi realizada no LaSid - Laboratório de Siderurgia - localizado no Centro de Tecnologia da UFRGS utilizando o equipamento NOVAWin 2.0.

3.3. OBTENÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS

3.3.1. EQUIPAMENTO

Os estudos sob condições de oxidação foram realizados numa termobalança modelo NETZSCH 409. Este equipamento simula um reator de leito fixo, operando a pressão constante, no qual pode ser acompanhado o andamento da reação através da variação de massa da amostra, ao longo do tempo e da temperatura.

A termobalança é formada por um reator acoplado a uma balança analítica de sensibilidade 0,1 mg e precisão de $\pm 0,05$ mg. O reator é um forno resistivo com entrada superior para os gases reagentes e saída inferior para os gases de combustão. Internamente, um termopar de platina revestido de alumina sustenta o cadinho contendo a amostra. O termopar é protegido por anéis protetores de radiação e é ligado por um braço de alavanca a uma balança analítica.

A termobalança está localizada no Laboratório de Siderurgia – LaSid – no Centro de Tecnologia da UFRGS. O local é climatizado e o equipamento está numa área isolada por uma caixa de areia, evitando vibrações e outros ruídos externos que poderiam interferir nas medições.

A **Figura 3.3** mostra um corte vertical da termobalança.

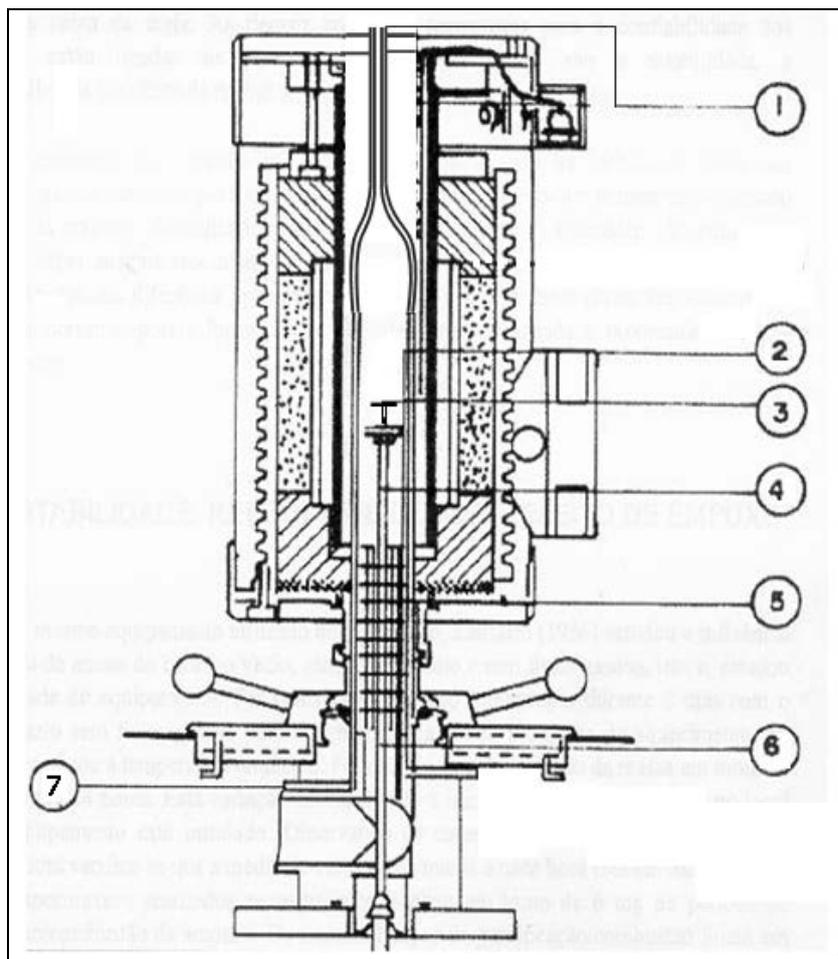


Figura 3.3: Corte vertical da termobalança.

1- entrada de gás; 2- resistência de aquecimento; 3- cadinho prático; 4- termopar; 5- anéis protetores de radiação; 6- região de troca gasosa entre a câmara de reação e a balança analítica; 7- saída dos gases da câmara de reação.

3.3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Durante os experimentos utilizou-se um cadinho de platina com o prato na forma de uma tela de abertura 80 mesh (0,178 mm), de modo a garantir que o gás reagente tivesse contato direto com a amostra.

Visando garantir a representatividade da amostra, aliada com a rapidez de conversão, trabalhou-se com uma massa de 30 mg, conforme Lansarin (1986). O diâmetro médio da partícula utilizada nos testes foi de 715 μm . A granulometria foi escolhida de

modo a garantir que a tela de platina pudesse reter a partícula após a reação de oxidação.

Os gases reagentes entram na balança pela parte superior, tendo contato direto com a amostra. A vazão de entrada na balança do gás inerte (N_2) foi de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, durante a etapa de pirólise e a vazão de entrada dos gases reagentes (O_2/CO_2) foi de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

As concentrações de O_2 utilizadas foram 10 %, 20 % e 30 % v/v. As misturas foram preparadas no Laboratório de Siderurgia da UFRGS- LaSid, utilizando-se um cilindro de O_2 , um de CO_2 e dois rotômetros.

As temperaturas de reação de oxidação foram 973, 1073, 1173 e 1273 K.

Sistemática dos experimentos:

1- o cadinho era colocado na termobalança com cerca de 30 mg de amostra de *char* espalhados sobre a tela de platina de modo que os grãos formassem uma monocamada e o gás reagente pudesse percolar a amostra;

2- a termobalança era fechada e o gás inerte ligado. Inicialmente, $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 eram introduzidos na termobalança durante 20 minutos;

3- depois de efetuada a inertização do sistema e a massa inicial estabilizada iniciava-se o aquecimento, a uma taxa de $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$;

4- quando o forno atingia a temperatura de oxidação pré-estabelecida, trocava-se o gás N_2 pela mistura O_2/CO_2 com vazão de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e iniciava-se a etapa isotérmica durante 30 minutos.

Cada ensaio foi realizado em duplicata.

3.3.3. LEITURA DOS RESULTADOS

Os ensaios realizados em termobalança envolvem duas etapas como pode ser observado na **Figura 3.4**, que mostra a curva típica de perda de massa, em mg de *char* (linha contínua) em função do aumento da temperatura (linha pontilhada).

Na região representada pelo número 1 a amostra é aquecida até a temperatura de trabalho em atmosfera inerte, N₂. Nesta etapa ocorre a liberação de resquícios de umidade e da matéria volátil das partículas, por isso observa-se um pequeno degrau da curva.

Em seguida, ocorre a troca do gás inerte pelo gás reagente, O₂/CO₂ e inicia-se a etapa de oxidação, representada pela região 2. Esta fase consome grande parte da matéria carbonosa, podendo ser observado no gráfico uma grande perda de massa da amostra.

Nesta etapa ocorrem duas principais reações concorrentes (3.1) e (3.2):



A reação termina com a estabilização da perda de massa da amostra que corresponde ao teor de cinzas.

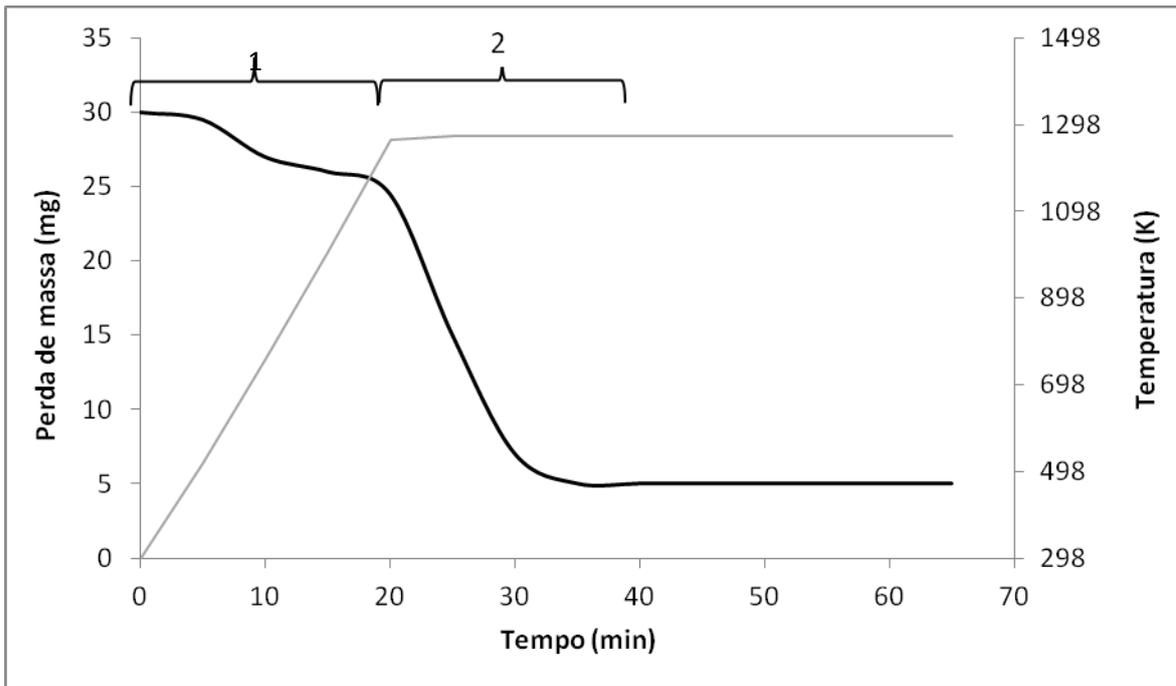


Figura 3.4: Gráfico da curva de perda de massa de *char* em função da temperatura.

Adotou-se como tempo zero da reação de oxidação o momento da troca do gás inerte pela mistura reacional O_2/CO_2 .

A conversão, ou seja, a fração de matéria carbonosa que reagiu com O_2 formando CO , foi calculada pela equação (3.3):

$$X = \frac{M_i - M}{M_i - M_c} \quad (3.3)$$

onde: X é a fração convertida;

M_i é a massa inicial de *char* no início da oxidação (gramas);

M é a massa instantânea da amostra (gramas);

M_c é a massa de cinzas ao final do teste (gramas).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos de acordo com a metodologia apresentada no capítulo anterior e as discussões sobre os mesmos.

4.1. MATÉRIA PRIMA

A **Tabela 4.1** apresenta os resultados referentes às análises elementar e imediata, referentes à caracterização do carvão procedente da Mina do Leão II e que foi utilizado como matéria-prima para a realização deste trabalho de dissertação de mestrado.

Tabela 4.1: Composição do carvão estudado.

