

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E MICROESTRUTURAL DE CALCÁRIOS  
COMO MEIO DESSULFURANTE PARA COMBUSTÃO E OXICOMBUSTÃO**

**Fabiana de Souza**

**Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia**

**Porto Alegre - RS  
2012**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E MICROESTRUTURAL DE CALCÁRIOS  
COMO MEIO DESSULFURANTE PARA COMBUSTÃO E OXICOMBUSTÃO**

**Fabiana de Souza**  
Engenheira de Bioprocessos e Biotecnologia

Trabalho desenvolvido no Laboratório de materiais cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS  
2012

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Banca Examinadora:

Dra. Lizete Senandes Ferret

Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGE3M

## AGRADECIMENTOS

Ao término deste trabalho, gostaria de agradecer a todas as pessoas que, de maneira direta ou indireta, fizeram parte desta trajetória, e que contribuíram para a conclusão de mais esta etapa. Em especial, agradeço:

Ao meu orientador, Saulo Roca Bragança, pela oportunidade de mestrado, pela orientação, pelo carinho, prestatividade, e pela confiança depositada;

À Lauren Carus, pela amizade incondicional e carinho de irmã, essenciais durante todo o período de mestrado;

Aos colegas e amigos especiais do Lacer que tornaram a convivência mais divertida; agradável e produtiva (são muitos...);

À Dra. Lizete Senandes Ferret pelos conhecimentos compartilhados, e à CIENTEC pelo fornecimento de carvão;

À todas as pessoas que de alguma forma se envolveram neste trabalho, seja pela cooperação técnica ou pelas críticas;

À UFRGS pelo mestrado, e ao CNPq pelo auxílio financeiro;

Aos meus pais, meus grandes “mestres”, por me ensinarem que tudo é possível quando se tem humildade, dedicação e força de vontade.

*“Só se vê bem com o coração, o essencial é invisível aos olhos.”*

*Antoine De Saint-Exupery*

## RESUMO

A ampla utilização do calcário na captura do  $\text{SO}_2$  emitido durante a queima do carvão na geração de energia, fez com que esse material tenha sido objeto de muitas pesquisas nos últimos anos. Entretanto, novos estudos são requeridos a fim de caracterizá-lo como meio dessulfurante sob as condições de combustão e/ou oxidação, além de questões antigas ainda não elucidadas. No presente trabalho foram estudados os parâmetros físico-químicos que afetam a calcinação e a dessulfuração para calcários de diferentes composições químicas (dolomito calcítico, calcítico e dolomítico), realizando-se a caracterização técnica e microestrutural desses materiais.

Realizou-se inicialmente uma caracterização físico-química, textural e microestrutural dos sorventes *in natura* em diferentes granulometrias: conforme recebidos, e separados em uma faixa granulométrica, como o passante em peneira de malha ABNT 250 e retido em malha 325. Após, estudou-se a influência das temperaturas de calcinação de 750-1000°C e da dessulfuração em 850°C, com a queima em forno elétrico. Também foi realizada a calcinação em TG/DTA em atmosfera de  $\text{O}_2$ , e em diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$  (12 e 80%) até 1200°C. A microestrutura foi visualizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS).

A partir deste trabalho, concluiu-se que os calcários dolomíticos calcinam de maneira semelhante, com predomínio de fraturas de partículas, confirmada pela decrepitação em TG e em diferentes temperaturas em forno. O calcário calcítico apresenta grande porosidade quando calcinado. Partículas de granulometria aproximada apresentam características reativas similares e formam uma camada de sulfato porosa. De uma forma geral, o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  durante a calcinação em TG/DTA muda a microestrutura da partícula, e além de fraturas há um grande desenvolvimento de porosidade, resultando em grande área específica. Notadamente, o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  altera as temperaturas de início e término da calcinação. Isto pode levar a uma reavaliação das temperaturas de utilização dos calcários em leitos fluidizados. No entanto, as diferenças microestruturais durante oxidação parecem ser menores para os diferentes calcários do que as observadas para calcinados em ar.

## ABSTRACT

Due to the extensive use of limestone in the capture of SO<sub>2</sub> emitted during the burning of coal in power generation, this material has been the subject of much research in recent years. However, further studies are required in order to characterize it as a desulfurizing agent, including combustion and/or oxycombustion conditions. In this work was studied physical and chemical parameters that affect the calcination and sulfation for three different limestone in composition, performing the technical and microstrutural characterization of these materials.

At the beginning physicochemical, textural and microstructural characterization was conducted in two different particle sizes: as received and the retained between ABNT 250 mesh and 325 mesh. The temperature of calcination was varied from 750°C to 1000°C and the desulfurization was performed at 850°C. The calcination was performed at TGA/DTA equipment under an atmosphere of O<sub>2</sub> and different concentrations of CO<sub>2</sub> (12 and 80%). The microstructure was visualized in a scanning electron microscope (SEM-EDS).

From this work is possible to conclude that after the calcinations processes all the dolomitic limestone were similar with the predominance of particle fracture. The calcitic limestone after calcinated was found with a large amount of porosity. Similar particles sizes shown same reactive characteristics forming a thin sulphate layer around the particles. As the amount of CO<sub>2</sub> was increased the porosity was increased facilitating the fracture of the particles and increasing the specific surface area. Notably, the concentration of CO<sub>2</sub> changes the start and finish temperatures of calcination. This can lead to a revaluation of the temperatures of lime utilization in fluidized beds. However, during oxycombustion microstructural differences are smaller than the limestone calcinated in air.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da calcita.....	27
Figura 2 - Isotermas de adsorção física e curvas de histerese para isotermas do tipo IV.....	29
Figura 3- Pressão de equilíbrio de CO <sub>2</sub> na .....	32
Figura 4 - Cinética da reação gás-sólido, .....	33
Figura 5- Transformações em fase sólida que ocorrem.....	40
Figura 6 - Diagrama de fase para a estabilidade.....	44
Figura 7 - Etapas na sulfatação indireta do calcário.....	45
Figura 8 - Curva de equilíbrio termodinâmico para o .....	46
Figura 9 - Mecanismos de sulfatação do calcário.....	50
Figura 10 – DRX do calcário dolomito calcítico <i>in natura</i> .....	66
Figura 11 - Distribuição granulométrica para o calcário dolomítico calcítico <i>in natura</i> .....	67
Figura 12 - Microestrutura do calcário DC1. ....	69
Figura 13 - Curvas TG/DTA para o calcário DC1 e DC2.....	72
Figura 14 - MEV para DC1 calcinado em TG/DTA. ....	74
Figura 15 - DC2 calcinado em oxidação a 800°C.....	75
Figura 16 - Microestrutura do calcário DC1 calcinado. ....	78
Figura 17 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra DC2, calcinada em forno a 850°C.....	79
Figura 18 - MEV do calcário DC2 <i>in natura</i> e calcinado a 850°C. ....	80
Figura 19 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra DC2, calcinado em forno a 850°C e por choque térmico.....	81
Figura 20 - MEV para DC2 calcinado por choque térmico.....	81
Figura 21- Distribuição de tamanho de partícula do calcário DC2 <i>in natura</i> , calcinado e sulfatado. ....	83
Figura 22 - MEV/EDS do calcário DC2 sulfatado.....	84
Figura 23 - DRX do calcário calcítico <i>in natura</i> .....	85
Figura 24- Distribuição granulométrica para o calcário calcítico <i>in natura</i> .....	86

Figura 25- Microestrutura do calcário calcítico <i>in natura</i> .....	88
Figura 26 - Curvas TG/DTA para o calcário C1 e C2.....	90
Figura 27 - Amostra C1 calcinada em TG.....	92
Figura 28 - Distribuição granulométrica da amostra C1 sob diferentes temperaturas de calcinação. ....	92
Figura 29 - MEV do calcário C1 calcinado.....	95
Figura 30 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra C2 calcinado em forno a 850°C. ....	96
Figura 31 - MEV do calcário C2 calcinado a 850°C por 1 hora. ....	97
Figura 32 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra C2 calcinado por choque térmico.....	97
Figura 33 - MEV do calcário C2 submetido à calcinação por choque térmico a 850°C.....	98
Figura 34 - Distribuição de tamanho de partícula do calcário C2 <i>in natura</i> , calcinado e sulfatado. ....	99
Figura 35– Microestrutura de C2 sulfatado.....	100
Figura 36 - DRX do calcário dolomítico.....	102
Figura 37 - Distribuição granulométrica para o calcário dolomítico <i>in natura</i> , conforme recebido (D1) e moído (D2). ....	103
Figura 38 - MEV da superfície do calcário D1 .....	104
Figura 39 - Curvas TG/DTA para o calcário D1 e D2. ....	106
Figura 40 – Microestrutura de D1 após calcinação em TG até 1200°C.....	108
Figura 41- Microestrutura de D2 após calcinação em TG com 80% de CO <sub>2</sub> .....	109
Figura 42 - Distribuição de tamanho de partícula para D1 em diferentes temperaturas de calcinação. ....	110
Figura 43 - MEV da amostra D1 após calcinação.....	112
Figura 44 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra D2, calcinada em forno a 850°C. ....	113
Figura 45 - MEV do calcário D2 calcinado a 850°C por 1 hora. ....	114
Figura 46 - Distribuição de tamanho de partícula para D1 e D2 calcinadas em forno por choque térmico a 850°C. ....	114

Figura 47- MEV de D1 e D2 calcinados por choque térmico. ....	116
Figura 48 - Distribuição de tamanho de partícula do calcário D2 <i>in natura</i> , calcinado e sulfatado. ....	117
Figura 49 - Microestrutura do calcário D2 sulfatado. ....	119
Figura 50- Distribuição granulométrica para DC2, C2 e D2 calcinados a 850°C.....	121
Figura 51 – Microestrutura dos calcários calcinados a 850°C. ....	121
Figura 52- Calcário dolomítico e dolomito calcítico, observado em Lupa. ....	122
Figura 53 - Curvas TG/DTA para amostras DC2, C2 e D2 em diferentes composições gasosas. ....	125
Figura 54 – MEV dos calcinados com 80% de CO <sub>2</sub> .....	127
Figura 55 - MEV do calcário C1 calcinado a 950°C apresentando porosidade uniforme na superfície. ....	130

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação do calcário conforme o teor de magnésio .....	26
Tabela 2 - Resumo dos ensaios de calcinação e dessulfuração .....	65
Tabela 3 - Composição química do calcário dolomito calcítico (%) .....	66
Tabela 4 - Distribuição de tamanho de partículas para DC1 e DC2.....	67
Tabela 5 – Densidade e textura de DC1 e DC2.....	68
Tabela 6 - Temperaturas de início e término da calcinação, perda de massa em TG/DTA, e área específica.....	73
Tabela 7 - Distribuição de tamanho de partícula para DC1 em diferentes temperaturas calcinação (em $\mu\text{m}$ ) .....	76
Tabela 8 - Perda de massa, área específica e porosidade B.E.T. para DC1 calcinado em diferentes temperaturas de calcinação .....	77
Tabela 9 – Perda de massa, área específica e densidade para DC2 calcinado .....	79
Tabela 10 – Perda de massa e área específica para DC2 calcinado por choque térmico .....	81
Tabela 11- Distribuição de tamanho de partícula para DC2 <i>in natura</i> , calcinado e sulfatado (em $\mu\text{m}$ ) .....	82
Tabela 12 - Densidade e textura para DC2 <i>in natura</i> , calcinado e sulfatado .....	84
Tabela 13- Composição química do calcário calcítico (%).....	85
Tabela 14 - Distribuição de tamanho de partículas para C1 e C2 .....	86
Tabela 15 – Densidade e textura de C1 e C2.....	87
Tabela 16 - Temperaturas de início e término da calcinação, perda de massa em TG/DTA e área específica.....	89
Tabela 17 - Distribuição de tamanho de partícula para C1 em diferentes temperaturas de calcinação (em $\mu\text{m}$ ) .....	93
Tabela 18 - Perda de massa, área específica e porosidade B.E.T. para C1 calcinada em diferentes temperaturas.....	95
Tabela 19 – Perda de massa, área específica e densidade para C2 calcinado .....	96
Tabela 20 - Distribuição de tamanho de partícula para C2 <i>in natura</i> , calcinado e sulfatado (em $\mu\text{m}$ ).....	99

Tabela 21 – Densidade e textura para C2 <i>in natura</i> , calcinado e sulfatado .....	99
Tabela 22 - Composição química do calcário dolomítico (%) .....	102
Tabela 23- Distribuição de tamanho de partículas para D1 e D2.....	103
Tabela 24 – Densidade e textura de D1 e D2 .....	104
Tabela 25 - Temperaturas de início e término da calcinação, perda de massa em TG/DTA, e área específica.....	105
Tabela 26- Distribuição de tamanho de partícula para D1 em diferentes temperaturas de calcinação (em $\mu\text{m}$ ) .....	110
Tabela 27 – Perda de massa, área específica, porosidade B.E.T. e para D1 calcinado em diferentes temperaturas.....	111
Tabela 28 – Perda de massa, área específica e densidade para D2 calcinado .....	113
Tabela 29 – Granulometria, área específica e perda de massa para D1 e D2 calcinados por choque térmico .....	115
Tabela 30 - Distribuição de tamanho de partícula para D2 <i>in natura</i> , calcinado e sulfatado (em $\mu\text{m}$ ) .....	117
Tabela 31 - Densidade e textura para D2 <i>in natura</i> , calcinado e sulfatado .....	118
Tabela 32 – Comparação das propriedades físico-químicas de DC2, C2 e D2 calcinados a 850°C em forno .....	123
Tabela 33 - Temperaturas de início e término da calcinação e perda de massa em TGA/DTA em diferentes atmosferas de reação .....	126
Tabela 34 – Comparação das propriedades físico-química de DC2, C2 e D2 sulfatados a 850°C em forno .....	129
Tabela 35 - Distribuição de tamanho de partícula para calcinados em diferentes temperaturas de calcinação para DC1, D1 e C1.....	131

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å - ângstrom  
AFBC – Combustão atmosférica em leito fluidizado  
Aesp – área específica  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
BET – Brunauer, Emmet e Teller  
C1/C2 – calcário calcítico  
DRX – Difração de Raios X  
DC1/DC2 – calcário dolomito calcítico  
D1/D2 – calcário dolomítico  
D<sub>10%</sub> - Diâmetro acumulado a 10%  
D<sub>50%</sub> - Diâmetro acumulado a 50%  
D<sub>90%</sub> - Diâmetro acumulado a 90%  
D<sub>médio</sub> – Diâmetro médio  
TGA – Análise termogravimétrica  
DTA – Análise térmica diferencial  
EDS – Espectrometria de energia dispersiva por raios X  
FRX – Fluorescência de raios X  
FBC – Reator de leito fluidizado  
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
pH – potencial hidrogeniônico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
3.1	O CARVÃO NA GERAÇÃO DE ENERGIA E A QUESTÃO AMBIENTAL.....	20
3.1.1	Energia e Ambiente.....	20
3.1.2	Origem e composição do carvão .....	21
3.1.3	Combustão em leito fluidizado .....	22
3.1.4	Oxicombustão .....	24
3.2	ORIGEM, COMPOSIÇÃO E CALCINAÇÃO DO CALCÁRIO .....	25
3.2.1	Origem do calcário.....	25
3.2.2	Composição do calcário .....	26
3.2.3	Caracterização físico-química do calcário .....	28
3.2.4	Reação de calcinação .....	30
3.2.5	Mecanismo de reação.....	32
3.2.6	Mudanças que ocorrem no calcário durante a calcinação.....	34
3.2.7	Efeito da atmosfera na calcinação.....	37
3.3	DESSULFURAÇÃO DO GÁS DE COMBUSTÃO DO CARVÃO VIA ADIÇÃO DE CALCÁRIO.....	39
3.3.1	Sulfatação do calcário .....	39
3.3.2	Mecanismo de reação.....	46
3.3.3	Parâmetros físico-químicos e microestruturais que afetam a reatividade do calcário: relação entre calcinação e dessulfuração .....	51
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>60</b>

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS .....	60
4.1.1 Calcários.....	60
4.1.1.1 Preparação dos calcários .....	60
4.1.2 Carvão .....	60
4.2 METODOLOGIAS DE ANÁLISE.....	61
4.2.1 Equipamentos e métodos de análise.....	61
4.2.2 Procedimento de análise de calcinação e dessulfuração .....	64
4.2.2.1 Ensaios de calcinação em termobalança .....	64
4.2.2.2 Ensaios de calcinação em forno.....	64
4.2.2.3 Ensaios de dessulfuração em forno.....	65
4.2.3 Atividades realizadas .....	65
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>66</b>
5.1 CALCÁRIO DOLOMITO CALCÍTICO – DC .....	66
5.1.1 Caracterização do calcário <i>in natura</i> .....	66
5.1.1.1 Caracterização da composição química e das fases cristalinas.....	66
5.1.1.2 Distribuição de tamanho de partículas.....	67
5.1.1.3 Densidade, área específica e porosidade B.E.T. ....	68
5.1.1.4 MEV.....	68
5.1.2 Calcinação em TG/DTA .....	69
5.1.2.1 Influência da granulometria inicial na calcinação .....	69
5.1.2.2 Efeito da atmosfera .....	71
5.1.2.3 MEV.....	73
5.1.3 Estudo da calcinação em forno .....	75
5.1.3.1 Influência da temperatura na granulometria final do sorvente .....	76
5.1.3.2 Influência da temperatura na área específica e porosidade B.E.T. ....	77
5.1.3.3 MEV.....	77
5.2 Influência da granulometria inicial do calcário sobre a granulometria final do calcinado	78

5.2.1.1	Calcinação de DC2 por choque térmico .....	80
5.2.2	Estudo na dessulfuração .....	82
5.2.2.1	Efeito na granulometria .....	82
5.2.2.2	Efeito na densidade e área específica.....	83
5.2.2.3	MEV.....	84
5.3	CALCÁRIO CALCÍTICO – C.....	85
5.3.1	Caracterização do calcário <i>in natura</i> .....	85
5.3.1.1	Caracterização físico-química.....	85
5.3.1.2	Distribuição de tamanho de partículas .....	85
5.3.1.3	Densidade, área específica e porosidade B.E.T. ....	86
5.3.1.4	MEV.....	87
5.3.2	Calcinação em TG/DTA .....	88
5.3.2.1	Influência da granulometria inicial .....	88
5.3.2.2	Efeito da atmosfera .....	89
5.3.2.3	MEV.....	91
5.3.3	Estudo da calcinação em forno .....	92
5.3.3.1	Influência da temperatura na granulometria final do sorvente .....	92
5.3.3.2	Influência da temperatura na área específica e porosidade B.E.T. ....	94
5.3.3.3	MEV.....	95
5.3.3.4	Influência da granulometria inicial do calcário C2.....	96
5.3.3.5	Calcinação de C2 por choque térmico .....	97
5.3.4	Estudo na dessulfuração .....	98
5.3.4.1	Efeito na granulometria .....	98
5.3.4.2	Efeito na densidade e área específica.....	99
5.3.4.3	MEV.....	100
5.4	CALCÁRIO DOLOMÍTICO – D .....	102
5.4.1	Caracterização do calcário <i>in natura</i> .....	102

5.4.1.1	Caracterização físico-química.....	102
5.4.1.2	Distribuição de tamanho de partículas .....	103
5.4.1.3	Densidade, área específica e porosidade B.E.T. ....	103
5.4.1.4	MEV.....	104
5.4.2	Calcinação em TG/DTA .....	104
5.4.2.1	Influência da granulometria inicial .....	104
5.4.2.2	Efeito da atmosfera .....	105
5.4.2.3	MEV.....	107
5.4.3	Estudo da calcinação em forno .....	109
5.4.3.1	Influência da temperatura na granulometria .....	109
5.4.3.2	Influência da temperatura na área específica e porosidade B.E.T. ....	110
5.4.3.3	MEV.....	111
5.4.3.4	Influência da granulometria inicial do calcário .....	112
5.4.3.5	Calcinação por choque térmico.....	114
5.4.4	Estudo na dessulfuração.....	116
5.4.4.1	Efeito na granulometria .....	116
5.4.4.2	Efeito na densidade e área específica.....	117
5.4.4.3	MEV.....	119
5.5	TESTES COMPARATIVOS .....	119
5.5.1	Análise da influência da composição química dos calcários DC2, C2 e D2 .....	119
5.5.2	Granulometria .....	129
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>133</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>136</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>137</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis, como o carvão, com elevados teores de enxofre para a produção de energia é reconhecida como a principal fonte de emissões de  $\text{SO}_2$  para a atmosfera, ocorrendo também a emissão paralela de outros gases nocivos, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}_x$ . Na era de tecnologias limpas e desenvolvimento sustentável, não há mais espaço para a emissão desenfreada destes poluentes na atmosfera, em razão de seus efeitos nocivos à qualidade de vida da sociedade. O dióxido de enxofre, bem como outros gases emitidos durante a combustão, deve ser reduzido a níveis aceitáveis de emissão antes de ser lançado na atmosfera, o que demanda tecnologias de captura eficientes.

Inúmeras pesquisas têm sido realizadas pelo mundo tendo como foco o emprego de sorventes calcários na dessulfuração do gás de combustão do carvão, buscando otimizar sua utilização. A atual tecnologia de oxicomustão se mostra promissora por reduzir ainda mais os poluentes lançados à atmosfera, além de alcançar grande conversão de sulfatação. Em leito fluidizado convencional, a remoção de dióxido de enxofre durante a combustão ocorre pela injeção do sorvente em temperaturas de queima ( $850^\circ\text{C}$ ). Neste cenário, os sorventes baseados em  $\text{CaO}$  como calcários e dolomitas se destacam, devido à sua abundância e baixo custo.

Para ser utilizado na dessulfuração, o calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) precisa ser calcinado, etapa na qual é decomposto termicamente, liberando  $\text{CO}_2$  e formando óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). Este último desenvolve um padrão de porosidade e área específica necessário à eficiência do processo de captura de enxofre. Durante a dessulfuração, o  $\text{CaO}$  reage com o  $\text{SO}_2$  liberado durante a queima do carvão, formando como produto sólido o sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ), depositado nas cinzas. A reação do sorvente não calcinado com o  $\text{SO}_2$  também é possível, durante a sulfatação direta do calcário.

Durante a calcinação, ocorrem mudanças na textura do  $\text{CaCO}_3$  as quais influenciarão na microestrutura do  $\text{CaO}$  resultante, e portanto, na capacidade de captura de  $\text{SO}_2$  do mesmo. A taxa de calcinação do calcário é afetada por diversos parâmetros, tais como a temperatura de calcinação, a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  e o tamanho da partícula. Já a reatividade, ou o potencial de sorção de  $\text{SO}_2$  pelo  $\text{CaO}$ , é fortemente influenciado, além das condições de calcinação, por fatores texturais que incluem a área específica e o tamanho e volume de poros das partículas reagentes. Desta forma, a utilização do cálcio e o padrão de sulfatação do

carbonato de cálcio, ou seja, a maneira e a eficiência de utilização da partícula reativa, está intimamente relacionada à morfologia e microestrutura do CaO produzido.

Por este motivo, são necessários estudos acerca das propriedades dos sorventes. Porém, a similaridade entre as propriedades dos minerais carbonatados resulta numa dificuldade na sua identificação, ou melhor, na distinção entre eles. Em decorrência disso, são utilizados recursos adicionais de identificação, além do uso convencional das propriedades físicas desses minerais e/ou rochas.

No presente trabalho, foram utilizadas diversas técnicas de caracterização de materiais, como fluorescência de raios X, difração de raios X, granulometria a laser e área superficial, dando ênfase à caracterização microestrutural. Os calcários foram caracterizados *in natura*, calcinados em diferentes temperaturas e atmosferas de queima e após a sulfatação.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização microestrutural de partículas calcárias *in natura*, calcinadas e sulfatadas; e analisar suas principais propriedades texturais e microestruturais, buscando relacioná-las com o seu potencial como sorvente na dessulfuração do gás de combustão do carvão.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar ensaios de calcinação em forno e em TG/DTA para os diferentes calcários;
- Realizar ensaios de calcinação em TG/DTA com diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>;
- Realizar ensaios de dessulfuração em forno de resistência elétrica;
- Caracterizar as partículas quanto à composição físico-química, fases cristalinas, granulometria, textura e microestrutura.
- Caracterizar as partículas calcinadas e sulfatadas quanto à textura e microestrutura;
- Avaliar o efeito de parâmetros como a granulometria de partícula, temperatura de calcinação e atmosfera de queima na textura e microestrutura do sorvente.
- Realizar um estudo comparativo entre o calcário calcítico, dolomítico e dolomito calcítico.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 O CARVÃO NA GERAÇÃO DE ENERGIA E A QUESTÃO AMBIENTAL**

##### **3.1.1 Energia e Ambiente**

O crescente consumo energético mundial, consequência direta do desenvolvimento e da modernização dos setores em geral, levou a um aumento no uso de combustíveis fósseis, como o petróleo, em processos geradores de energia (Hayashi, 1996). Com a crise do petróleo, em 1973, o preço deste combustível subiu muito e o Brasil começou a investir em outras fontes energéticas.

O consumo energético mundial ainda provém dos três principais combustíveis fósseis: petróleo, gás natural e carvão. No Brasil, segundo a Resenha Energética Brasileira (2011), os combustíveis fósseis respondem por 53,2% da matriz energética e no mundo por 81,2%.

O carvão tem sido utilizado para geração de calor, energia elétrica, aquecimento industrial, geração de vapor, entre outros. Entre 2009 e 2010, segundo a Resenha Energética Brasileira (2011), a geração de energia elétrica a carvão mineral teve um aumento de 36%. De acordo com Hayashi (1996), outras fontes energéticas têm sido estudadas como alternativa para uma geração de energia limpa, como a energia eólica, solar, geotérmica, a queima de biomassa, o aproveitamento da energia das ondas entre outras, porém todas estas alternativas juntas ainda representam somente uma pequena parcela na produção de energia elétrica.