ANÁLISE IMEDIATA* (%) p/p	Matéria volátil	18,4
	Cinzas	48,7
	Carbono fixo	32,9
ANÁLISE ELEMENTAR** (%) p/p	C	63,4
	N	1,6
	H	6,4
	S	2,1
	O	26,5

* base seca.

* base seca e livre de cinzas.

Com base nos resultados obtidos e segundo a classificação de Krevelen (1981) apresentada na **Tabela 3.1** do capítulo anterior, o carvão estudado pode ser classificado como sendo um carvão betuminoso, pois apresenta uma relação carbono fixo matéria volátil igual a 1,83.

O *char* produzido a partir da pirólise do carvão proveniente da Mina do Leão II foi caracterizado quanto à área superficial, segundo o método de *BET*, encontrando-se um valor de 29,7 m².g⁻¹.

4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A fim de verificar a reprodutibilidade dos ensaios realizados em termobalança, realizou-se teste para a reação $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

Os resultados obtidos de conversão de carbono versus tempo de reação são mostrados na **Tabela 4.2**, para uma massa inicial de 30 mg de *char*, taxa de aquecimento de 50 K.min⁻¹, temperatura final de 973 K, 20 % de O₂ em CO₂ e vazão de mistura gasosa de 100 ml.min⁻¹. Os resultados foram determinados em duplicata, obtendo-se um desvio padrão médio de 3,0 %, o que demonstra uma boa reprodutibilidade dos ensaios.

Tabela 4.2: Resultados de conversão versus tempo obtidos por termogravimetria para a reação de $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

Tempo (min)	X (conversão)			Desvio padrão (%)
	1 ^a via	2 ^a via	Média	
0,0	0,00	0,01	0,01	0,7
1,0	0,15	0,16	0,15	0,7
2,0	0,37	0,30	0,33	4,9
3,0	0,55	0,50	0,52	3,5
4,0	0,69	0,62	0,65	4,9
5,0	0,81	0,70	0,76	7,8
6,0	0,89	0,82	0,86	4,9
7,0	0,94	0,88	0,91	4,2
8,0	0,96	0,90	0,93	4,2
9,0	0,97	0,94	0,95	2,1
10,0	0,98	0,96	0,97	1,4
11,0	0,98	0,98	0,98	0,0
12,0	1,00	1,00	1,00	0,0
Desvio padrão médio				3,0

T=973 K, vazão=100 ml.min⁻¹, taxa de aquecimento 50 K.min⁻¹, m₀ = 30 mg, 20% O₂ em CO₂.

Os valores médios de conversão foram então transferidos para outra planilha, apresentada pela **Tabela 4.3**, para que fosse avaliado o coeficiente de correlação linear (R^2), tempo médio de reação ($\tau_{\text{médio}}$). Os valores de τ para cada ponto de conversão (X) e tempo (t) foram obtidos a partir da equação (4.1):

$$\frac{t}{\tau} = X \quad (4.1)$$

O tempo médio de reação $\tau_{\text{médio}}$ foi calculado a partir da média dos valores de τ . O tempo experimental (τ_{exp}) está localizado na penúltima linha da primeira coluna da **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3: Determinação do tempo médio para a conversão completa da partícula.

Tempo (min)	X	τ (min)
0	0,01	
1,0	0,15	6,67
2,0	0,33	6,06
3,0	0,52	5,77
4,0	0,65	6,15
5,0	0,76	6,58
6,0	0,86	6,98
7,0	0,91	7,69
8,0	0,93	8,60
9,0	0,95	9,47
10,0	0,97	10,31
11,0	0,98	11,22
12,0	1,00	12,00
	$\tau_{\text{média}}$	8,13

4.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A fim de avaliar o efeito da temperatura sobre a taxa de reação do *char*, em condições de oxicomustão, utilizou-se temperaturas de 973, 1073, 1173 e 1273 K, fixando as demais variáveis. Estas temperaturas foram escolhidas em função dos resultados preliminares obtidos nos ensaios termogravimétricos realizados na Brandenburg University of Technology Cottbus – Alemanha, utilizando uma amostra de carvão da Mina Leão II na faixa granulométrica 0,125 – 0,500 mm. As **Figuras 4.1** e **4.2**, a seguir, mostram os resultados obtidos. Conforme se observa na **Figura 4.1** a perda de massa de carbono normalizada tem o mesmo comportamento até cerca de 1073 K, tanto em atmosfera de N₂ quanto em atmosfera de CO₂. A partir desta temperatura ocorre a reação de Boudouard



com o conseqüente consumo de carbono (mostrado na **Figura 4.1**) e a formação de CO₂ (mostrado na **Figura 4.2**).

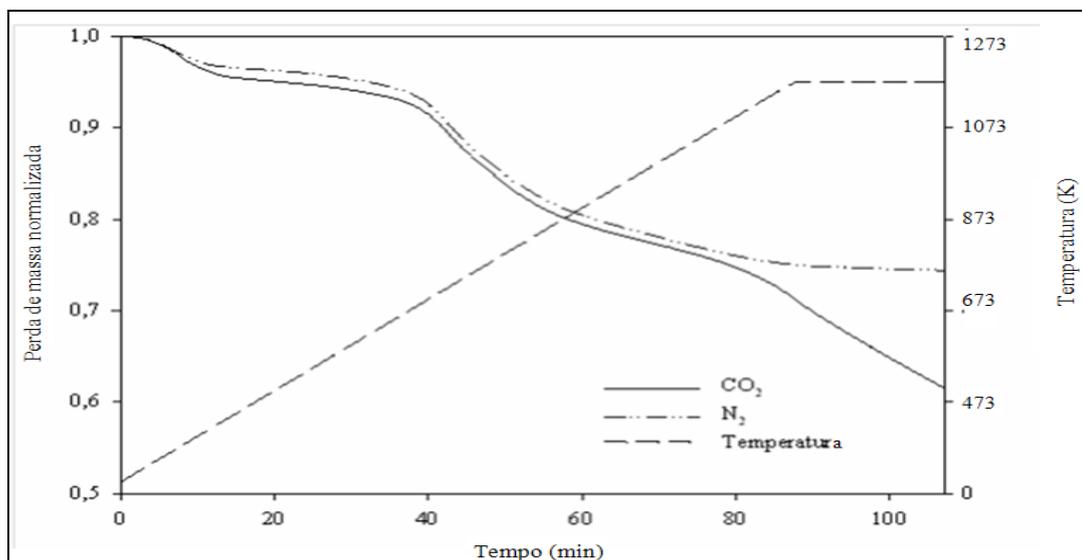


Figura 4.1: Perda de massa normalizada do carvão da Mina do Leão II em função do tempo (granulometria entre 0,125 – 0,500 mm)

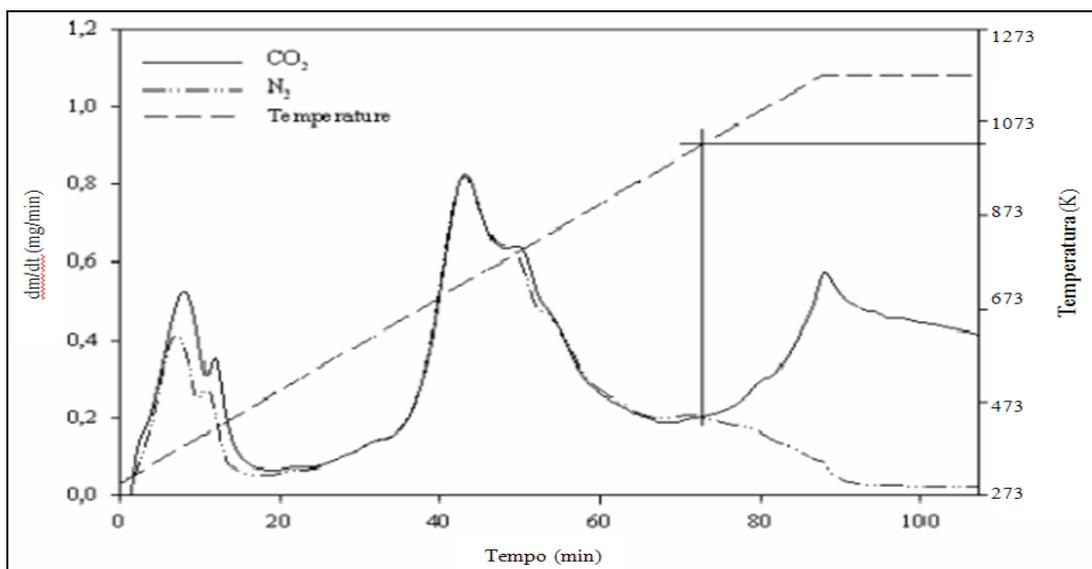


Figura 4.2: Curva da taxa de reação do carvão da Mina do Leão II em função do tempo (granulometria entre 0,125 – 0,500 mm).

A **Figura 4.3**, a seguir, mostra as curvas de conversão do *char* em função do tempo para as temperaturas de 973, 1073, 1173 e 1273 K, utilizando como gás reagente uma mistura 20 % O₂/80 % CO₂. Observa-se que aumentando a temperatura, aumenta a velocidade de consumo do *char*, isto é aumenta a taxa de reação. Isto ocorre porque a energia de ativação da reação diminui com o aumento da temperatura. Este comportamento evidencia que o regime cinético controla o processo reacional.

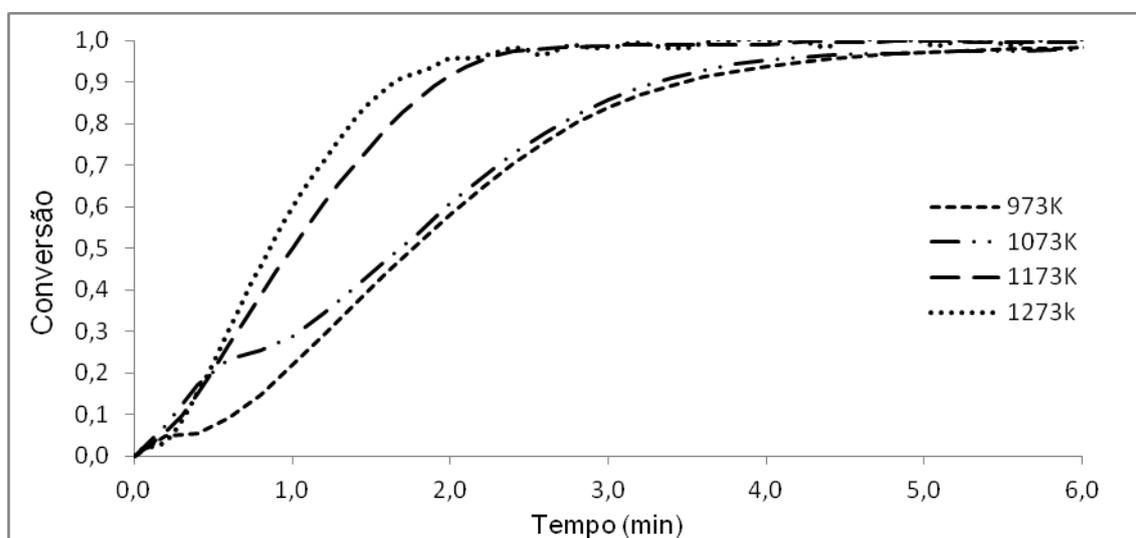


Figura 4.3: Taxa de reação em função da temperatura para a mistura 20% O₂/80%CO₂.