O carvão é um dos principais produtos consumidos no mundo e entre as razões para este consumo estão a sua grande disponibilidade, relativa estabilidade dos preços e poucos problemas para a disposição do resíduo da combustão; além disso, a geopolítica favorável do carvão assegura um mercado estável.

No Brasil, a produção de carvão está concentrada principalmente nos 3 estados do Sul: Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Paraná, que possuem uma participação de 65%, 32% e 3% respectivamente; sendo que destas, 17% da produção é destinado à geração de energia em termoelétricas (Moraes, 1996).

Componentes contendo enxofre são emitidos naturalmente na atmosfera pelos oceanos, solos e plantas, e também como resultado das intempéries. Contudo, desde o começo da revolução industrial a influência humana tem adicionado cada vez mais enxofre na natureza, perturbando este ciclo natural (Moraes, 1996). Nesse sentido, a poluição gerada pelos óxidos de enxofre tem recebido especial atenção pelos efeitos nocivos que causam ao meio ambiente (Hayashi, 1996). A geração de energia é a atividade econômica que emite maior quantidade de poluentes à atmosfera, com cerca de 27% do total de emissões (Hayashi, 1996).

A principal fonte de poluição para a formação do SO<sub>x</sub> é a queima de combustíveis fósseis, onde o enxofre é lançado na atmosfera na forma de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e em menor quantidade com trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) (Hayashi, 1996; Moraes, 1996). Além dos óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio também são lançados à atmosfera como resíduos gasosos da combustão. Estes dois poluentes, presentes simultaneamente em ambientes úmidos, causam o efeito da chuva ácida, que possui pH igual ou inferior a 5,6 (Hayashi, 1996).

O tempo de residência do SO<sub>2</sub> na atmosfera está entre um dia a duas semanas. Devido à sua mobilidade, as partes mais industrializadas do globo já evidenciam efeitos como a acidificação do solo, das águas superficiais e subterrâneas alterando a biota aquática; a corrosão de construções, materiais e monumentos, além dos danos à saúde pública (Bragança, 1996).

### 3.1.2 Origem e composição do carvão

O carvão é uma rocha sedimentar combustível formada pela decomposição parcial de matéria vegetal, soterrada originalmente em bacias pouco profundas, livre do contato do ar e, em muitos casos, sob a influência de aumento de pressão e temperatura (Ribeiro, 1995). O carvão é composto por matéria orgânica e inorgânica que variam em sua proporção para diferentes tipos de carvão, de forma que não existem dois carvões idênticos em natureza, composição ou origem. A matéria orgânica é principalmente composta de carbono, hidrogênio, oxigênio e pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre, enquanto que a matéria inorgânica é constituída de substâncias minerais e umidade.

De acordo com o grau decrescente de volatilidade e crescente do conteúdo de carbono, os carvões podem ser classificados da seguinte forma: turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito. Ainda, os teores de carbono, hidrogênio, matéria volátil e poder calorífico são parâmetros utilizados para indicar o *rank* do carvão. Também é comum associar-se os carvões de baixo *rank* com altos teores de cinzas (Santana, 2002). Os carvões brasileiros destinados à geração de energia são classificados como carvões sub-betuminosos, e diferem do norte americano e europeu por possuírem alto teor de cinzas (Bragança, 1996).

O carvão contém, de forma geral, de 1 a 10% de enxofre total na sua composição, sendo que o carvão brasileiro possui teores que variam de 1,0 a 6,0% (Bragança, 1996; Hayashi, 1996; Crnkovic *et al.*, 2004). Este por sua vez, apresenta-se como enxofre orgânico, na forma de mercaptanos, sulfetos, dissulfetos e tiofenos; e como enxofre inorgânico, na forma de pirita (em torno de 90%) e sulfato (10 %) (Bragança, 1996; Hayashi, 1996). O enxofre orgânico não pode ser removido por lavagem mecânica (beneficiamento gravimétrico), e tem origem nas plantas que formaram o carvão (Bragança, 1996). O enxofre pirítico tem composição variável no carvão, enquanto que o sulfático existe principalmente na forma de sulfato de cálcio ou sulfato ferroso (Bragança, 1996). Durante a combustão, o enxofre orgânico e pirítico são oxidados a  $SO_2$  (96%) e a  $SO_3$ (4%), e dessa forma são emitidos à atmosfera (Bragança, 1996).

Normalmente, os sulfatos não se alteram durante a combustão (até  $\sim 1370^\circ C$ ) e permanecem nas cinzas. De acordo com os resultados apresentados por Bragança (1996) para um carvão com teor total de enxofre de 1,05%, observou-se que 0,21% são emitidos à atmosfera, e 0,84% ficam nos resíduos.

### 3.1.3 Combustão em leito fluidizado

Se, por um lado, a queima de carvão é uma das principais fontes de emissão de  $SO_x$  na atmosfera, por outro lado ela representa uma das mais importantes fontes de energia utilizada no mundo. Baseado neste fato percebe-se o crescente desenvolvimento de novas tecnologias para um melhor aproveitamento do carvão, ou então focadas no melhoramento das tecnologias já existentes (Moraes, 1996).

Um progresso importante na queima de carvões foi o desenvolvimento da combustão em leito fluidizado (FBC – Fluidized bed combustors), quer circulante, de borbulhamento, pressurizado ou à pressão atmosférica (Anthony e Granatstein, 2001). Nestes processos, a combustão é conduzida em temperaturas mais baixas do que nos demais equipamentos, minimizando a emissão de óxidos de nitrogênio (Crnkovic *et al.*, 2004). Leitos fluidizados têm a capacidade de queimar entre outros materiais, vários tipos de carvões de diferentes *rank*, incluindo rejeitos de mineração ou beneficiamento, resíduos da indústria e da agricultura, gerando cinzas que encontram aplicação como subproduto em diversas áreas, entre elas na construção civil, na produção de cimento pozolânico, estabilização de solos, e na síntese de zeólitas (Bragança, 1996; Santana, 2002).

Neste contexto, a imposição crescente da redução das emissões de SO<sub>x</sub> no mundo todo induz ao aumento do emprego de um dos insumos mais baratos para a captura do enxofre: sorventes baseados em CaO (calcários e dolomitas) (Santana, 2002; Manovic *et al.*, 2009). Segundo Moraes (1996), dos métodos considerados para a remoção de óxidos de enxofre nos gases emitidos na combustão, o processo de injeção de calcários e dolomitas é um dos mais simples, devido à sua ampla disponibilidade e baixo custo de extração (Collar, 2001; Moraes, 1996). Nesta reação, o sorvente é injetado na caldeira de combustão onde reage com o SO<sub>2</sub> gerando sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>), um produto sólido que é recuperado nas cinzas. Estas cinzas sulfatadas apresentam propriedades físicas e químicas interessantes, indicando seu grande potencial de aproveitamento (Moraes, 1996).

Os calcários são calcinados quase imediatamente quando eles são alimentados no reator, uma vez que a temperatura no ponto de injeção é maior do que a temperatura de calcinação (Carello e Vilela, 1993). As características físicas e químicas do calcário, bem como sua microestrutura, são fatores importantes e que devem ser considerados na sua aplicação como dessulfurante (Laursen *et al.*, 2000; Santana, 2002), mas ainda assim a possibilidade de reter SO<sub>x</sub> em reator de leito fluidizado através da adição de calcário, segundo Bragança (1996), é uma solução extremamente atrativa, tanto do ponto de vista técnico como econômico. Para Manovic *et al.* (2009), a vantagem da abordagem está na retenção de SO<sub>2</sub> *in situ* no combustor, o que elimina a necessidade de construção de equipamentos adicionais para dessulfuração de gás de combustão. Todos estes fatores têm motivado pesquisas em torno da dessulfuração com diferentes focos, mas com o mesmo objetivo: otimizar a captura

de dióxido de enxofre em leito fluidizado, minimizar custos e manter a qualidade operacional (Moraes, 1996).

Uma das principais limitações da tecnologia FBC é a utilização relativamente baixa do sorvente (Anthony e Granatstein, 2001). Laursen *et al.* (2000) sugere que a quebra da camada de  $\text{CaSO}_4$  dos grãos individuais na partícula de calcário é a chave para obter altas eficiências de utilização do cálcio. Assim, uma “quebra” das partículas sulfatadas, com parte sendo realimentada em combustores de leito fluidizado seria um interessante método a ser estudado na busca do total aproveitamento do sorvente.

Algumas vantagens da tecnologia de leito fluidizado, quando comparado com combustores de leito fixo e combustão pulverizada, são resumidas por Bragança (1996) como: alta taxa de produção de calor; transferência de calor mais eficiente, o que representa menor superfície de caldeira requerida; temperatura abaixo dos  $950^\circ\text{C}$ , reduzindo a corrosão e as incrustações; baixa emissão de óxido de nitrogênio; não sinterização das cinzas e a possibilidade de retenção dos óxidos de enxofre pela adição direta de calcário. Segundo o mesmo autor, as condições turbulentas do leito possibilitam um maior contato entre gás e sólido, beneficiando a sulfatação. Além disso, as condições de operação de um FBC são caracterizadas pela baixa concentração de  $\text{CO}_2$  no gás de combustão, de até 16% (de Diego *et al.*, 2012).

De acordo com Hayashi (1996), existem três formas significativas de reduzir a emissão de poluentes à atmosfera em processos de combustão: a limpeza do próprio combustível antes da queima, a limpeza dos produtos da combustão, ou a modificação do processo de combustão. A combustão em Reator de Leito Fluidizado tem sido empregada com eficiência na remoção de  $\text{SO}_x$  através da injeção de sólidos alcalinos, e apresenta-se, portanto, como uma tecnologia limpa quando comparada com outros processos geradores de energia (Hayashi, 1996).

#### 3.1.4 Oxicombustão

Nos últimos anos, pesquisadores ao redor do mundo têm explorado o emprego da tecnologia de oxicombustão na queima de carvão em leito fluidizado para remoção de  $\text{CO}_2$ , e acredita-se que tal combustor será um importante candidato para plantas de usinas a carvão

(Garcia-Labiano *et al.*, 2011). Esta tecnologia utiliza oxigênio com pureza de aproximadamente 95% misturado com gases recirculados da combustão, ao invés do ar utilizado em combustores convencionais ( $O_2/N_2/CO_2$ ) e assim, o fluxo do gás de combustão é rico em  $CO_2$  (entre 60 e 90%) (Buhre *et al.*, 2005; Dalla Zen *et al.*, 2011; de Diego *et al.*, 2012). Em caldeiras convencionais de combustão a carvão, o nitrogênio do ar (~ 79% em volume) dilui a concentração  $CO_2$  dos gases de combustão (Buhre *et al.*, 2005). No caso da oxi-combustão, o  $CO_2$  quando reciclado é usado para controlar a temperatura da chama e perfazer o volume do  $N_2$  que faltava garantindo que há gás suficiente para levar o calor através da caldeira (Buhre *et al.*, 2005).

De acordo com Buhre *et al.* (2005), na dessulfuração por oxi-combustão em leito fluidizado, pode-se esperar que o comportamento de determinados minerais (carbonatos em particular) serão afetados pela mudança no ambiente. Com esta tecnologia é possível a recuperação fácil de  $CO_2$ , emissões extremamente baixas de  $NO_x$ , e alta eficiência de sulfatação, simultaneamente (Liu *et al.*, 2000; Duan *et al.*, 2011).

## 3.2 ORIGEM, COMPOSIÇÃO E CALCINAÇÃO DO CALCÁRIO

### 3.2.1 Origem do calcário

Os calcários são rochas sedimentares carbonáticas, que se formaram em diversas eras geológicas, podendo ser sedimentos recentes ou podendo ter sofrido transformações diagenéticas ou metamórficas (Bragança, 1996; Santana, 2002). Além disso, é uma das mais importantes e abundantes rochas sedimentárias de emprego comercial existentes na crosta terrestre (Hayashi, 1996).

O processo de sedimentação das camadas calcárias resulta de processos químicos e/ou bioquímicos e tem origem na acumulação de organismos inferiores principalmente em ambientes marinhos e na precipitação de carbonato de cálcio e magnésio dissolvido nas águas dos rios, lagos, mares e fontes de água mineralizada (Hayashi, 1996; Santana, 2002; Crnkovic *et al.*, 2004). Existem vários fatores que influenciam na precipitação de carbonatos tais como

a temperatura, luminosidade, pH, pressão, presença de agentes precipitadores, agentes bacterianos entre outros (Santana, 2002).

No Brasil, as maiores reservas de calcário encontram-se na região sudeste e sul e apesar de não figurar entre os principais produtores de calcário do Brasil, o Rio Grande do Sul possui reservas consideráveis deste minério (Moraes, 1996; Hayashi, 1996). As rochas calcárias exploradas no Rio Grande do Sul são metamórficas, e utilizadas principalmente como corretivo de solos e como matéria-prima para a fabricação de cimento e na construção civil (Bragança, 1996; Moraes, 1996). Bragança (1996) salientou a importância de se abrir um novo mercado de consumo para o calcário explorado no RS, devido à sua abundância, e possibilidade de utilização na dessulfuração.

### 3.2.2 Composição do calcário

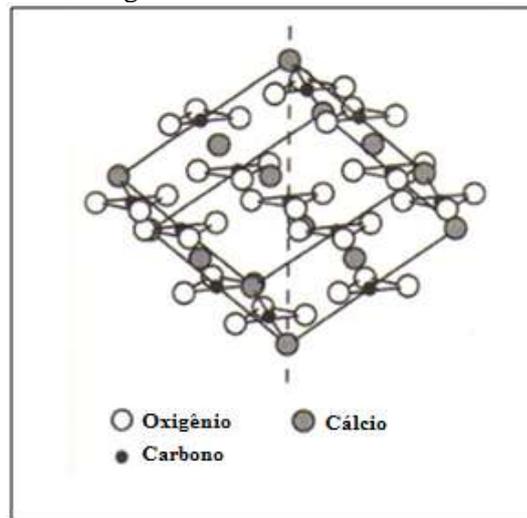
Segundo Santana (2002), o termo calcário é utilizado para designar qualquer rocha que contenha mais de 50% de carbonato de cálcio ou de cálcio e magnésio na sua composição, e estes podem ser classificados de acordo com o teor de MgO na rocha conforme a Tabela 1. Esta classificação foi inicialmente proposta por Pettijohn (1957), e ainda é utilizada atualmente.

Tabela 1- Classificação do calcário conforme o teor de magnésio

Classificação	Teor de MgO (%)
Calcário Calcítico	0 -1,1
Calcário Magnesiano	1,1 – 2,1
Calcário Dolomítico	2,1 – 10,8
Dolomito calcítico	10,8 – 19,5
Dolomito	19,5 – 21,7

Os principais constituintes mineralógicos do calcário são a Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), ambas com estrutura romboédrica; e a Aragonita ( $\text{CaCO}_3$  de estrutura ortorrômbica) (Hayashi, 1996). A aragonita é meta-estável na presença de água e com o tempo recristaliza como calcita, sua polimorfa, principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza (Anthony e Granatstein, 2001; Santana, 2002; Luz e Lins, 2005). A Figura 1 mostra a estrutura da calcita.

Figura 1- Estrutura da calcita.



Fonte: Barba *et al.* (2002).

As impurezas presentes nas rochas calcárias variam muito em tipo e quantidade, e acompanham o processo de deposição do  $\text{CaCO}_3$  ou ocorreram em estágios posteriores à deposição (Luz e Lins, 2005). Em menor proporção encontram-se também outros carbonatos como a Siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), a Anquerita ( $\text{Ca}_2\text{FeMg}(\text{CO}_3)_4$ ) e a Magnesita ( $\text{MgCO}_3$  de estrutura romboédrica) (Hayashi, 1996; Santana, 2002). Os compostos de ferro estão em geral na forma de Limonita (Hidróxido Férrico) e Pirita, podendo-se encontrar Hematita, marcasita e outras formas de ferro (Luz e Lins, 2005). Acredita-se que os calcários Magnesianos ou Dolomíticos foram formados pela substituição, no próprio calcário calcítico, do cálcio pelo magnésio oriundo de águas com elevado teor de sais de magnésio (Luz e Lins, 2005). Impurezas de silício também podem ocorrer no calcário na forma de óxidos (Bragança, 1996). A sílica, que ocorre como areia, fragmentos de quartzo e, em estado combinado, como feldspato, mica, talco e serpentinita, produz efeitos nocivos ao calcário principalmente para aplicações em metalurgia (Luz e Lins, 2005). Os compostos de sódio e potássio são raramente encontrados nos calcários, e quando presentes em pequenas proporções podem ser eliminados durante a calcinação (Luz e Lins, 2005).

### 3.2.3 Caracterização físico-química do calcário

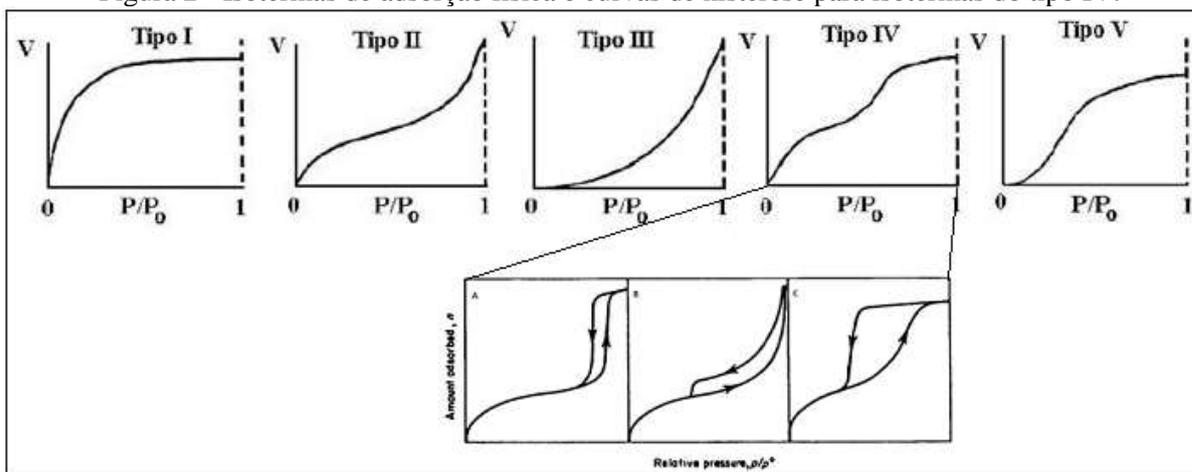
A composição de um calcário denota a porção de constituintes diferentes química ou fisicamente, enquanto que a sua estrutura denota a distribuição espacial, orientação, e associação dos seus constituintes (Reed, 1995).

A similaridade entre as propriedades físicas dos minerais carbonatados resulta numa dificuldade na sua identificação, ou melhor, na distinção entre eles (Luz e Lins, 2005). Assim, na classificação mineralógica das rochas calcárias, deve ser considerada a variação nas proporções de calcita, dolomita, bem como dos componentes não carbonatados, ou as impurezas.

Com o objetivo de caracterizar os sorventes calcários, são utilizadas análises químicas como Fluorescência de Raios-X, e mineralógicas como a Difração de Raios-X, as quais são muito úteis na descrição dos minerais e/ou rochas, especialmente quando combinado com os parâmetros de textura dos mesmos (Luz e Lins, 2005). Análises de parâmetros físicos como tamanho de partícula, área específica e distribuição de tamanho de poros compreendem a textura do calcário e juntamente com técnicas de microscopia (óptica e eletrônica) são utilizadas na análise da microestrutura dos calcários.

Um parâmetro característico de um material poroso é a sua área específica B.E.T, que representa a superfície de uma monocamada de adsorbato (nitrogênio) na temperatura de ebulição à  $P^{\circ}=1\text{atm}$  (77,3 K) (Gregg e Sing, 1982). As isotermas de adsorção contêm as características de adsorção do material, sendo a base da classificação para os diferentes tamanhos de poros (Gregg e Sing, 1982). O perfil das isotermas de adsorção e a histerese fornecem informações sobre a textura do sólido. A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido, e ocorre em diferentes valores de pressão relativa, tendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros (Gregg e Sing, 1982). A maioria das isotermas de adsorção física encontradas na literatura são convenientemente agrupadas em cinco classes, originalmente propostas por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDTT), mostradas na Figura 2 (Keller e Staudt, 2005).

Figura 2 - Isotermas de adsorção física e curvas de histerese para isotermas do tipo IV.



Fonte: Keller e Staudt (2005); Gregg e Sing (1982). Modificado.

Os calcários estudados neste trabalho apresentam isotermas do tipo IV, que descrevem o comportamento de adsorção de materiais mesoporosos; e curva de histerese do tipo B, que representa poros em formato de cunha, cones e/ou placas paralelas (Gregg e Sing, 1982; Keller e Staudt, 2005). A partir das isotermas do Tipo IV é possível estimar a área específica e a distribuição de tamanho de poros das partículas (Gregg e Sing, 1982).

Os poros individuais em uma partícula podem variar muito em forma e tamanho, por isso uma característica comumente utilizada para caracterizá-los é sua largura, isto é, o diâmetro de um poro cilíndrico ou a distância entre os lados de um poro em forma de fenda (Gregg e Sing, 1982). A classificação dos poros de acordo com a sua largura é apresentada em três grupos: macroporos ( $>0,05 \mu\text{m}$ ), mesoporos ( $0,002 - 0,05 \mu\text{m}$ ) e microporos ( $<0,002 \mu\text{m}$ ), classificação oficialmente adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e descrita por Hayashi (1996) e Gregg e Sing (1982). Laursen *et al.* (2000) consideram a porosidade total das partículas de calcário como sendo a soma de quatro tipos de vazios: Microporos (vazios irregulares e interconectados entre grãos individuais, de  $<0,01 \mu\text{m}$  até  $3 \mu\text{m}$ ); Macroporos (vazios irregulares interconectados separando grupos de grãos, com diâmetros  $>0,5 \mu\text{m}$ ); Micro-fraturas (pequenas fraturas com aberturas  $<0,3 \mu\text{m}$  e comprimento de  $5 - 10 \mu\text{m}$ ); e Macro-fraturas (fraturas grandes que se estendem através de grande parte das partículas, com comprimento de  $10 - 100 \mu\text{m}$ ).

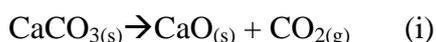
A microestrutura de partículas calcárias pode ser caracterizada por cinco fatores: tamanho do grão, forma e distribuição dos grãos, quantidade de fases, orientação dos grãos e porosidade (fase de composição nula) (Van Vlack, 1973). Reed (1995) define partícula como

uma unidade sólida e discreta de material que pode ser simples ou multifase em composição. Neste sentido, um grão pode ser considerado como sendo um cristal individual interno ao material, mas às vezes um grão é considerado como sendo uma partícula separável, podendo ou não ser um monocristal (Van Vlack, 1973). A microscopia eletrônica de varredura, por ter melhor resolução do que a microscopia óptica é largamente utilizada em análises de microestrutura de diversos materiais (Reed, 1995).

Segundo Moraes (1996), ainda que os mármorem apresentem cor, textura e cristalinidade bastante diferentes, eles são considerados uma forma de calcário, uma vez que são compostos principalmente por cristais de calcita e dolomita, e possuem a mesma composição química dos calcários.

#### 3.2.4 Reação de calcinação

A importância da reação de decomposição térmica do calcário (calcinação) na recuperação de gases de combustão é verificada pelo número de estudos ao longo dos anos buscando elucidar o tema. Neste processo, um calcário originalmente compacto e denso é transformado em um material poroso e mais reativo pela liberação do CO<sub>2</sub> de sua estrutura interna, resultando em um aumento da área específica (Hayashi, 1996; Crnkovic *et al.*, 2004). O calcário se decompõe para formar CaO e CO<sub>2</sub> segundo a reação (i):



Esta reação ocorre em temperaturas de combustão entre 800 e 900°C, e acima de 1000°C a sinterização começa a tomar lugar (Zhong e Bjerle, 1993; Moraes, 1996). O tempo de decomposição completa diminui com o aumento da temperatura, e aumenta com a concentração de CO<sub>2</sub> (Chen *et al.*, 2007).

Existe um limite inferior (entre 540 e 640°C) e um limite superior (entre 740 e 860°C) para a temperatura de calcinação, que é função do tipo de calcário empregado, mas a temperatura final média está em torno de 850°C (Hayashi, 1996; Moraes, 1996). As perdas de massa variam de acordo com o calcário empregado, mais especificamente de acordo com seu conteúdo de CaCO<sub>3</sub> (Ar e Dogu, 2001). O total aproveitamento do sorvente é limitado pela

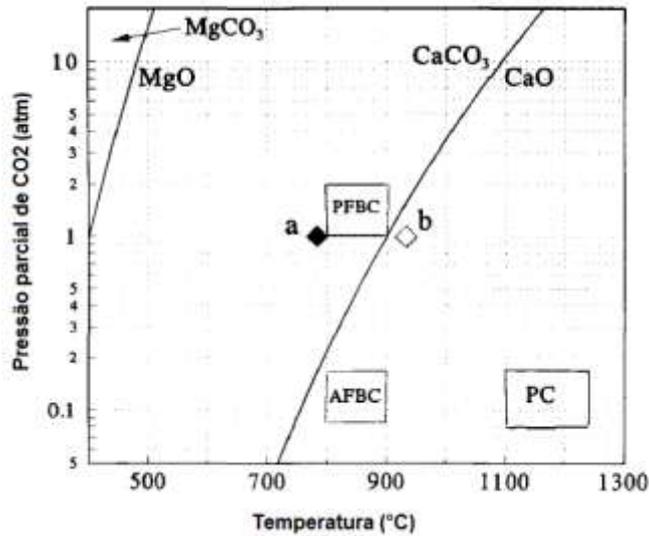
incompleta calcinação dos grãos do calcário, e o conteúdo de CaO disponível aumenta com o tempo de calcinação, alcançando em torno de 80% de calcinação com 1 e 2h de reação (Soltan *et al.*).