Para as temperaturas de 973 e 1073 K, em condições de oxidação (20 % O₂/80 % CO₂) o comportamento da conversão do *char* em função do tempo é bastante similar, mas para as temperaturas de 1173 e 1273 K ocorre um aumento significativo da taxa da reação. Provavelmente, o aumento da temperatura provoca um aumento da área superficial do *char* facilitando o acesso dos reagentes à superfície da amostra. Para fins comparativos, se considerarmos uma conversão de *char* de 50 %, observa-se que os tempos de reação são, respectivamente de 1,8 - 1,7 - 1,0 e 0,8 min para as temperaturas de 973, 1073, 1173 e 1273 K. Portanto, a reação é duas vezes mais rápida à 1273 K do que à 973 K. Carotenuto *et al.* (2011) utilizaram *char* oriundo do carvão da Mina do Leão II e obtiveram resultados similares aos obtidos neste estudo para a reação de oxidação (21 % O₂/79 % CO₂).

Sadhukhan *et al.* (2010) estudaram a combustão pressurizada de uma partícula de *char* de carvão de alta cinza nas temperaturas de 1023, 1123 e 1223 K e observaram que há uma forte influência do aumento de temperatura na velocidade de conversão da partícula.

4.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE O₂ NA MISTURA GASOSA COM CO₂

Sabe-se que a ignição do carvão é retardada em atmosfera O₂/CO₂ em comparação com O₂/N₂, quando se usa a mesma concentração de O₂. Para que se obtenha a mesma temperatura adiabática de chama, geralmente deve-se usar uma mistura reagente contendo 30 % de O₂ em CO₂ em comparação com o ar atmosférico que normalmente contém 21 % de O₂ em N₂ (LIU *et al.*, 2005). Isto ocorre em função da diferença entre as propriedades físico-químicas do CO₂ e do N₂, principalmente a densidade e o calor específico (ZHANG *et al.*, 2010).

Portanto, com base nestas informações foram estudadas neste trabalho misturas gasosas de O₂/CO₂ nas proporções 10 % O₂/90 % CO₂, 20 % O₂/80 % CO₂ e 30 % O₂/ 70 % CO₂. As temperaturas utilizadas para os testes foram 973, 1073, 1173 e 1273 K.

Os resultados da conversão do *char* versus tempo para diferentes concentrações de O_2/CO_2 utilizadas e para as diferentes temperaturas de reação, são mostradas nas **Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7**, a seguir.

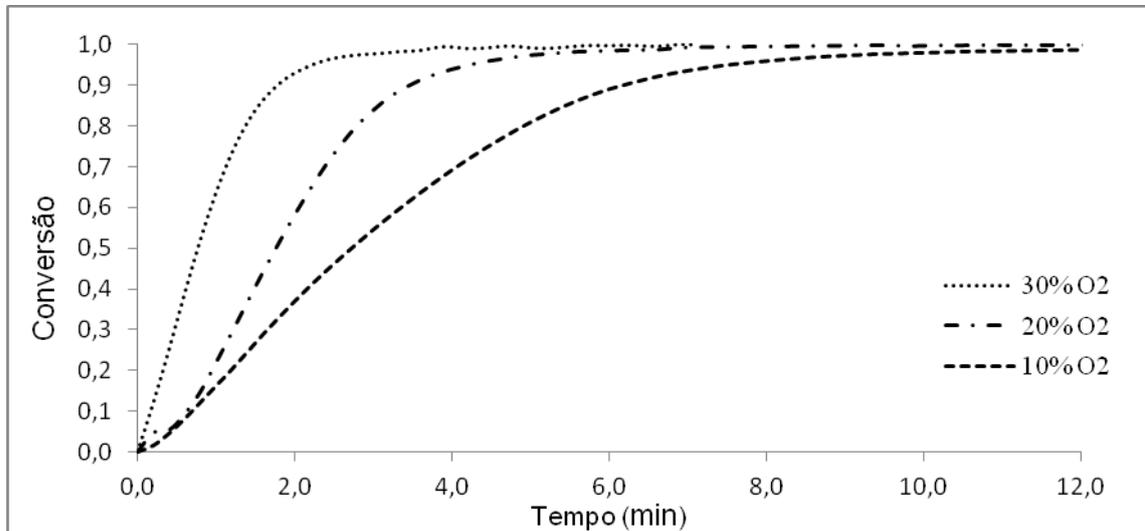


Figura 4.4: Conversão de *char* versus o tempo para diferentes concentrações de mistura O_2/CO_2 a 973 K.

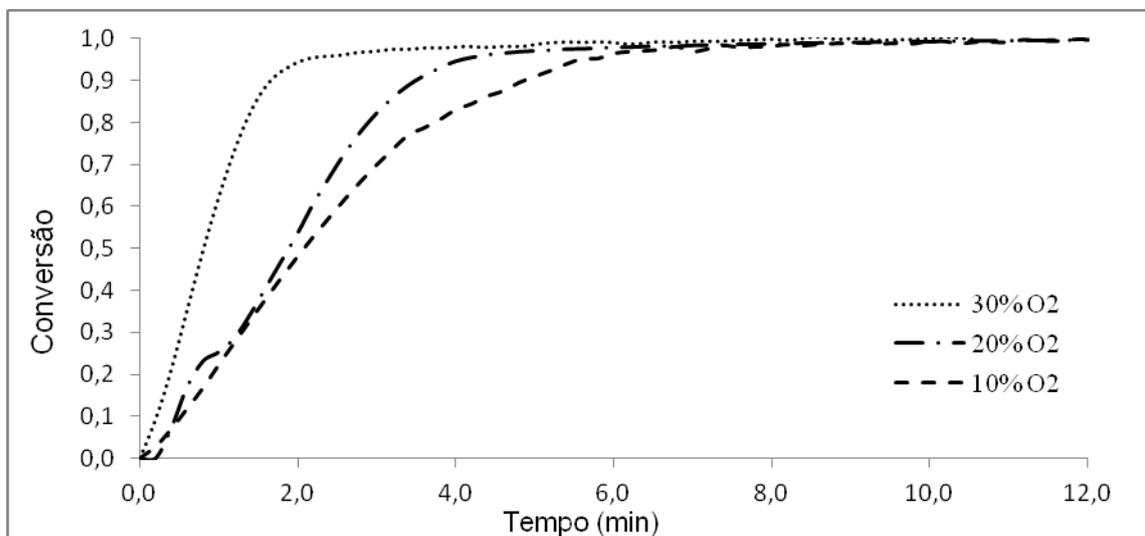


Figura 4.5: Conversão de *char* versus o tempo para diferentes concentrações de mistura O_2/CO_2 a 1073 K.

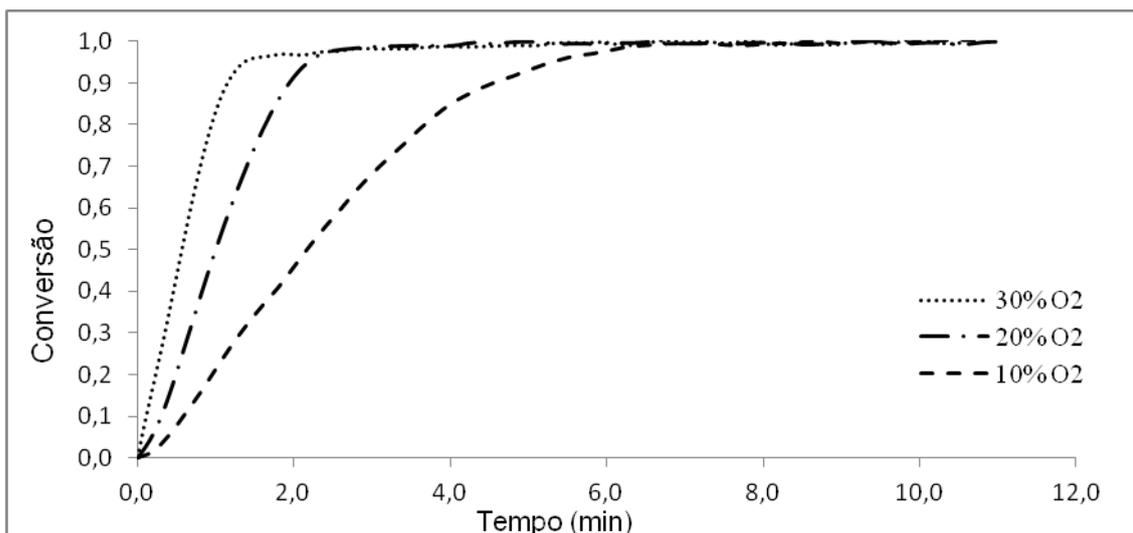


Figura 4.6: Conversão de *char* versus o tempo para diferentes concentrações de mistura O₂/CO₂ a 1173 K.

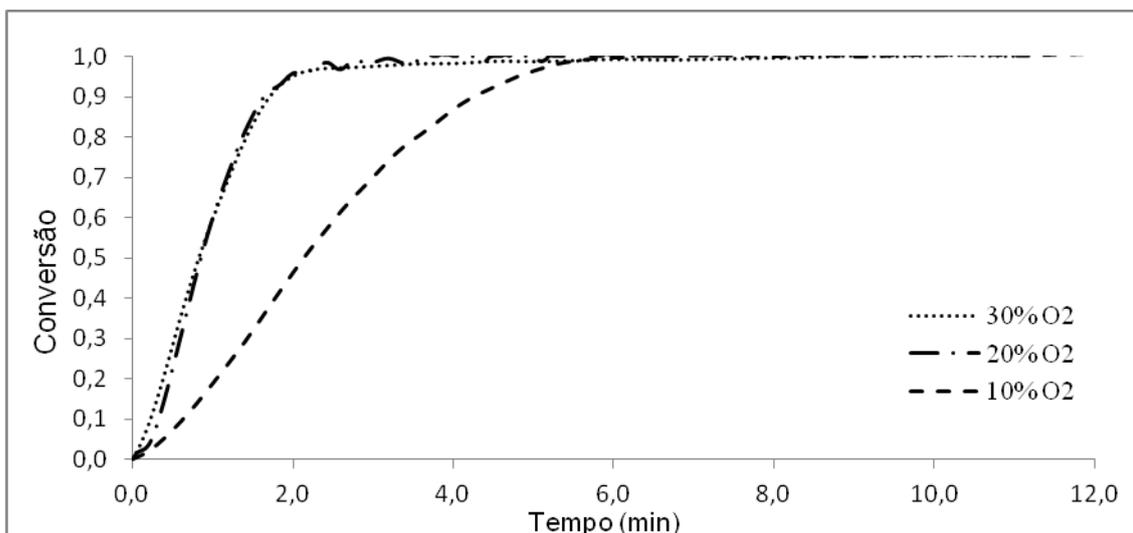


Figura 4.7: Conversão de *char* versus o tempo para diferentes concentrações de mistura O₂/CO₂ a 1273 K.