A dolomita é um duplo carbonato de cálcio e magnésio, que pode ser completamente decomposta em atmosfera oxidante segundo a reação (ii), ou parcialmente decomposta em atmosfera redutora como na reação (iii):



O decomposição da Magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) ocorre em torno de  $400^\circ\text{C}$ , enquanto a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  ocorre em temperaturas maiores. Fuertes *et al.* (1995) verificaram dois picos de decomposição para uma dolomita em atmosfera de  $\text{CO}_2$  em TG, com máximo em  $783^\circ\text{C}$  e em  $933^\circ\text{C}$ . Para os autores, o primeiro pico corresponde à dissociação dos dois carbonatos na dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), seguido da decomposição do  $\text{MgCO}_3$  devido às altas temperaturas ( $>400^\circ\text{C}$ ), já que o mesmo encontra-se metaestável nesta condição. O segundo pico é referente à decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Segundo os mesmos autores, ao utilizar dolomitas (alto conteúdo de Mg) ou calcários, a calcinação das mesmas irá depender da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  utilizada e da temperatura empregada, resultando em sorventes total ou parcialmente calcinados. O equilíbrio termodinâmico de decomposição do carbonato de cálcio e magnésio é descrito na Figura 3.

Figura 3- Pressão de equilíbrio de CO<sub>2</sub> na decomposição do carbonato de cálcio e de magnésio



Fonte: Fuertes *et al.* (1995).

Para dolomitas injetadas em caldeiras de combustão atmosférica, o ambos MgCO<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub> decompõem-se tornando a partícula totalmente calcinada (representado por AFBC na Figura 3). Porém, em condições pressurizadas (representado por PFBC na Figura 3), a calcinação do CaCO<sub>3</sub> é inibida e apenas o MgCO<sub>3</sub> calcina (Fuertes *et al.*, 1995).

### 3.2.5 Mecanismo de reação

A incerteza em prever o comportamento de um calcário em particular em um processo de calcinação é devido à complexidade do referido processo. Considera-se que na decomposição de pequenas partículas de CaCO<sub>3</sub>, ocorra uma reação instantânea na superfície que inicia-se nos contornos de grão dos cristais e avança em direção ao centro do material (Zhong e Bjerle, 1993; Collar, 2001).

Nesta reação gás-sólido, a cinética se ajusta ao modelo de partícula densa com formação de filme poroso (Figura 4), sendo o sistema composto pelo sólido não reagido (parte que ainda não sofreu reação química - reagente em potencial); pelo sólido reagido (constitui um empecilho à passagem de reagentes e produtos); pela camada limite (camada gasosa de composição heterogênea, onde o transporte de matéria dentro desta camada só se realiza por

difusão); e pela frente de reação (superfície onde se desenvolve a reação química) (Lúcio, 1981).

Figura 4 - Cinética da reação gás-sólido, modelo de partícula densa com formação de filme poroso.



Fonte: Lucio (1981), modificado.

Um processo complexo ocorre na interface de reação entre  $\text{CaO-CaCO}_3$ , e inclui a quebra do retículo romboédrico do  $\text{CaCO}_3$ , seguido pela dessorção de  $\text{CO}_2$ , e nucleação e crescimento do  $\text{CaO}$  cúbico (Zhong e Bjerle, 1993; Chen *et al.*, 2007).

Na calcinação dos carbonatos o tempo de decomposição é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula e a taxa de conversão é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Desta forma, o tempo requerido para alcançar a mesma conversão na reação de calcinação é mais longo para partículas de diâmetro maior do que para pequenas partículas, devido ao efeito difusional das partículas maiores (Zhong e Bjerle, 1993; Ar e Dogu, 2001).

O peso da amostra durante calcinação em TG parece não ter significativo efeito na taxa de reação de calcinação entre 40 a 65 mg de amostra, devido às baixas resistências à transferência de calor e de massa neste intervalo (Ar e Dogu, 2001).

Numa matriz sólida de grãos grandes o  $\text{CO}_2$  gerado é transportado para a superfície das partículas através da camada porosa de óxido que contorna o núcleo não reagido dos grãos, enquanto que nas partículas obtidas de sólidos de grãos pequenos o  $\text{CO}_2$  pode escapar também através do espaço intercrystalino (Collar, 2001). Para qualquer um destes casos, os poros são formados pela contração da fase sólida durante a decomposição do sorvente (Collar, 2001).

### 3.2.6 Mudanças que ocorrem no calcário durante a calcinação

Durante a calcinação do calcário, ocorrem algumas variações nas suas propriedades estruturais, e estas mudanças dependem do tipo de calcário utilizado e da temperatura de calcinação empregada (Soltan *et al.*). As variações estruturais, de acordo com Hayashi (1996), ocorrem em uma faixa de temperatura própria para cada tipo de calcário.

Como resultado da decomposição térmica, ocorre um rearranjo estrutural no sorvente, decorrente da nucleação e crescimento dos grãos de CaO e da contração e expansão dos grãos e/ou da partícula; refletindo-se em mudanças nas propriedades físicas dos calcinados em relação aos seus precursores (Collar, 2001). A estrutura e a morfologia do calcinado sofrem modificações com a exposição ao calor, tão mais profundas quanto maior for a temperatura e a duração do processo de calcinação (Zhong e Bjerle, 1993). Desta forma, as condições de calcinação afetam fortemente a textura do calcário, modificando o volume e o raio médio dos poros, e como consequência a sua área específica (Zhong e Bjerle, 1993; Ar e Dogu, 2001; Collar, 2001).

A área específica e a porosidade são fortemente afetadas pela temperatura e pelo tempo de calcinação (Hayashi, 1996). Com o aumento do tempo de reação, o conteúdo de CaO livre não é a única variável que afeta a reatividade: a microestrutura original do calcário antes da calcinação exerce grande influência, pela formação de diferentes microestruturas com poros e fraturas após a calcinação, expondo a área específica da partícula (Soltan *et al.*).

A área específica e o raio do poro são afetados pelas mudanças nas condições de calcinação em um calcário, porém para uma dolomita não foram verificadas mudanças significativas nas propriedades texturais com as condições de calcinação (Rubiera *et al.*, 1991). A taxa de calcinação aumenta com a temperatura, e com a diminuição da granulometria das partículas (maior área específica) (Zhong e Bjerle, 1993). O volume específico do poro e a área específica da partícula calcinada em ar diminuem com a temperatura. Em condições de oxidação ( $O_2/CO_2$ ), a área específica e o volume específico do poro aumentam até 1000°C, e depois diminuem, e os valores são menores que quando comparada com a calcinação em ar (Chen *et al.*, 2007).

Crnkovic *et al.* (2004) verificaram ao MEV que o calcário calcítico possui uma estrutura compacta ao passo que o dolomítico apresenta uma estrutura lamelar, e que estes

fatores microestruturais, juntamente com outros fatores físicos respondem de maneira distinta às condições de calcinação.

Com o aumento da temperatura durante a calcinação podem ocorrer pelo menos dois eventos, de acordo com Santana (2002): a sinterização e a decrepitação das partículas. Na sinterização, a elevação da temperatura pode provocar o amolecimento e aglomeração de algumas partículas contribuindo para o incremento da fração de grossos; já na decrepitação, a liberação dos gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc..) no interior da partícula, provoca o aumento da pressão interna, e como consequência ocorre a fragmentação dos grãos e enriquecimento das populações mais finas (Santana, 2002). Como a decrepitação está relacionada com a pressão provocada pela liberação dos gases dentro do retículo, quando o calcário é mais compacto a força que este efeito exerce nas paredes é maior, a ponto de promover a ruptura da partícula (Crnkovic *et al.*, 2004).

Em TG, a decrepitação e a decomposição térmica ocorrem em temperaturas distintas: 380 – 550°C para o primeiro e acima de 650°C para o segundo (Crnkovic *et al.*, 2004). Na decrepitação ocorre uma perda brusca de massa antes do processo de calcinação em TG, entre 380 – 465°C para atmosfera de ar sintético e entre 420°C e 530°C para atmosfera de nitrogênio, para um calcário calcítico (Ávila *et al.*, 2006).

Santana (2002) verificou um comportamento distinto de sinterização e decrepitação para um calcário dolomítico e um calcítico durante a calcinação a 850°C e 1050°C. Para o primeiro, a 850°C os dois eventos ocorreram, mas a decrepitação foi mais expressiva; e a 1050°C a sinterização predominou sobre a decrepitação. Já para o calcário calcítico, a sinterização foi mais acentuada do que a decrepitação nas duas temperaturas, mas a 1050°C a decrepitação foi mais significativa que a 850°C.

A sinterização do CaO é um processo irreversível, que visa a redução da energia da superfície da partícula calcinada. Partículas pulverizadas com grande área específica têm grande energia na superfície. Por este motivo a taxa de sinterização do CaO calcinado em ar é mais rápida do que em atmosfera de  $\text{O}_2/\text{CO}_2$ , já que a área específica do primeiro é muito maior (Chen *et al.*, 2007). O aumento na temperatura e na concentração de  $\text{CO}_2$  durante a calcinação diminui a área específica e aumenta o tamanho de poro (Rubiera *et al.*, 1991). Por isso, a sinterização é muito mitigada durante a sulfatação direta do calcário em oxícombustão, comparado com a combustão convencional do carvão em ar (Liu *et al.*, 2000).

Durante a decomposição térmica do calcário, além de outros fatores, ocorre a perda dos componentes voláteis, o que leva ao desenvolvimento de um sistema de poros no adsorvente que tende a aumentar a área específica do mesmo à medida que os gases são liberados do seu interior no decorrer da reação (Gregg e Sing, 1982; Hayashi, 1996; Collar, 2001;).

A área específica do calcário aumenta com a temperatura e com o tempo de reação até atingir um valor máximo, onde cessa o processo de nucleação dos óxidos. A partir deste valor, os grãos que formam o sólido aglomeram-se formando então grãos maiores, e consequentemente há uma redução de área específica (Hayashi, 1996). O raio de poro não variou com o tempo de reação para uma dolomita, porém para um calcário houve um aumento de raio de poro, especialmente na primeira hora de reação (Rubiera *et al.*, 1991). A calcinação em oxidação a 1000°C gera calcinados com diâmetro do poro e tamanho do grão maior do que do calcinados em ar. O aumento do tamanho do grão promove uma diminuição de área específica para calcinados em oxidação (Chen *et al.*, 2007).

Santana (2002) verificou uma redução contínua da área específica com o aumento da temperatura para um calcário dolomítico, sendo que para um calcário calcítico houve um grande desenvolvimento da área específica a 850°C (decrepitação acentuada e desenvolvimento de poros) e um decréscimo de mesma magnitude a 1050°C (a sinterização passa a ser mais significativa).

O termo superfície interna, segundo Gregg e Sing (1982), refere-se àquelas cavidades que tem uma abertura para o interior dos grãos, não incluindo as paredes dos poros fechados. Contudo, um aumento na temperatura de calcinação pode provocar uma redução na área específica, pela formação de poros maiores decorrentes do processo de sinterização, e algumas impurezas também podem contribuir para a sua redução (Collar, 2001). De acordo com Collar (2001), a porosidade total permanece quase inalterada até 950°C e acima desta temperatura há uma diminuição da porosidade do adsorvente.

Como resultado da calcinação, a porosidade do calcário aumenta em até 54%, reduzindo o volume molar do mesmo em cerca de 45% do volume normal do adsorvente (o volume molar do  $\text{CaCO}_3$  é 36,9  $\text{cm}^3/\text{mol}$  enquanto o volume molar do  $\text{CaO}$  é 16,9  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) (Zhong e Bjerle, 1993; Hayashi, 1996). Os calcinados resultantes podem ser considerados tanto como um agrupamento de grãos de  $\text{CaO}$  contornados por espaços intergranulares, ou como um sólido contínuo que é ao acaso penetrado por poros (Collar, 2001).

A distribuição do tamanho de poros do sorvente tem efeito na difusão do gás de reação, o que determina a utilização do mesmo e posteriormente, a taxa de sulfatação (Han *et al.*, 2005). Chen *et al.* (2007) verificaram o crescimento do tamanho do grão de CaO, resultando em uma redução de volume específico de poros e de área específica em calcinados em ar, com o aumento da temperatura (950-1100°C). Analisando a superfície e a fratura em partículas calcinadas, Hayashi (1996) verificou que a estrutura porosa desenvolve-se melhor na superfície, tornando-se mais coesa a medida que se penetra na partícula calcinada. De acordo com Collar (2001), um processo de calcinação mais lento gera poros maiores na partícula calcinada.

A diferença de estrutura porosa na partícula sólida é explicada pela mudança na estrutura cristalina do material durante a reação (Lúcio, 1981). Para Collar (2001) as dolomitas possuem alta reatividade devido ao pequeno tamanho de grão do componente CaO, o qual cristaliza independentemente do MgO durante a calcinação. Assim, a reatividade química de diferentes calcários mostra uma larga variação devido à diferença de estrutura cristalina, e à natureza das impurezas presentes no precursor, entre elas Sílica, Ferro, Magnésio, Manganês e compostos de metais alcalinos (Sódio e Potássio) (Ar e Dogu, 2001; Han *et al.*, 2005). A baixa temperatura de fusão característica dos sais de metais alcalinos acelera a sinterização do sorvente a altas temperaturas, e então mudam a microestrutura e a distribuição de tamanho de poro (Han *et al.*, 2005). Para o calcário calcítico, necessita-se de temperaturas maiores para a calcinação, enquanto para o dolomítico estas temperaturas podem causar a sinterização (Hayashi, 1996).

### 3.2.7 Efeito da atmosfera na calcinação

A dissociação do calcário é normalmente determinada pela pressão parcial de CO<sub>2</sub> no sistema e, portanto, o calcário se decompõe para formar CaO e CO<sub>2</sub> quando a pressão parcial de CO<sub>2</sub> no sistema é menor do que a pressão de equilíbrio sobre o calcário à mesma temperatura (Hua *et al.*, 2006). De acordo com Bragança (1996), a pressão parcial de CO<sub>2</sub> para a reação de calcinação é função da temperatura do leito. Dependendo da temperatura do leito e da concentração de CO<sub>2</sub>, os sorventes calcários reagirão sob condições calcinantes ou não-calcinantes (Garcia-Labiano *et al.*, 2011).

A calcinação do carbonato de cálcio é limitada pela difusão de  $\text{CO}_2$  em temperaturas abaixo de aproximadamente  $900^\circ\text{C}$  e pela transmissão de calor em temperaturas superiores (Lúcio, 1981). Assim, a resistência à transferência de calor, bem como a resistência à difusão de  $\text{CO}_2$  nos poros pode ter significativo efeito na taxa de calcinação (Ar e Dogu, 2001).

De acordo com Collar (2001), a presença de  $\text{CO}_2$  aumenta o tempo de calcinação e a concentração do mesmo dentro da partícula. Estes fatores, segundo a mesma autora, provocam um decréscimo na área específica da partícula, quando comparado ao  $\text{CaO}$  formado em ambiente de nitrogênio.

Na queima em oxidcombustão a temperatura de decomposição de carbonatos é aumentada devido às altas pressões parciais de dióxido de carbono utilizadas nesse processo (Buhre *et al.*, 2005). O principal efeito da concentração  $\text{CO}_2$  na cinética da reação é causar um atraso na temperatura de início da decomposição do  $\text{CaCO}_3$  para temperaturas maiores, em torno de  $900^\circ\text{C}$ , e no tempo de calcinação (Collar, 2001, Garcia-Labiano *et al.*, 2011). Chen *et al.* (2007) verificaram que na calcinação em TG em atmosfera de  $\text{O}_2/\text{CO}_2$ , o tempo de decomposição completa do calcário diminuiu com o aumento da temperatura, e aumentou com o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ .

A pressão total do sistema também afeta a taxa de calcinação, uma vez que a resistência à difusão do  $\text{CO}_2$  através da camada de  $\text{CaO}$  formada e do filme de gás na superfície da partícula aumenta com o aumento da pressão total do sistema, resultando na diminuição da taxa global de calcinação (Zhong e Bjerle, 1993).

O efeito da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na porcentagem de conversão do calcário a  $900^\circ\text{C}$  foi estudado por Zhong e Bjerle (1993), mostrando que a decomposição do calcário claramente diminuiu com o aumento da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  e com o aumento da pressão total, e assim a taxa global de calcinação diminuiu. Rubiera *et al.* (1991) verificaram que para uma dolomita, o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  não alterou o volume de poros e a área específica. Porém, para um calcário, o aumento na concentração de  $\text{CO}_2$  e na temperatura de calcinação aumentou o raio do poro, diminuindo drasticamente a área específica.

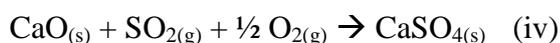
### 3.3 DESSULFURAÇÃO DO GÁS DE COMBUSTÃO DO CARVÃO VIA ADIÇÃO DE CALCÁRIO

#### 3.3.1 Sulfatação do calcário

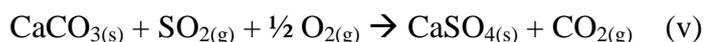
A sulfatação do calcário é uma importante reação gás-sólido, de primeira ordem, utilizada no controle das emissões de SO<sub>2</sub>. A formação de uma nova fase sólida durante a reação a altas temperaturas envolve a nucleação desta (a anidrita – CaSO<sub>4</sub>) com subsequente crescimento da mesma (Hu *et al.*, 2008).

O sulfato de cálcio é formado pela oxidação do enxofre liberado durante a queima do carvão (Bragança, 1996; Han *et al.*, 2005). O enxofre orgânico no carvão evolui primeiramente como H<sub>2</sub>S no processo de pirólise, e então reage com o O<sub>2</sub> para formar SO<sub>2</sub> na fase gasosa. O aumento da concentração de O<sub>2</sub> na atmosfera de queima causa um aumento nas emissões de SO<sub>2</sub>, por acelerar a oxidação do H<sub>2</sub>S facilitando a formação de SO<sub>2</sub> (Duan *et al.*, 2011). Além da conversão do enxofre orgânico (H<sub>2</sub>S), o enxofre pirítico (FeS<sub>2</sub>) também é oxidado, mantendo uma parte nas cinzas e liberando SO<sub>2</sub> (Makarytchev *et al.*, 1994).

Como o calcário é injetado no reator em temperaturas de queima acima da temperatura de calcinação do CaCO<sub>3</sub>, este imediatamente se decompõe a CaO conforme a reação (i) (Bragança, 1996). Neste processo, o CaO formado na calcinação do calcário em condições oxidantes reage com o SO<sub>2</sub> formando um produto sólido – o sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>), segundo a reação (iv):



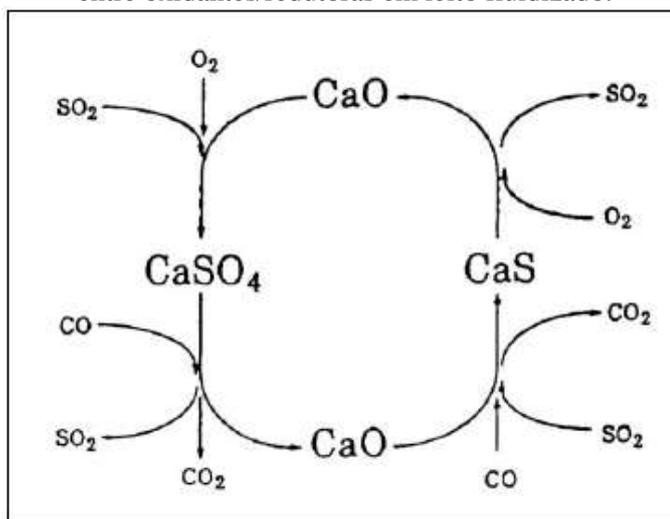
De acordo com Bragança (1996), a reação global de sulfatação do calcário é representada como na reação (v):



Na prática, reatores de leito fluidizado são tipicamente operados entre 800 – 950°C sob condições oxidantes, favorecendo o acontecimento das reações (i) e (iv), contudo sabe-se que nestes existem zonas com deficiência de oxigênio, ou condições redutoras localizadas

( $P_{O_2} < 10^{-11}$  bar), resultado da variação da concentração do gás no leito devido ao fenômeno do borbulhamento, podendo originar  $H_2S$  e  $CaS$  ao invés de  $SO_2$  e  $CaSO_4$ , respectivamente (Anthony e Granatstein, 2001; Santana, 2002; Cheng *et al.*, 2003). Porém, o  $H_2S$  é prontamente convertido a  $SO_2$  assim que entra em contato com a atmosfera oxidante, ou tão logo deixa o combustor e entra em contato com o ar; e o  $CaS$  é então oxidado a  $CaSO_4$  e  $CaO$  (Yrjas *et al.*, 1996; Cheng *et al.*, 2003; Scheffknecht *et al.*, 2011). Segundo Makarytchev *et al.* (1994), em leito fluidizado borbulhante, as partículas de calcário estão expostas à mudanças caóticas (flutuantes) nas condições de reação, de oxidante próximo à interface das bolhas para redutoras próximo às partículas de carvão queimando. A Figura 5 mostra as transformações que ocorrem quando os calcários são expostos a condições alternadas entre oxidantes/redutoras em leito fluidizado.

Figura 5- Transformações em fase sólida que ocorrem quando os calcários são expostos a condições alternadas entre oxidantes/redutoras em leito fluidizado.



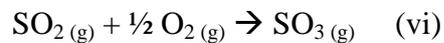
Fonte: Cheng *et al.*, 2003.

Os resultados encontrados por Makarytchev *et al.*, (1994) mostram que condições redutoras locais na zona densa do leito fluidizado podem melhorar a utilização do calcário e a performance da dessulfuração do combustor a altas temperaturas.

Na presença de  $O_2$  e acima de aproximadamente  $700^\circ C$  o  $CaSO_4$  é o produto principal da reação porém, devido às flutuações na atmosfera, além do  $CaS$  o sulfito de cálcio ( $CaSO_3$ ) também é esperado (Anthony e Granatstein, 2001). Torna-se difícil, então, prever as reações que ocorrem sob condições oxidantes ou redutoras no leito, mas diferentes rotas de reação são

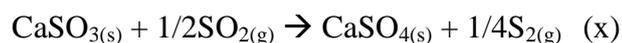
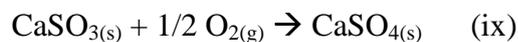
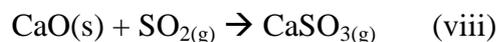
propostas buscando elucidar o processo de sulfatação do calcário (Carello e Vilela, 1993; Hayashi, 1996; Collar, 2001; Anthony e Granatstein, 2001; Hu *et al.*, 2006). As dificuldades encontradas para determinar as reações envolvidas na sulfatação do calcário são devido às variações nas condições locais durante a reação, como a temperatura do leito e a composição dos gases (Bragança, 1996).

A equação envolvida na sulfatação não é tão simples como aquela apresentada na reação (iv) em condições oxidantes, e para tanto outras rotas possíveis descrevem a geração de intermediários de reação, e entre eles estão o sulfito de cálcio (CaSO<sub>3</sub>) e o trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>). A formação de SO<sub>3</sub> e reação deste com o CaO é descrito pelas reações (vi) e (vii):



As reações (vi) e (vii) dominam a altas temperaturas (+ 850°C), onde o CaSO<sub>3</sub> tem instabilidade térmica. Contudo, não é a reação preferida, já que o SO<sub>3</sub> parece não ser um precursor necessário para a sulfatação em condições de leito fluidizado (Bragança, 1996; Anthony e Granatstein, 2001). Já para a oxidação a formação de SO<sub>3</sub> é em torno de 3 vezes maior do que para a combustão a ar (Scheffknecht *et al.*, 2011).

A reação de formação do sulfito ocorre conforme a reação (viii), e a posterior formação do produto (CaSO<sub>4</sub>) pode seguir diferentes rotas, de acordo com as condições no leito. O CaSO<sub>4</sub> pode ser formado pela oxidação direta do sulfito, segundo a reação (ix) e (x). As reações (viii) e (ix) são importantes a baixas temperaturas, onde o CaSO<sub>3</sub> é estável (Bragança, 1996):

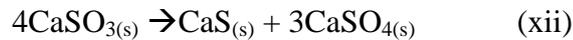


Para Carello e Vilela (1993) o sulfito gerado pela reação (viii) é o intermediário da reação, e a mesma se torna rápida acima de 400°C. Em baixas temperaturas (<577°C), o CaSO<sub>3</sub> formado pela reação do calcário com o SO<sub>2</sub> (reação viii) forma apenas uma camada fina na superfície do CaCO<sub>3</sub>, irregularmente dispersa. Esta é rompida pela liberação do CO<sub>2</sub>

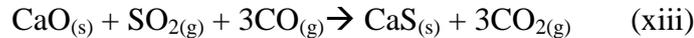
durante a calcinação, fraturando também a camada de CaSO<sub>4</sub> em ambiente oxidante, e esta reação ocorre em grande extensão entre 700 e 800°C (Bragança, 1996).



A formação do CaSO<sub>4</sub> tendo como intermediário o sulfito também ocorre em condições redutoras acima de 500°C, pela desproporcionação do CaSO<sub>3</sub>, segundo a reação (xii) (Carello e Vilela, 1993; Bragança, 1996).