Para as quatro temperaturas estudadas observa-se que um aumento na concentração de O₂ no gás reagente aumenta a velocidade de reação de oxidação do *char*. Para a temperatura de 1273 K se observa a sobreposição das curvas de conversão a 20 % de O₂ em CO₂ e 30 % de O₂ em CO₂, indicando tratar-se de uma região mista de controle reacional.

Li *et al.* (2009) estudaram em termobalança a combustão de carvão betuminoso, com aproximadamente 25 % de cinzas, em ar e em mistura de O₂/CO₂ variando de 20 a 80

%. Os autores observaram que a velocidade da reação de oxidação aumenta com o aumento da concentração de O₂ em CO₂.

Sadhukhan *et al.* (2010) fizeram testes com uma única partícula de *char* de carvão de alta cinza em diferentes concentrações de O₂ em CO₂, e observaram que o aumento da concentração de oxigênio no gás reagente aumenta a velocidade da reação.

4.5. ANÁLISE DOS DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

4.5.1. MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

Conforme descrito no Capítulo 2, cada uma das etapas é modelada com uma equação matemática em função da conversão do sólido ao longo do tempo.

A equação (4.1), apresentada anteriormente, é a representação matemática do modelo quando a etapa controladora do processo é a difusão do gás reagente A na camada de filme gasoso estagnado na superfície do sólido:

$$\frac{t}{\tau} = X \quad (4.1)$$

Onde t é o tempo, X a conversão do sólido B e τ é o tempo necessário para a conversão completa.

A **Figura 4.8**, a seguir, apresenta o ajuste dos dados experimentais com o modelo do núcleo não reagido, na temperatura de 973 K, para a etapa 1 do processo reacional (difusão do gás reagente A através do filme gasoso estagnado na superfície da partícula do sólido). Pode-se observar na **Figura 4.8** uma variação significativa do coeficiente de regressão linear das retas à medida que a velocidade da reação aumenta devido ao aumento do teor de oxigênio na mistura reacional, indicando uma troca de regime no controle da reação. Portanto, a difusão do reagente através da camada gasosa externa à partícula não é a etapa controladora do processo reacional.

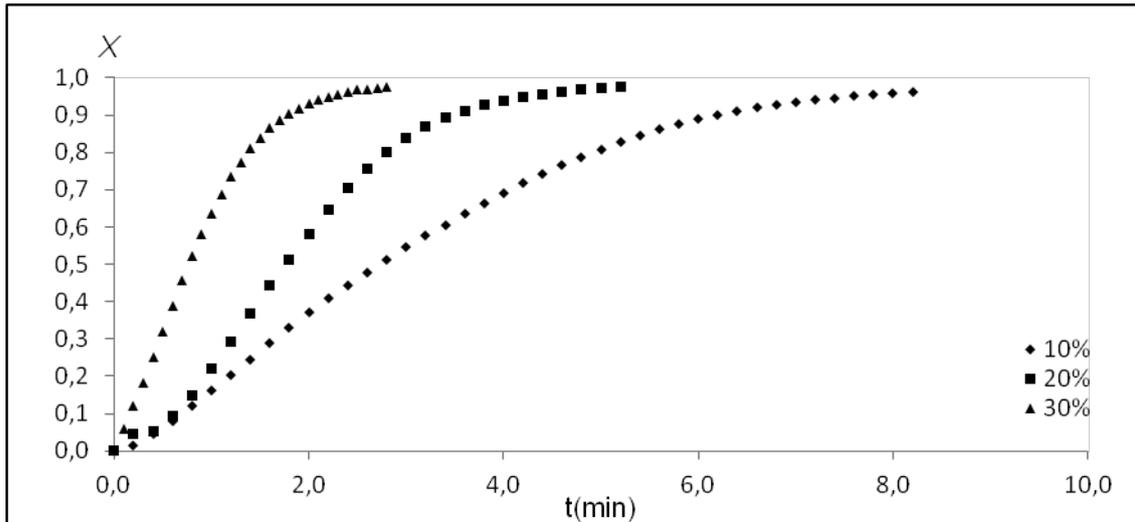


Figura 4.8: Ajuste dos resultados experimentais ao modelo do núcleo não reagido quando a difusão na camada gasosa externa à partícula controla o processo, para a temperatura de 973K.

Quando a camada de cinzas oferece resistência à difusão do gás reagente a ponto de controlar o processo reacional, então os resultados podem ser modelados segundo a equação (4.3):

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (4.3)$$

A **Figuras 4.9**, a seguir, mostra o ajuste dos dados experimentais com o modelo do núcleo não reagido, na temperatura de 973 K, para a etapa 2 do processo reacional (difusão do gás reagente através da camada de cinzas). Observa-se, também nesse caso, uma variação significativa do coeficiente de regressão linear das retas à medida que a velocidade da reação aumenta devido ao aumento do teor de oxigênio na mistura reacional, indicando uma troca de regime no controle da reação. Portanto, a difusão do gás reagente através da camada de cinzas não é a etapa controladora do processo reacional.

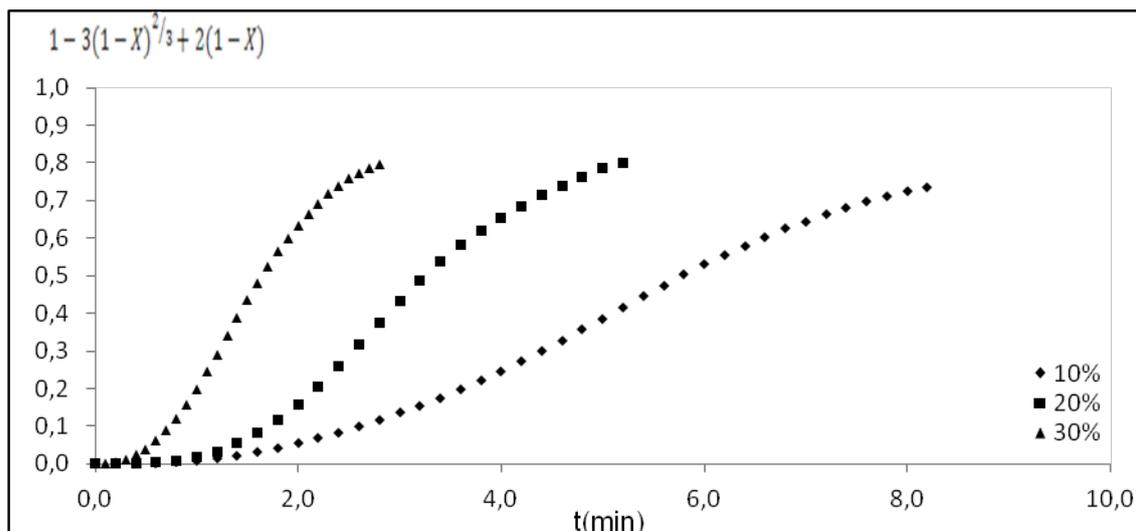


Figura 4.9: Ajuste dos resultados experimentais ao modelo do núcleo não reagido quando a difusão do reagente na camada de cinzas controla o processo reacional, para a temperatura de 973K.

Para o caso de a reação química ser a etapa limitante da reação, ela pode ser modelada na forma da equação (4.3):

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (4.3)$$

A **Figura 4.10**, a seguir, mostra o ajuste dos dados experimentais com o modelo do núcleo não reagido, na temperatura de 973 K, para a etapa 3 do processo reacional (reação do gás com o sólido na superfície do mesmo). Diferentemente dos dois casos supracitados de controle reacional, neste não são observadas mudanças significativas nos coeficientes de regressão linear das retas à medida que a velocidade da reação aumenta devido ao aumento do teor de oxigênio na mistura reacional. Verifica-se, assim, que há um bom ajuste dos dados experimentais com o modelo, evidenciando que a reação química do gás com o sólido na superfície do mesmo é a etapa controladora do processo reacional.

Analisando as **Figuras 4.8, 4.9 e 4.10**, observa-se que com uma baixa concentração de O₂ no gás reacional, a velocidade da reação é mais lenta, sendo o processo reacional melhor controlável.

Os coeficientes de regressão linear também confirmam o melhor ajuste dos resultados experimentais com o modelo do núcleo não reagido quando a reação química é a etapa controladora do processo.

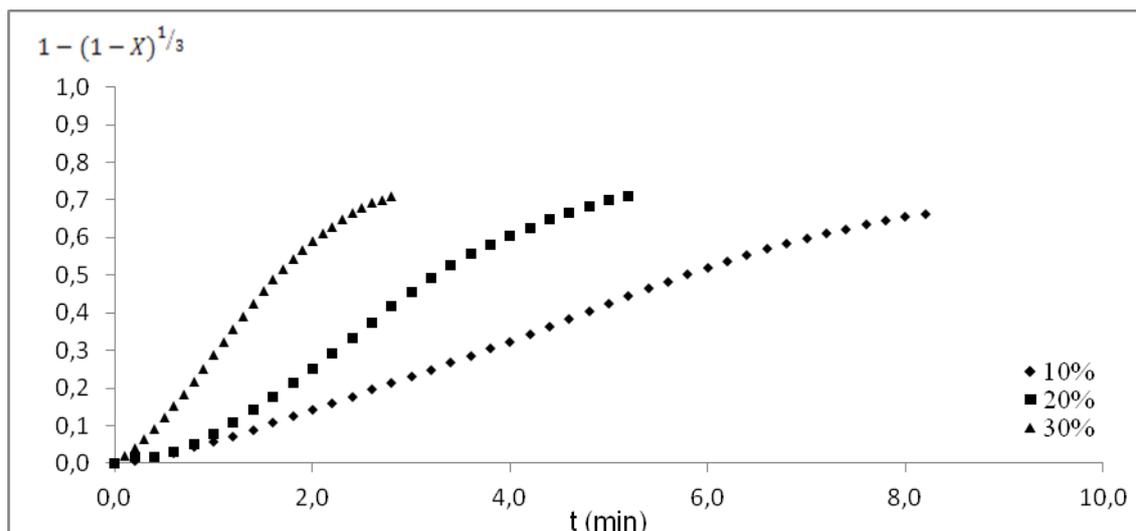


Figura 4.10: Ajuste dos resultados experimentais ao modelo do núcleo não reagido quando a reação química controla o processo, para a temperatura de 973 K.