O CaSO<sub>4</sub> é sempre o principal produto da sulfatação, mas algum CaS é normalmente encontrado em resíduos de leito fluidizado, porém geralmente muito menos de 1% (Anthony e Granatstein, 2001). O mecanismo de retenção de enxofre na presença de condições redutoras pode ser acentuado pela produção de sulfeto de cálcio (CaS), conforme as reações (xiii) e (xiv):



Até 900°C, segundo Carello e Vilela (1993), a sulfatação do CaO em condições redutoras procede segundo a equação (xv):



Entre 900°C e 1150°C o sulfeto e o CaO disponíveis no leito reagem com o SO<sub>2</sub> causando a deposição do enxofre em CaSO<sub>4</sub>, segundo as reações (xvi) e (xvii) (Carello e Vilela, 1993).

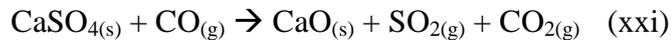


De acordo com Uemiya *et al.* (2001), o enxofre é completamente capturado durante a queima em atmosfera redutora ou oxidante pela adição de sorventes baseados em cálcio, e de acordo com Makarytchev *et al.* (1994), condições redutoras locais na zona densa do leito melhoram a utilização do calcário durante a dessulfuração.

O CaSO<sub>4</sub> ainda pode ser formado pela oxidação do CaS a sulfato segundo a reação (xviii), ou indiretamente pela formação de CaO e liberação de SO<sub>2</sub>, conforme a reação (xix) (Bragança, 1996):

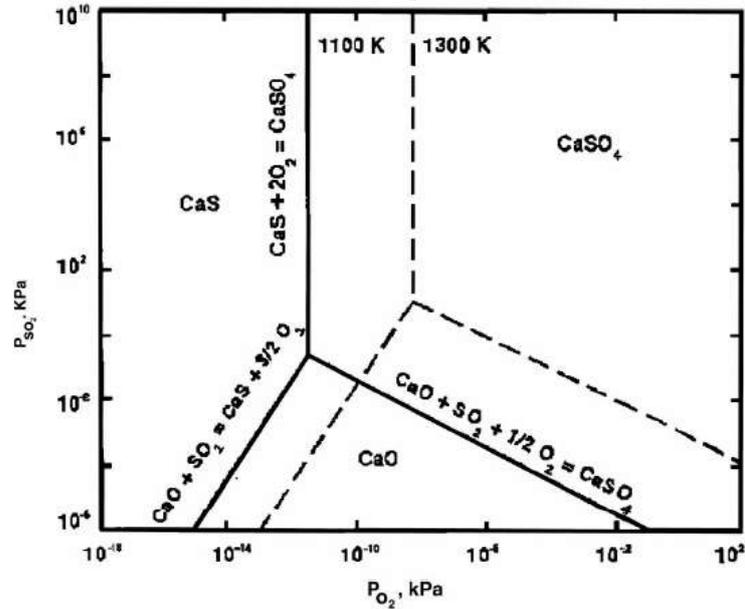


Acredita-se que acima de 900°C o CaS pode reagir com o CaSO<sub>4</sub> para liberar SO<sub>2</sub> em condições redutoras, ocorrendo o caminho inverso da reação (xii) (Anthony e Granatstein, 2001). Segundo Makarytchev *et al.* (1994), as reações envolvidas na decomposição do CaSO<sub>4</sub> a CaS são as seguintes:



Em condições totalmente oxidantes, o CaSO<sub>4</sub> é o principal produto de reação por ser termodinamicamente estável, porém sua estabilidade diminui com o aumento da temperatura, e portanto, sua estabilidade está condicionada às condições de operação, como a pressão de SO<sub>2</sub> e de O<sub>2</sub> no leito (Anthony e Granatstein, 2001). A Figura 6 mostra o diagrama de fase para a estabilidade do CaSO<sub>4</sub> em condições típicas de leito fluidizado.

Figura 6 - Diagrama de fase para a estabilidade do  $\text{CaSO}_4$  em condições típicas de leito fluidizado.



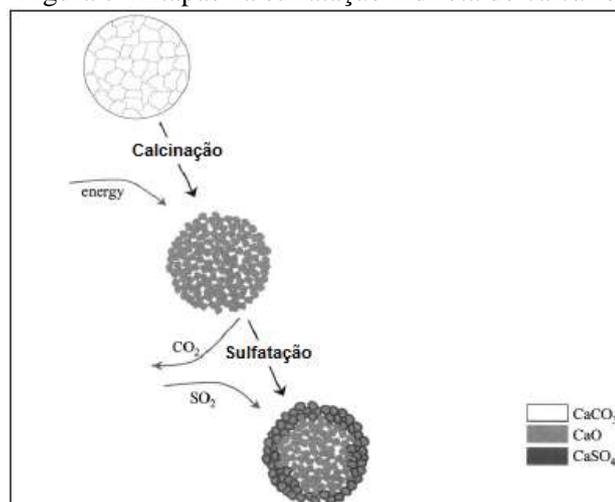
Fonte: Anthony e Granatstein, 2001.

Assim, na captura do enxofre, estão envolvidos complexos mecanismos, e a absorção final do mesmo por sorventes baseados em Ca não pode ser analisada considerando apenas uma rota de reação. Ao contrário, a eficiência de dessulfuração vai ser resultado das condições flutuantes no leito, e as equações envolvidas fazem parte de uma competição entre a captura e a liberação de  $\text{SO}_2$  pela passagem por zonas oxidantes ou redutoras no leito (Bragança, 1996). Segundo Anthony e Granatstein (2001), a redução se torna mais importante a altas temperaturas. Além disso, independente da queima em ar ou em oxicombustão, as espécies químicas de enxofre gasoso liberado durante a queima também vão sofrer influência do combustível utilizado, ou seja, do tipo de carvão (Scheffknecht *et al.*, 2011).

A reação de CaO com  $\text{SO}_2$  é chamada de sulfatação indireta, e a temperatura ótima de conversão está em torno de  $850^\circ\text{C}$ , conforme já descrito na literatura (Collar, 2001; Ávila *et al.*, 2006; Duan *et al.*, 2011). Em temperaturas maiores ou menores, segundo Bragança (1996), a conversão tende a diminuir e as emissões de  $\text{SO}_2$  crescem exponencialmente. Em temperaturas mais baixas a baixa conversão estaria ligada ao pequeno tamanho dos poros, com rápido bloqueio dos mesmos. Em temperaturas maiores que  $850^\circ\text{C}$ , há um aumento do tamanho médio dos poros formados, porém a taxa de reação nas paredes dos poros também aumenta, ocorrendo um rápido bloqueio dos mesmos e conversão tende a cair (Bragança, 1996). A temperatura ótima de conversão é menor para atmosfera de ar ( $831^\circ\text{C}$ ) do que para

atmosfera de nitrogênio (894°C) (Ávila *et al.*, 2006). A figura 7 ilustra um modelo simplificado das etapas envolvidas no processo de sulfatação indireta do calcário.

Figura 7 - Etapas na sulfatação indireta do calcário.

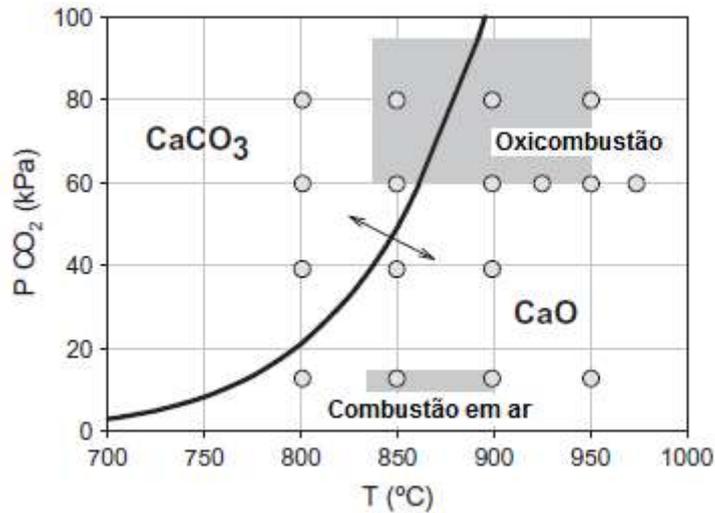


Fonte: Laursen *et al.* (2000), modificado.

Já a sulfatação direta do calcário é definida como a reação entre o SO<sub>2</sub> e o calcário no estado não calcinado (CaCO<sub>3</sub>). Esta reação é importante para a dessulfuração a altas temperaturas, e ocorre quando a pressão parcial de CO<sub>2</sub> no sistema é maior do que a pressão de equilíbrio do CO<sub>2</sub> sobre o calcário, como acontece durante a combustão em leito fluidizado pressurizado, ou em oxidação (Hu *et al.*, 2006; Hu *et al.*, 2008).

O comportamento da sulfatação a 850°C mostrou-se bastante diferente para diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>, em trabalho realizado por Liu *et al.* (2000). Em atmosfera com 20% de CO<sub>2</sub> a sulfatação indireta ocorreu, enquanto para 80% de CO<sub>2</sub> a calcinação do calcário foi inibida, o que levou à sulfatação direta. Com 40% de CO<sub>2</sub>, os autores verificaram que a sulfatação direta e indireta ocorrem juntas. Segundo Garcia-Labiano *et al.* (2011), na oxidação em TG, temperaturas inferiores a 860°C levam à sulfatação direta do sorvente, ao passo que em temperaturas superiores a reação de sulfatação acontece nos sorventes calcinados (sulfatação indireta). A ocorrência de sulfatação em condições padrão e em oxidação está representada pela figura 8, mostrando a ocorrência de sulfatação direta ou indireta com a variação da temperatura e da pressão parcial de CO<sub>2</sub>, além da curva de equilíbrio termodinâmico para o calcário calcinado.

Figura 8 - Curva de equilíbrio termodinâmico para o calcário calcinado.



As regiões em cinza mostram os testes de sulfatação em condições normais e em oxicombustão. Fonte: Garcia-Labiano *et al.* (2011).

### 3.3.2 Mecanismo de reação

Alguns autores acreditam que a sulfatação do calcinado poroso (CaO) com SO<sub>2</sub> consiste na reação na superfície externa do CaO, difusão de SO<sub>2</sub> através dos poros da partícula, e difusão em estado sólido através da camada de produto formado (CaSO<sub>4</sub>) (Zhong e Bjerle, 1993; Han *et al.*, 2005). Hsia *et al.* (1993) foram os primeiros a usar marcadores e isótopos reativos para demonstrar que a frente de reação não é na interface CaO/CaSO<sub>4</sub>, mas a interface CaSO<sub>4</sub>/gás. Eles demonstraram que a difusão iônica envolve a migração para o exterior dos íons de Ca<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup> através da camada de produto CaSO<sub>4</sub> ao invés do movimento de íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para o interior da partícula. Como o íon SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> é muito maior que o íon Ca<sup>2+</sup> (4,54Å versus 1,8Å) é de se esperar que sua mobilidade seja lenta.

Para Uemiya *et al.* (2001), na presença de O<sub>2</sub> suficiente, durante a reação entre o calcário e o SO<sub>2</sub> é possível a difusão do SO<sub>2</sub> e do O<sub>2</sub> nos poros da camada de CaSO<sub>4</sub> com subsequente reação destes gases com o CaO dentro das partículas do adsorvente, e este mecanismo é dominante abaixo dos 500°C. Já a difusão dos íons Ca<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup> da região interna para a superfície das partículas através da camada CaSO<sub>4</sub>, com subsequente reação dos gases com os íons Ca<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup> na superfície prevalece acima dos 700°C (Uemiya *et al.*, 2001). De fato, mostrou-se que os dois mecanismos podem ocorrer durante a sulfatação, já que a

difusividade através da camada de produto, e a utilização do sorvente, dependem da estrutura da camada de produto formada. Na sulfatação direta, a liberação de CO<sub>2</sub> torna a camada de CaSO<sub>4</sub> mais porosa do que aquela formada na sulfatação indireta (Duo *et al.*, 2000). Duo *et al.* (2000) verificou que a área específica de partículas sinterizadas submetidas à sulfatação aumentou, enquanto que para partículas não sinterizadas e sulfatadas a área específica diminuiu, sugerindo uma camada de produto porosa. Como os poros entre 20 a 30 Å são suficientemente largos para os íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> passarem através dele, os gases e íons não precisam se mover através dos retículos dos cristais de produto, podendo se difundir facilmente através dos poros.

A sulfatação pode, de maneira geral, ser dividida em dois passos: no primeiro, antes da camada de CaSO<sub>4</sub> se formar ao redor da partícula de CaO, a reação química ou a difusão nos poros é a etapa limitante da reação, e a reação inicia na superfície dos grãos no sólido. No segundo, quando a camada de produto de CaSO<sub>4</sub> é formada, a etapa limitante da reação mudará para a difusão na camada de produto (Bragança, 1996; Han *et al.*, 2005). A transição entre estes dois regimes é caracterizada por uma marcante diminuição na taxa de reação ao SO<sub>2</sub> (Ye *et al.*, 1995; Fuertes *et al.*, 1995; Stewart *et al.*, 2010).