Com relação ao ajuste dos dados experimentais ao modelo do núcleo não reagido para as demais temperaturas estudadas neste trabalho de dissertação (1073, 1173 e 1273K) procedeu-se da mesma maneira que o caso anterior. Os resultados do coeficiente de correlação linear das retas obtidas são mostrados na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4: Coeficientes de regressão linear obtidos para diferentes mecanismos controladores, concentração de O_2/CO_2 e temperaturas de reação.

Temperatura (K)	Concentração de O_2 em CO_2 (%)	MECANISMO DE REAÇÃO		
		Difusão externa	Reação química	Difusão interna
973	10	0,9069	0,9934	0,9150
	20	0,9041	0,9776	0,9109
	30	0,7914	0,9851	0,952
1073	10	0,8826	0,9946	0,9262
	20	0,9798	0,9591	0,8300
	30	0,9372	0,9776	0,9176
1173	10	0,9494	0,9833	0,8808
	20	0,9087	0,9728	0,8932
	30	0,7847	0,9571	0,9241
1273	10	0,9706	0,9609	0,7805
	20	0,9382	0,9539	0,8618
	30	0,9888	0,9711	0,8263

Para as demais temperaturas estudadas, também, observa-se um melhor ajuste dos resultados experimentais com o modelo do núcleo não reagido quando a reação química é a etapa controladora do processo, Para a temperatura de 1273 K verifica-se um bom ajuste tanto para a reação química, quanto para a difusão na camada de cinzas, indicando se tratar de uma região de regime misto.

A taxa de reação pode ser calculada através da equação (4.4).

$$(-r_A) = \frac{R \cdot \rho \cdot C_f}{12\tau} \quad (4.4)$$

Os valores utilizados para os cálculos foram:

$R = 0,363$ mm (raio médio da partícula de carvão);

$C_f = 0,40$ (teor de carbono fixo);

$\rho = 1,96$ g.cm⁻³ (massa específica do carvão, obtida por picnometria no LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS)

Os valores experimentais de τ (tempo necessário para a conversão completa da partícula) foram obtidos a partir das **Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7** e são apresentados na **Tabela 4.5**, a seguir:

Tabela 4.5: Valores experimentais de τ (min) para as condições de trabalho utilizadas.

T (K) \ O ₂ (%)	973	1073	1173	1273
10	12	9	6,6	6
20	8	6	4,9	3,8
30	6,6	4	3	2,7

Supôs-se que a taxa da reação obedecesse a equação cinética (4.5):

$$r = kP_A^n \quad (4.5)$$

Linearizando-a, através da equação (4.6) e plotando num gráfico $\ln r_A$ versus $\ln P_A$, determina-se a ordem da reação n e a velocidade específica k para cada temperatura utilizada.

$$\ln(-r_A) = \ln K + n \cdot \ln P_A \quad (4.6)$$

onde: k é a velocidade específica da reação ($\text{gmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{-n}$);

n é a ordem da reação;

P_A é a pressão parcial de O_2 (atm).

A **Figura 4.11** apresenta graficamente a equação (4.6).

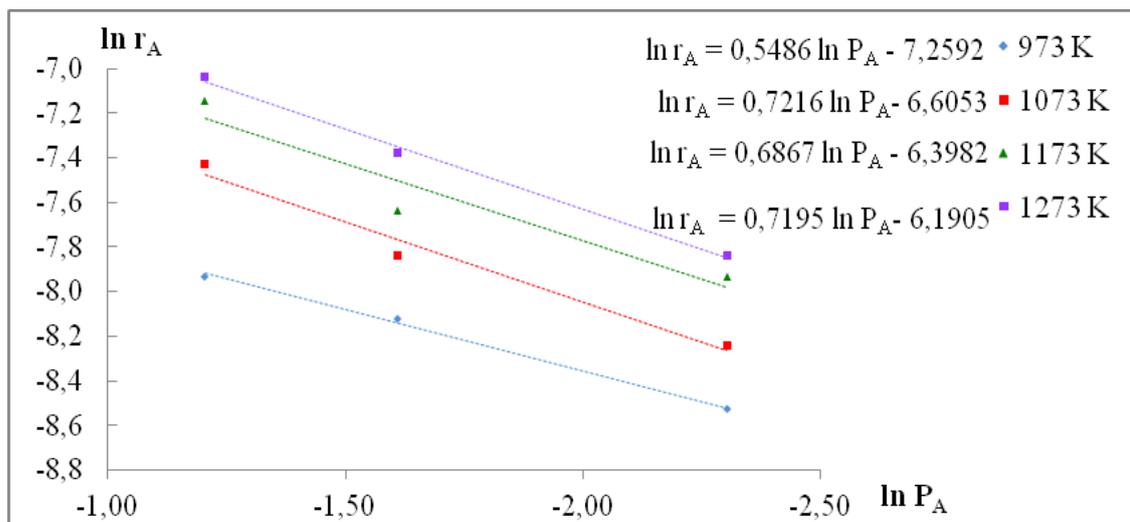


Figura 4.11: Gráfico $\ln(-r_A) \times \ln P_A$.

A **Tabela 4.6** apresenta os resultados obtidos para a ordem da reação e para a velocidade da reação, utilizando a **Figura 4.11**.

A partir da equação de Arrhenius linearizada, obtém-se através da equação (4.7) os valores para o fator pré-exponencial, A e para a energia de ativação, E_a .

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4.7)$$

Utilizando o modelo do núcleo não reagido, sendo a cinética da reação controlada pela reação química, obteve-se os valores de 35,8 kJ.mol⁻¹ para a energia de ativação e 6,47.10⁻² gmol.min⁻¹.cm⁻².atm⁻ⁿ para o fator pré-exponencial.

Observa-se que para o cálculo dos parâmetros cinéticos considerou-se apenas a reação $C + O_2 \rightarrow CO_2$, ao levar-se em conta no cálculo da taxa da reação apenas a pressão parcial de oxigênio como sendo proporcional à concentração do gás reagente. Esta situação ocorre em temperaturas inferiores à 1073 K. Entretanto, para temperaturas mais elevadas, além da reação de oxidação do *char*, também ocorre a reação de Boudouard $C + CO_2 \rightarrow 2CO$, pois a atmosfera reinante no meio reacional é de oxicombustão. Esta consideração feita nos cálculos pode explicar a ordem da reação ser de 0,5 para a temperatura de 973 K e para as demais temperaturas ser de 0,7.

Os resultados obtidos para a velocidade específica da reação e para a ordem da reação, utilizando o modelo do núcleo não reagido, encontram-se na **Tabela 4.7**.

A **Figura 4.12** apresenta uma amostra de 30 mg de *char* sobre a tela de platina que é introduzida na termobalança e a **Figura 4.13** mostra o *char* obtido após a reação de oxicombustão. Devido ao elevado teor de cinzas das amostras, verifica-se que as partículas não sofrem redução de tamanho após a reação de oxicombustão, o que reforça a hipótese do modelo do núcleo não reagido.

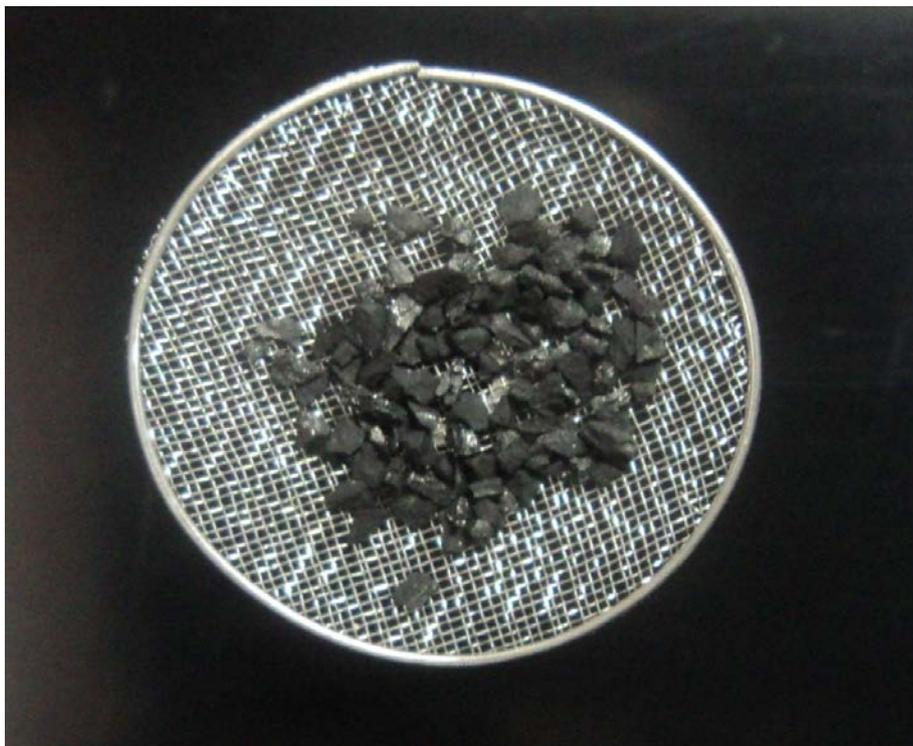


Figura 4.12: *Char* antes da reação de oxidação.



Figura 4.13: *Char* após a reação de oxidação.

Tabela 4.6: Resultado dos parâmetros cinéticos obtidos com o ajuste ao modelo do núcleo não reagido.

T (K)	$\tau_{\text{médio}}$ (min)	C_f	$(-r_A) (10^{+4})$ ($\text{gmol.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	$\ln (-r_A)$	P_{O_2} (%)	$\ln C_{O_2}$	$k (10^{-4})$ ($\text{gmol}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{atm}^{-n}$)	$\ln k$	T^{-1} (K)	n
973	12,0	0,40	1,98	-8,5290	10	-2,30	7,0	-7,2592	$1,03.10^{-3}$	0,5
	8,0	0,40	2,96	-8,1236	20	-1,60				
	6,6	0,40	3,59	-7,9612	30	-1,20				
1073	9,0	0,40	2,64	-8,2414	10	-2,30	13,5	-6,6053	$9,32.10^{-4}$	0,7
	6,0	0,40	3,95	-7,8359	20	-1,60				
	4,0	0,40	5,93	-7,4304	30	-1,20				
1173	6,6	0,40	3,59	-7,9312	10	-2,30	16,6	-6,3982	$8,53.10^{-4}$	0,7
	4,9	0,40	4,84	-7,6334	20	-1,60				
	3,0	0,40	7,91	-7,1428	30	-1,20				
1273	6,0	0,40	3,95	-7,8359	10	-2,30	20,5	-6,1905	$7,86.10^{-4}$	0,7
	3,8	0,40	6,24	-7,3791	20	-1,60				
	2,7	0,40	8,78	-7,0374	30	-1,20				

4.5.2. MODELO DA REAÇÃO CONTÍNUA

A equação (4.8) descreve o modelo da Reação Contínua:

$$-\ln(1-X) = kt \quad (4.8)$$

Plotando em um gráfico $-\ln(1-X)$ x t , obtém-se uma reta cuja inclinação será a velocidade específica da reação k . A **Figura 4.14** mostra o ajuste dos dados experimentais a este modelo para a temperatura de 973 K nas concentrações de 10 %, 20 % e 30 % de O_2 em CO_2 .

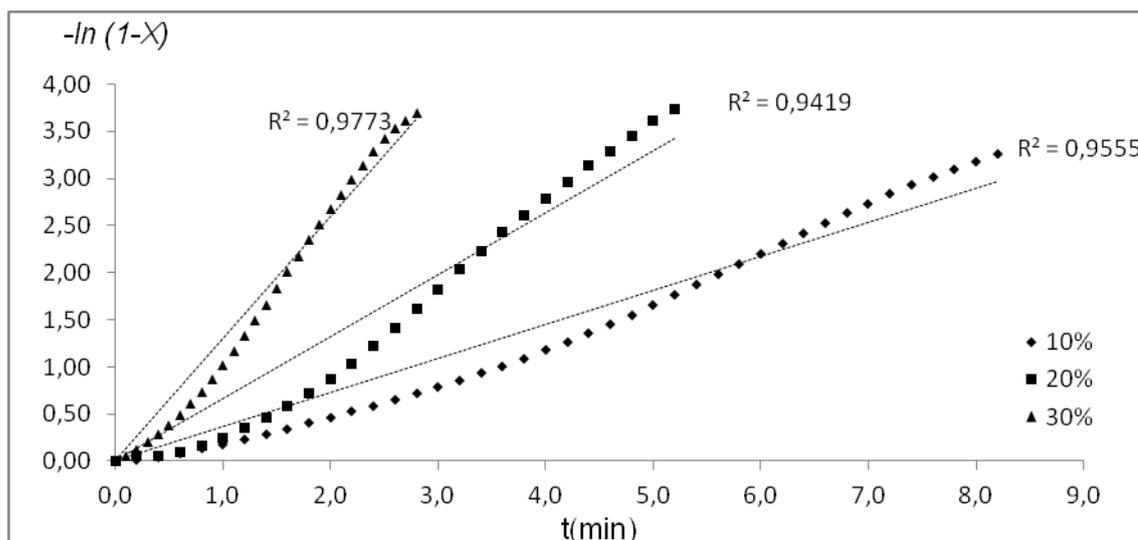


Figura 4.14: Ajuste dos resultados experimentais ao modelo da reação contínua para a temperatura de 973 K.

Os parâmetros cinéticos obtidos com a utilização do modelo da reação contínua encontram-se na **Tabela 4.7**. Conforme se observa, os coeficientes de correlação linear das retas obtidas não estão próximos do valor unitário, indicando que não houve um bom ajuste dos dados experimentais com o referido modelo.

Pela análise imediata do carvão utilizado neste estudo verifica-se que o teor de cinzas da amostra de *char* é de 59,7 %, distribuída homogeneamente na matriz carbonosa. Portanto, é razoável esperar um ajuste ruim dos resultados experimentais com o modelo da reação

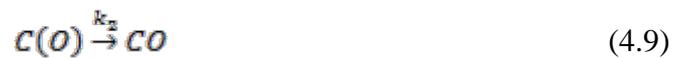
contínua, o qual prevê um consumo uniforme de carbono a partir da superfície da partícula, sem deixar camada de cinzas.

Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de reação contínua.

T (K)	Concentração de O ₂ em CO ₂ (%)	R ²	(-r _A) (gmol.cm ⁻² .min ⁻¹)	Ln(-r _A)	ln k	k (gmol ⁻¹ .min ⁻¹ .cm ⁻² .atm ⁻ⁿ)	n	ln A	A (gmol.min ⁻¹ .cm ⁻² .atm ⁿ)	E _a (J.mol ⁻¹)
973	10	0,9555	0,3616	-1,0172	1,5391	4,660	1,1	-0,5614	0,57041	3778,7
	20	0,9419	0,6598	-0,4158						
	30	0,9773	1,2982	0,2609						
1073	10	0,9475	0,495	-0,7032	1,1058	3,022	0,8			
	20	0,8935	0,6017	-0,5080						
	30	0,9558	1,3252	0,2815						
1173	10	0,9212	0,4954	-0,7023	0,7617	2,142	0,9			
	20	0,8665	0,1195	-2,1244						
	30	0,9553	1,9054	0,6446						
1273	10	0,8608	0,5469	-0,6034	1,1898	3,286	0,7			
	20	0,9134	1,3863	0,3266						
	30	0,9166	1,1233	0,1162						

4.5.3. MODELO DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir-Hinshelwood considera que a reação de oxidação do carbono ocorre através de duas etapas elementares representadas pelas equações (4.8) e (4.9):



Onde C(O) é o monóxido de carbono adsorvido na superfície do *char*.

Os valores da taxa de reação foram calculados de acordo com a equação (4.8) válida para o modelo do núcleo não reagido onde a reação química é a etapa controladora do processo reacional. A **Tabela 4.8** apresenta os valores do inverso da taxa da reação em função da temperatura.

Tabela 4.8: Valores de $(-r_A)^{-1}$ nas temperaturas e concentrações de O_2 utilizadas.

$(-r_A)^{-1} \text{ (gmol.cm}^{-2}\text{.min}^{-1})^{-1}$				
$O_2\%$	973 K	1073 K	1173 K	1273 K
10	5059,8	3794,9	2782,9	2529,9
20	3373,2	2529,9	2066,1	1602,3
30	2782,9	1686,6	1264,9	1138,5

A **Figura 4.15**, a seguir, mostra os resultados obtidos ao plotar-se o inverso da taxa da reação versus o inverso da pressão parcial de oxigênio.

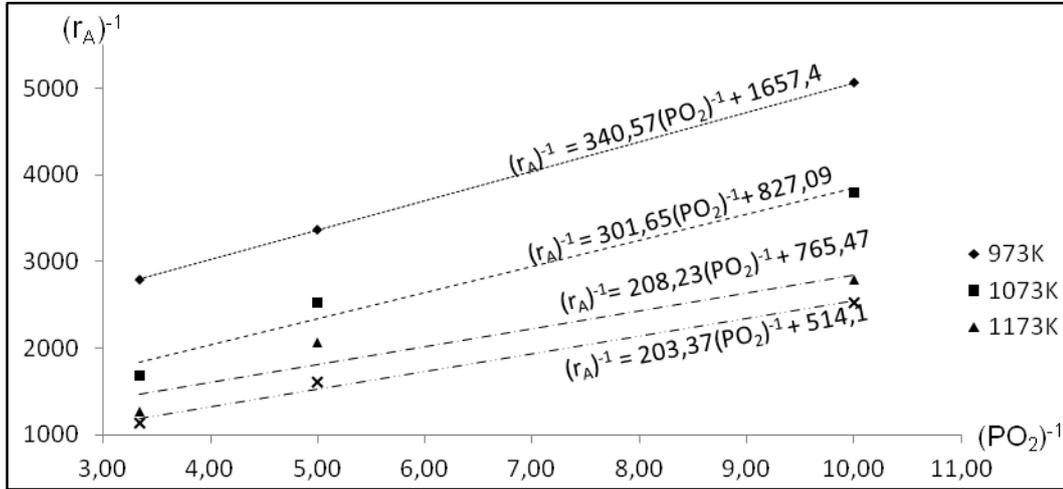


Figura 4.15: Gráfico $(-r_A)^{-1} \times P_{O_2}^{-1}$.

As constantes cinéticas k_1 e k_2 de cada etapa das reações elementares (4.8) e (4.9), podem ser representadas pelas equações (4.10) e (4.11), mostradas na **Tabela 4.9**:

$$k_1 = A_1 \exp\left(\frac{(E_a)_1}{RT}\right) \quad (4.10)$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(\frac{(E_a)_2}{RT}\right) \quad (4.11)$$

Tabela 4.9: Valores das constantes de velocidade para cada etapa elementar.

Temperatura (K)	k_1 (gmol.cm ⁻² .min ⁻¹).10 ⁻³	k_2 (gmol.atm.cm ⁻² .min ⁻¹).10 ⁻⁴
973	2,94	6,03
1073	3,32	12,09
1173	4,80	13,06
1273	4,92	19,45

Pelos resultados mostrados na **Tabela 4.9**, verifica-se que a constante cinética k_2 é mais sensível à variação de temperatura do que a constante cinética k_1 . Este resultado indica que a adsorção do oxigênio no sítio ativo do carbono é menos favorecida pelo aumento de temperatura do que o fenômeno de dessorção do monóxido de carbono deste sítio. Segundo Hurt and Calo (2001), em altas temperaturas, quando a etapa de dessorção controla o processo, a ordem da reação está entre zero e um.

Com os resultados obtidos para as constantes de velocidade de reação das etapas 1 e 2, em função da temperatura, plotou-se um gráfico $\ln k_i$ versus T^{-1} , mostrado na **Figura 4.16**, de acordo com as equações (4.10) e (4.11) linearizadas.

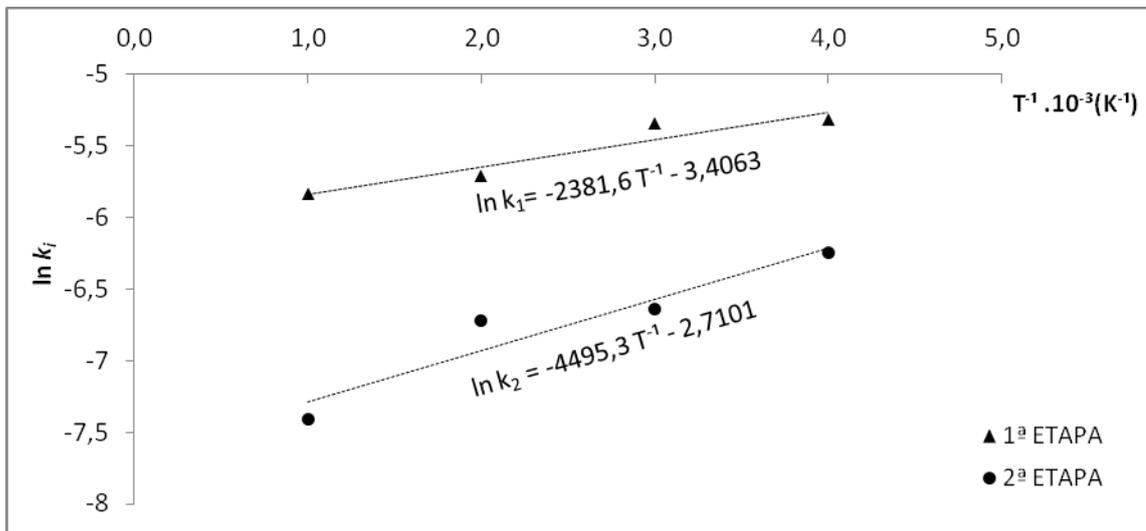


Figura 4.16: Gráfico do $\ln k_i$ versus T^{-1} para determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial das reações elementares (4.10) e (4.11).

Assim, obteve-se os valores de $19,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $37,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para as energias de ativação das etapas 1 e 2, respectivamente. Os fatores pré-exponenciais A_1 e A_2 para estas duas etapas foram, respectivamente de $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ gmol.min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ e de $6,65 \cdot 10^{-2} \text{ gmol.min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

A **Tabela 4.10** sumariza os resultados encontrados para a energia de ativação e a ordem de reação para os modelos cinéticos utilizados neste trabalho.

Tabela 4.10: Resultados cinéticos obtidos com cada modelo.

Modelo Cinético	E_a (kJ.mol ⁻¹)	n
Modelo no núcleo não reagido	35,7	0,5 ^a 0,7
Modelo de reação contínua	3,78	0,9
Modelo do Langmuir-Hinshelwood	19,8 (1 ^a etapa)	0-1 ^b
	37,3 (2 ^a etapa)	

^aT=973 K.^bHurt and Calo (2001)

Como mostrado na **Tabela 4.10**, há uma diferença no valor encontrado para a ordem da reação segundo o modelo do núcleo não reagido a 973 K e as demais temperaturas. Pode-se supor que essa diferença seja porque a 973 K ocorre somente a reação $C + O_2 \rightarrow CO_2$ e não a reação de Boudouard, como ocorre nas demais temperaturas.

Brown *et al.* (1992) estudaram a quimissorção do oxigênio no átomo de carbono durante a reação de oxidação, com temperaturas entre 420 a 920 K, segundo as reações (4.12), predominante em baixas temperaturas, e a equação (4.13) favorecida para temperaturas superiores a 600 K.



Para o cálculo da energia de ativação, numa dada temperatura T, utilizaram um modelo que considera a frequência de colisões entre o oxigênio e os sítios ativos da partícula (Z_{O_2}), um fator de ajuste (α) e o tempo de reação (t), como mostrado na equação (4.14):

$$E = RT \ln (\alpha Z_{O_2} t) \quad (4.14)$$

O modelo prevê o favorecimento da reação (4.14) a temperaturas inferiores a 600 K, com valores de energia de ativação variando entre 10 e 80 kJ.mol⁻¹. Para a reação (4.13) os valores de energia de ativação variam entre 40 e 140 kJ.mol⁻¹.

Carotenuto *et al.* (2010) utilizando um reator tipo ciclone para uma amostra de carvão do Leão II, em condições de oxidação (20% O₂/ 80% CO₂), obtiveram os valores de 19 kJ.mol⁻¹ para a energia de ativação entre 1073 – 1173 K e de 97 kJ.mol⁻¹ para temperaturas entre 1173 – 1273 K.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos neste trabalho em diferentes temperaturas e concentrações de O₂ em CO₂ (gás reagente), pode-se concluir que:

- segundo o modelo do núcleo não reagido, o processo de oxidação é controlado pela reação química, tendo uma energia de ativação de 37,8 kJ.mol⁻¹, um fator pré-exponencial de 6,47.10⁻² gmol.min⁻¹.cm⁻².atm⁻ⁿ e ordem de reação de 0,5 para a temperatura de 973 K e de 0,7 para as temperaturas de 1073, 1173 e 1273 K;
- os dados experimentais não se ajustaram ao modelo de reação contínua. As partículas de *char* contêm 59,7 % de cinzas dispersas em seu volume, tornando o consumo de carbono não uniforme à medida que a reação avança para o interior da partícula;
- a energia de ativação encontrada para a reação C-O₂ modelada segundo Langmuir-Hinshelwood foi de 19,8 kJ.mol⁻¹ para a reação de adsorção do átomo de oxigênio no sítio ativo do carbono, com um fator pré-exponencial de 3,3.10⁻² gmol.min⁻¹.cm⁻².atm⁻¹. Para a reação de dessorção do monóxido de carbono deste sítio ativo a energia de ativação obtida foi de 37,3 kJ.mol⁻¹ e o fator pré-exponencial foi de 6,65.10⁻² gmol.min⁻¹.cm⁻². Como a etapa de dessorção é favorecida pelo aumento de temperatura, é esta que controla o processo reacional, estando a ordem da reação entre zero e um.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - NBR 8289 - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas - Método de ensaio, 1987.

ABNT - NBR - 8290 - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Carvão mineral - Determinação do teor de materiais voláteis - Método de ensaio, 1983.

ABNT - NBR - 8293 - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Carvão mineral - Determinação de umidade - Método de ensaio, 1983.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas da energia elétrica no Brasil. Fontes não renováveis: Carvão Mineral. parte III.** 2005.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 327 - 363, 2010.

AHMED, I. I.; NIPATTUMMAKUL, N.; GUPTA, A. K. Characteristics of syngas from co-gasification of polyethylene and woodchips. **Applied Energy**, v. 88, p. 165 – 174, 2011.

ARENILLAS, A.; BACKREEDY, R. I.; JONES, J. M.; PIS, J. J.; POURKASHANIAN, M.; RUBIERA, F.; WILLIAMS, A. Modelling of NO formation in the combustion of coal blends. **Fuel**, v. 81, p. 627 - 636, 2002.

BACHU, S. Carbon dioxide storage capacity in uneconomic coal beds in Alberta, Canada: methodology, potential and site identification. **International Journal of Greenhouse gás control**, v. 1, p. 374 - 385, 2007.

BACHU, S. CO₂ storage in geological media: role, means, status and barriers to deployment, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 254 - 273, 2008.

BACHU, S.; BONIJOLY, D.; BRADSHAW, J.; BURRUSS, R.; HOLLOWAY, S.; CHRISTENSEN, N. P.; MATHIASSEN, O. M. CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. **International Journal of Greenhouse Control**, v. 1, p. 430 - 443, 2007.

BARRANCO, R.; ROJAS, A.; BARRAZA, J.; LESTER, E. A new char combustion kinetic model 1. Formulation. **Fuel**, v. 88, p. 2335 - 2339, 2009.

BEJARANO, P. A.; LEVENDIS, Y. A. Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ e O₂/CO₂ **Environments. Combustion and Flame**, v. 153, p. 270 - 287, 2008.

BELOLLI, M., QUADROS, J., GUIDI, A., **A História do carvão de Santa Catarina**. v 1. Criciúma, SC. 2002.

BROWN, T. C.; LEAR, A. E.; HAYNES, B. S. **Oxygen chemisorptions on carbon**. Symposium International on Combustion, v. 24, p. 199 – 1206, Austrália, 1992.

BUHRE, B. J. P., ELLIOTT, L. K., SHENG, C. D., GUPTA, R. P., WALL, T. F. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 283 – 307, 2005.

CAILLY, B.; THIEZ, P., EGERMANN, P., AUDIBERT, A.; VIDAL-GILBERT, S.; LONGAYGUE, X. Geological Storage of CO₂: A state-of-the-art of injection process and Technologies, **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, p. 517 - 525, 2005.

CAROTENUTO, A., SILVA, R. C.; RECH, R. L.; MARCÍLIO, N. M.; SCHNEIDER, P. S.; KRAUTZ, H. J. Preliminary investigation of the global kinetic parameters of low-rank coals under oxy-fuel conditions. 3º Congresso Brasileiro de Carvão, Gramado, 2011.

CASAL, M. D.; BARRIOCANAL, C.; DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R. Influence of porosity and fissuring on coking pressure generation, **Fuel**, v. 87, p. 2437 - 2443, 2008.

CHEN, L.; YONG, S. Z.; GHONIEM, A. F. Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 156 - 214, 2012.

COLLOT, A. Matching gasification technologies to coal properties. **International Journal of Coal Geology**, v.65, p. 191 - 212, 2006.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente - Resolução 436, de 22 de dezembro de 2011. Disponível em: www.mma.gov.br/conama. Acessado em 13/06/2012.

DAVIDSON. R., **Studying the structural chemistry of coal**. IEA Clean Coal Center, 2004. Acessado em 20/06/2011.

EPE - Empresa de pesquisa Energética - Ministério de Mina e Energia, **Balanco energético nacional**, ano base 2009, 2010.

FERMOSO, J.; GIL, M. V.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal-biomass blend chars. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 276 - 284, 2010.

FIELD, M. A.; GILL, D. W.; MORGAN, B. B.; HAWKSLEY, P. G. W. **Combustion of Pulverized Coal**. New York, 1979.

GAVALLAS, G., **Coal Pirolisis**. Elsevier Scientific Publishing Company, v.4, Amsterdam, 1982.

GAIGNEAUX, E. M.; DEVILLERS, M.; HERMANS, S.; JACOBS, P. A.; MARTENS J. A.; RUIZ, P. Studies in surface science and catalysis, Gasification of coal, **10th International Symposium**, v. 150, p. 269 - 302, 2004.

GCP – Global Canopy Programme - Ecosystem Services of Southeast Asia: Major Threats and Opportunities Disponível em :<http://www.globalcanopy.org/> Acessado em 15/10/2012.

GEIER, M.; SHADDIZ, C. R.; DAVIS, K. A.; SHIM, H. S. On the use of single-film models to describe the oxy-fuel combustion of pulverized coal char. **Applied Energy**, v. 93, p. 675 - 679, 2012.

GIL, M. V.; RIAZA, J.; ÁLVAREZ, L.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Oxy-fuel combustion kinetics and morphology of coal chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres in an entrained flow reactor. **Applied Energy**, v. 91, p. 67 - 74, 2011.

GÜR, T. M.; HOMEL, M.; VIRKAR, A. V. High performance solid oxide fuel cell operating on dry gasified coal, **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1085 - 1090, 2010.

HECHT, E. S.; SHADDIX, C. R.; MOLINA, A.; HAYNES, B. S. Effect of CO₂ gasification reaction on oxy-combustion of pulverized coal char. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, p. 1699 - 1706, 2011.

HIGMAN, C. **Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems**, 2008.

HOFFMANN, B. **O ciclo combinado com gaseificação integrada e a captura de CO₂: uma solução para mitigar as emissões de CO₂ em termelétricas a carvão em larga escala no curto prazo?** Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação e Planejamento Energético - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

HURT, R. H.; CALO, J. M. Semi-global intrinsic kinetic for char combustion modeling. **Combustion and Flame**, v. 125, p. 1138 - 1149, 2001.

ICCP - International Committee for Coal Petrology. **International Handbook of Coal Petrography**, 2nd ed. Paris: Centre National de la Recherche Scientifique, 1963 - 1971

IEA – International Energy Agency. **Coal Information**, 2010.

IEA – International Energy Agency. **Power Generation from Coal. Measuring and Reporting Efficiency Performance and CO₂ Emissions**, 2010.

INCROPERA, F. P.; DeWITT, D. P. **Fundamentos de Transferência e de Calor e de Massa**, 5^a ed, Rio de Janeiro, 2003.

IRFAN, M. F.; ARAMI-NIYA, A.; CHAKRABARTI, M. H.; DAUD, W. M. A. W.; USMAN, M. R. Kinetics of gasification of coal, biomass and their blends in air (N₂/O₂) and different oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres, **Energy**, v.37, p. 665 - 672, 2012.

IRFAN, M. F.; USMAN, M. R.; KUSAKABE, K. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. **Energy**, v. 36, p. 12 – 40, 2011.

KREVELEN, D. W. VAN. **Coal: typology, chemistry, physics, constitution**, Elsevier. Amsterdam, 1981.

LANSARIN, M. A. **Gaseificação de carvão mineral com dióxido de carbono em um reator diferencial**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1986.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**, 3^a ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1976.

LI, Q.; ZHAO, C.; CHEN, X.; WU, W.; LI, Y. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 521 - 528, 2009.

LIU, H.; ZAILANI, R.; GIBBS, B. M. Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂. **Fuel**, v. 84, p. 833 – 840, 2005.

LU, G. Q.; DO, D. D. A kinetic study of coal reject-derived char activation with CO₂, H₂O, and air. **Carbon**, v, 30, p. 21 - 29, 1992.

MATSUNAMI, J.; YOSHIDA, S.; OKU, Y.; YOKOTA, O.; TAMAURA, Y.; KITAMURA, M. Coal gasification with CO₂ in molten salt for solar thermal/chemical energy conversion, **Energy**, v. 25, p. 71 - 79, 2000.

MASSEY, L. G. **Coal gasification. Symposium on coal gasification**, American Chemical Society, Dalas, 1974.

MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia. **Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa**, 2002.

MICHAEL, K.; GOLAB, A.; SHULAKOVA, V.; ENNIS-KING, J.; ALLINSON, G.; SHARMA, S.; AIKEN, T. Geological storage of CO₂ in saline aquifers - A review of the experience from existing storage operations, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 659 - 667, 2010.

MIDDLETON, D., McCULLOCH, M., MILLER, P.; NORMAND, E.; CASSELS, G.; BULLOCK, A.; JACOBINA, E. Trial CO₂ measurement and capture system incorporating hybrid inorganic membranes for flue gas cleaning. *Journal of Membrane Technology*, v. 2011, p. 7 -10, 2011.

MOORE, E. S. **Coal - Its properties, analysis, classification, geology, extraction, uses and distribution**. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1940.

MURILLO, R.; NAVARRO, M. V.; LÓPEZ, J. M.; GARCIA, T.; CALLÉN, M. S.; AYLÓN, E.; MASTRAL, A. M. Activation of pyrolytic tire char with CO₂: kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 945 - 957, 2004.

NATIONAL ACADEMIC PRESS - NAP, **Coal: Energy for the Future**, Washington DC, p. 113 - 144, 1995.

NINOMYIA, Y.; ZHANG, L.; SATO, A.; DONG, Z. Influence of coal particle size on particulate matter emission and its chemical species produced during coal combustion, **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1065 - 1088, 2004.

NOAA - NATIONAL OCEANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION - Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, acessado em maio de 2012.

NOWACKI, P. **Coal Gasification Process**. Ed. Noyes data corporation, New Jersey, 1981.

OCHOA, J.; CASSANELLO, M. C.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. CO₂ gasification of Argentinean coal char: a kinetic characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 84, p. 161 - 176, 2001.

PERRY, J. **The coal industry**. ed. Longmans, Gree and Co. 1944.

PINTO, F.; ANDRÉ, R. N.; FRANCO, C.; LOPES, H.; CAROLINO, C.; COSTA, R.; GULYURTLU, I. Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation. 2: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve sulphur and nitrogen compounds abatement. **Fuel**, v. 89, p. 3340 – 3351, 2010.

PIRETE, M.; OLIVEIRA, A. B. S.; RESENDE, M. M.; DAMASCENO, J. J. R. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no material particulado da

atmosfera uberlandense no período de janeiro a setembro de 2008. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Minas Gerais, 2009.

QANBARI, F.; POOLADI-DARVISH, M.; TABATABAIE, S. H.; GERAMI, S. Storage of CO₂ as hydrate beneath the ocean floor. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3997 - 4004, 2011.

RATHNAM, R. K.; ELLIOTT, L. K.; WALL, T. F.; LIU, Y.; MOGHTADERI, B. Differences in reativity of pulverised coal in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 797 - 802, 2009.

ROMANO, M. C.; LOZZA, G. G. Long-term coal gasification-based power with near-zero emissions. Part B: Zecomag and oxy-fuel IGCC cycles. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 469 - 477, 2010.

SADHUKHAN, A. K.; GUPTA, P.; SAHA, R. K. Modelling of combustion characteristics of high ash coal char particles at high pressure: shrinking reactive core model. **Fuel**, v. 89, p. 162 - 169, 2010.

SALATINO, P.; SENNECA, O.; MASI, S. Gasification of coal char by oxygen and carbon dioxide, **Carbon**, v. 36, p. 443 - 452, 1998.

SCALA, F.; CHIRONE, R. Fluidized bed combustion of single coal char particles at high CO₂ concentration, **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 902 - 906, 2010.

SCHEFFKNECHT, G.; AL-MAKHADMEH, L.; SCHNELL, U.; MAIER, J. Oxy-fuel coal combustion - A review of the current state-of-the-art, **International Journal of Greenhouse Gás Control**, v.5, p.16-35, 2011.

SHA, X. Coal, gasification and its utilization. China, v.1, 1995.

SIGNORETTI, V. T.; **Controle das emissões de NO_x, SO_x e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria de cimento**. Tese de doutorado - Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Itajubá, 2008.

SIMMA-ELLA, E.; YANG, G.; MAYS, T. A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reativity of coal chars, **Fuel**, v. 84, p. 1920 - 1925, 2005.

SMITH, I. W. Kinetics of combustion of size-graded pulverized fuels in the temperature range 1200-2270K. **Combustion and Flame**, v. 17, p. 303 - 314, 1971.

SMITH, J. W. The combustion rates of coal chars: a review. Nineteenth Symposium International on Combustion, p. 1045 - 1065, 1982.

SOARES, P., SANTOS, M., POSSA, M., **Carvão Brasileiro: Tecnologia e meio ambiente. Centro de Tecnologia mineral.** Ministério da Ciência e Tecnologia. RJ. 2008.

SOLOMON, P. R.; SERIO, M. A.; SUUBERG, E. M. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms, **Progress Energy Combustion Science**, v. 18, p. 133 - 220, 1992.

SMOOT, L. D.; PRATT, D. T. **Pulverized-coal combustion and gasification: Theory and applications for continuous flow process.** New York, Plenum, 1979.

STANGER, R.; WALL. T. Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 69 - 88, 2011.

STACH, E, MACKOWSKY M. T., TEICHMÜLLER M.; TAYLOR, G. H.; CHANDRA, D.; TEICHMÜLLER, R. **Stach's textbooks of coal petrology**, 3rd ed. Berlim, p. 171 - 177, 1982.

STRUBE, R.; PELLEGRINI, G.; MANFRIDA, G. The environmental impact of post-combustion CO₂ capture with MEA, with aqueous ammonia, and with an aqueous ammonia-ethanol mixture for a coal-fired power plant. **Energy**, v. 36, p. 3763 – 3770, 2011.

STUTZER, O. **Geology of Coal.** University of Chicago, 1940.

SUNG, W. F. **The study of the swelling property of betuminous coal.** Tese de Mestrado. Instituto de Tecnologia, Massachusetts, 1977.

TOFTEGAARD, M. B.; BRIX, J.; JENSEN, P. A.; GLARBORG, P.; JENSEN, A. D. Oxy-fuel combustion of solid fuel, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 581 - 625, 2010.

TOMECZEK, J.; WÓJCIK, J. A method of direct measurement of solid fuel particle ignition temperature. Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, p. 1163 - 1167, 1990.

WALL, T.; LIU, Y.; SPERO, C.; ELLIOT, L.; KHARE, S.; RATHNAM, R.; ZEENATHAL, F.; MOGHTADERI, B.; BUHRE, B.; SHENG, C.; GUPTA, R.; YAMADA, T.; MAKINO, K.; YU, J. An overview on oxy-fuel coal combustion - State of the art research and technology development, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 1003 - 1016, 2009.

WANG, S.; GUO, Y.; WANG, L.; WANG, Y.; XU, D.; MA, H. Supercritical water oxidation of coal: investigation of operating parameters' effects, reaction kinetics and mechanism. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 291 - 297, 2011.

WARD, C., R. **Coal Geology and Coal Technology**, Blackwell Scientific Publications, Austrália, 1984.

WHITE, V.; MURCIANO, L.; STURGEON, D.; CHADWICK, D. Purification of oxy-fuel-derived CO₂, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 137 – 142, 2010.

WCI - World Coal Institute. **Coal Meeting the climate challenge. Technology to reduce greenhouse gas emissions.** 2007. Disponível em <http://www.worldcoal.org/resources/wca-publications/>. Acessado em 11 maio 2012.

WCI - World Coal Institute. **The coal resource. A comprehensive overview of coal.** 2005. Disponível em <http://www.worldcoal.org/resources/wca-publications/>. Acessado em 11 maio 2012.

YU, J.; LUCAS, J. A.; WALL, T. F. Formation of the struture of chars during desvolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 135 - 170, 2007.

ZHANG L.; BINNER, E.; CHEN, L.; QIAO, Y.; LI, C.; BHATTACHARYA, S.; NINOMIYA, Y. Experimental Investigation of the Combustion of Bituminous Coal in Air and O₂/CO₂ Mixtures: 1. Particle Imaging of the Combustion of Coal and Energy. **Fuel**. v. 24, p. 4803–4811, 2010.

ZHANG, L.; JIAO, F.; BINNER, E.; BHATTACHARYA, S.; NINOMIYA, Y.; LI, C. Experimental investigation of the combustion of bituminous coal in air and O₂/CO₂ mixtures: 2. Variation of the transformation behavior of mineral matter with bulk gas composition. **Fuel**, v. 90, p. 1361 – 1369, 2011.