O aumento no tamanho de partícula para dolomitas calcinadas a 866°C diminuiu as taxas de reação ao SO<sub>2</sub> pelo aumento da resistência difusional intrapartícula com o aumento do diâmetro da mesma (Fuertes *et al.*, 1995). Segundo Bragança (1996), quando prevalece a difusão através da camada de CaSO<sub>4</sub>, a taxa de reação é fortemente influenciada pelo diâmetro do grão de óxido, e portanto, pela área específica interna e porosidade.

Fuertes *et al.* (1995) acreditam que durante a sulfatação, os íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> são as espécies móveis através da camada de CaSO<sub>4</sub>. Para manter a neutralidade elétrica, deve então ocorrer a difusão em sentido inverso do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Na interface CaCO<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> a reação seria:



Segundo Fuertes *et al.* (1994), durante a sulfatação de partículas calcinadas (sulfatação indireta), ocorre a formação de uma camada não porosa de CaSO<sub>4</sub>, e durante este estágio, a resistência limitante é a difusão sólido-iônica para partículas com tamanho em torno de 10µm; ou difusão do gás intrapartícula para partículas maiores que 100 µm.

Em sua pesquisa, Hu *et al.* (2008) verificaram que a sulfatação direta do calcário envolve a nucleação orientada e o crescimento de grãos dos cristais do produto sólido: a Anidrita. Os autores demonstraram que a formação de anidrita ocorre ao longo dos sítios de íons carbonato, presentes nas fraturas do calcário, com todos os cristais crescendo na mesma direção, e apresentando o formato ortorrômbico característico da anidrita. Para pouco tempo de reação (1 a 5 min), o SO<sub>2</sub> ataca locais especiais selecionados, como as bordas dos cristais CaO porém, com o aumento no tempo de reação, os cristais crescem ocupando a área na superfície até então não coberta pelo CaSO<sub>4</sub> (Duo *et al.*, 2000). A nucleação dos grãos começa quando a concentração do íon sulfato alcança um nível crítico, o que permite a formação de núcleos estáveis, que protegem a superfície reativa do sorvente causando uma diminuição na taxa de sulfatação (Hu *et al.*, 2008). Em baixas temperaturas, a reação química é pequena, mas o número de núcleos estáveis formados na superfície é maior. Assim, há material insuficiente de produto para o cristal crescer, resultando em grãos de produto menores do que os formados em maiores temperaturas (Duo *et al.*, 2000). Altas concentrações de SO<sub>2</sub> também geram grãos pequenos, então a camada de produto formada a baixas temperaturas e a altas concentrações de SO<sub>2</sub> tem maior resistência à difusão, uma vez que partículas pequenas são densas e menos porosas (Duo *et al.*, 2000).

Alguns estudos mostram a influência positiva da adição de vapor d'água na sulfatação em condição próxima à encontrada em sistemas de leito fluidizado (10% – 15% de vapor d'água). As mudanças na microestrutura da partícula devido à formação de espécies transientes (Ca(OH)<sub>2</sub>) levam a maiores taxas de reação, já que o Ca(OH)<sub>2</sub> reage com o SO<sub>2</sub> mais rápido do que o CaO reage com o SO<sub>2</sub> (Stewart *et al.* 2010; Wang *et al.* 2010). A carbonatação do CaO também mostrou ser influenciada pela adição de vapor d'água em oxidação: para temperaturas abaixo de 400°C sem vapor d'água a carbonatação não ocorreu, mas quando adicionado 8-15% de vapor d'água a carbonatação ocorreu mesmo para temperaturas baixas (Wang *et al.*, 2008).

Através de mapeamentos de enxofre por EDS, Laursen *et al.* (2000) testaram a hidratação das partículas sulfatadas com posterior ressulfatação, e constataram que o efeito da hidratação é dependente do tipo de calcário calcinado e do padrão de sulfatação, mas em geral aumentou o aproveitamento do sorvente. Para Davini (2002), a hidratação a 300°C de sorventes sulfatados melhorou as características de superfície das partículas, permitindo o acesso às partes internas da mesma, o que aumentou a posterior taxa de sulfatação.

A sulfatação direta em oxidação permite graus maiores de conversão, devido à difusão em sentido inverso do CO<sub>2</sub> gerado neste processo, formando uma camada de produto que oferece menor resistência difusional do que a camada não porosa formada na sulfatação indireta (Liu *et al.*, 2000). Uemyia *et al.* (2001) demonstraram através de mapeamento por EDS a baixa captura de enxofre pelo rápido bloqueio dos poros durante a formação do CaSO<sub>4</sub>. Porém, quando substituiu-se a atmosfera oxidante por atmosfera redutora, o H<sub>2</sub>S conseguiu ultrapassar os poros com utilização total da partícula. Esta habilidade do H<sub>2</sub>S em se difundir pelos poros está ligada ao seu menor diâmetro em relação ao SO<sub>2</sub>, o que justifica a dificuldade de difusão deste último.

Até 700°C em oxidação, a taxa de reação de sulfatação é influenciada pela reação química na superfície, e acima desta temperatura a taxa é quase independente da temperatura, indicando que a reação é controlada pela difusão através do sistema poroso da partícula (Garcia-Labiano *et al.*, 2011). Fuertes *et al.* (1995) verificaram que até 150 segundos a taxa de reação foi independente da temperatura, e acima desse tempo houve larga variação na taxa de reação de acordo com a temperatura. A eficiência de dessulfuração na combustão pulverizada do carvão com O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> é em torno de seis vezes maior que a queima pulverizada convencional, o que é atribuído principalmente aos seguintes fatores: 1) o tempo de residência do SO<sub>2</sub> é estendido, e a recirculação dos gases permite uma maior concentração do mesmo dentro do forno; 2) a decomposição do CaSO<sub>4</sub> é inibida devido à alta concentração de SO<sub>2</sub> no leito (Chen *et al.*, 2003).

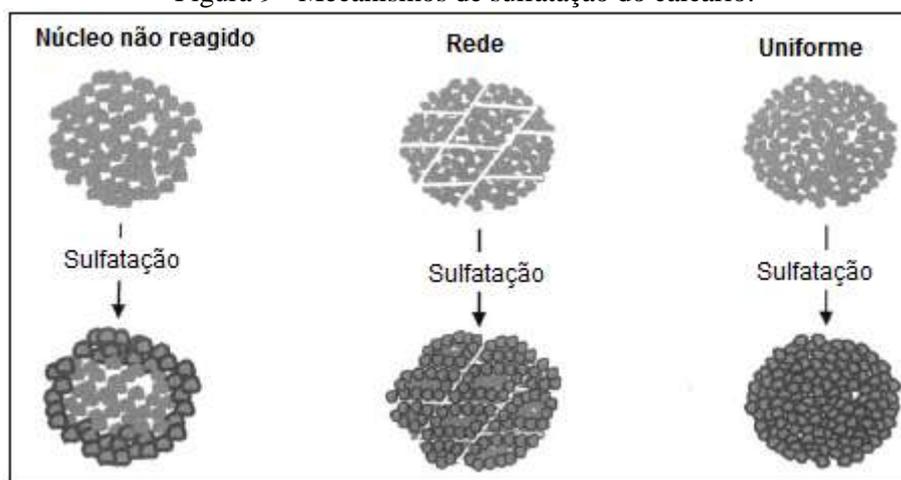
A cinética de sulfatação e a conversão dependem, em larga medida, do tipo de calcário, ou seja, de sua origem geológica; e as diferenças de conversão são consequência da composição e morfologia do sorvente (Manovic *et al.*, 2009). As impurezas não participam da sulfatação diretamente, porém podem ter alguma importância na continuidade da mesma, afetando a taxa de difusão ou transporte iônico (Bragança, 1996). As impurezas, como os sais de metais alcalinos, originam defeitos pontuais no retículo cristalino, que são necessários para a difusão em estado sólido ocorrer (Hu *et al.*, 2006). Entre os defeitos cristalinos, somente os defeitos de ponto são termodinamicamente estáveis, e eles são os principais responsáveis pela difusão dos reagentes em altas temperaturas, e em geral a mobilidade iônica aumenta com o aumento da concentração de defeitos cristalinos (Bragança, 1996). O número de defeitos pontuais aumenta exponencialmente com a temperatura (Hu *et al.*, 2006). Os aditivos ou impurezas no calcário melhoram os efeitos da reação de sulfatação pela formação de pontos

eutéticos, alargamento dos poros e formação de defeitos pontuais no retículo cristalino. Na formação de eutéticos a temperatura de fusão se torna mais baixa, melhorando a reatividade do calcário pela formação de uma fase líquida, que causa um alargamento do poro melhorando a difusão intrapartícula. Por outro lado reduz a área específica disponível (Hu *et al.*, 2006).

O sulfato de cálcio é um produto estável, que forma um impedimento à total utilização do sorvente devido ao rápido bloqueio de seus poros na sulfatação indireta. Como consequência, e considerando que nunca se alcança eficiência de 100% do sorvente, a quantidade de calcário para se obter certo grau de remoção de enxofre é de duas a três vezes a estequiométrica, variando com o tipo de calcário e teor de enxofre no carvão, conforme trabalho realizado por Bragança (1996). O autor verificou que a taxa molar Ca/S ótima está entre 2 a 2,5 para um calcário magnesiano e para um dolomito, porém estando este último em menor granulometria.

As partículas sulfatadas podem ser divididas em três grupos, de acordo com o mecanismo de sulfatação, conforme mostrado na Figura 10: núcleo não reagido (onde a sulfatação é mais expressiva na superfície externa da partícula; com grãos de tamanho médio e predominância de micro-poros); sulfatação em rede (altamente sulfatada nas periferias e nas proximidades das fraturas, estando pouco ou não sulfatada no núcleo, com dominância de macrofraturas interconectadas); e uniformemente sulfatada (com um grau mais homogêneo de sulfatação) (Laursen *et al.*, 2000).

Figura 9 - Mecanismos de sulfatação do calcário.



Fonte: Laursen *et al.* (2000), modificado.

Em partículas com padrão de sulfatação uniforme, a utilização total de cálcio é quase independente da concentração de SO<sub>2</sub> no meio, enquanto partículas seguindo o mecanismo de núcleo não reagido são mais afetadas. Neste último caso, a formação de uma camada de produto com porosidade muito baixa causa um impedimento à passagem de gás até o núcleo da partícula, resultando em um menor aproveitamento da mesma (Ryu *et al.*, 2006).

Bragança e Castellan (2009) mostraram a clara influência da concentração inicial de SO<sub>2</sub> no leito. Para a taxa estequiométrica Ca/S=1, a eficiência da retenção foi de aproximadamente 50%, enquanto para Ca/S=2 apenas 10% a mais de retenção foi obtido.

Na sulfatação indireta, ocorre um bloqueio dos poros externos que rapidamente forma uma camada impenetrável de CaSO<sub>4</sub>. Isto leva a uma significativa quantidade de partículas reagidas sob o mecanismo do núcleo não reagido (Anthony e Granatstein, 2001). Porém durante a sulfatação direta a camada de produto formada é porosa, tornando possível alcançar altas conversões (Hu *et al.*, 2006). Segundo Anthony e Granatstein (2001), há uma significativa diferença nos padrões de sulfatação vistos nas partículas de calcário, alternando condições oxidantes e redutoras.

A sulfatação direta e indireta ocorre em leito fluidizado circulante com a temperatura entre 800 e 850°C, e devido aos diferentes mecanismos de sulfatação possíveis, a microestrutura, a utilização do cálcio e a eficiência de dessulfuração serão bastante diferentes para cada mecanismo (Duan *et al.*, 2011).

Com base nos mecanismos expostos acima, percebe-se a dificuldade em descrever ao certo as reações que ocorrem durante a sulfatação do calcário, e este desconhecimento é ainda mais relevante quando se trata da sulfatação direta. O mecanismo detalhado da sulfatação direta atualmente não é bem conhecido, sendo mais limitado e especulativo (Hu *et al.*, 2006).

### 3.3.3 Parâmetros físico-químicos e microestruturais que afetam a reatividade do calcário: relação entre calcinação e dessulfuração

Diversos autores têm estudado a eficiência do processo de dessulfuração e os fatores que influenciam nesta eficiência. Entre estes fatores destacam-se o tamanho da partícula, o tamanho e a estrutura interna dos poros, a área específica, a estrutura cristalina do sorvente, a difusão na camada do produto, além da concentração de SO<sub>2</sub> em torno das partículas e do

tempo médio de residência das partículas no leito (Carello e Vilela, 1993; Moraes, 1996; Bragança, 1996; Han *et al.*, 2005; Bragança e Castellan, 2009). Bragança (1996) descreve como principais variáveis no processo de dessulfuração em leito fluidizado a razão molar Ca/S, o tamanho da partícula do sorvente e o tempo de residência dos gases dentro do leito; já a sua velocidade superficial, a temperatura do leito, o excesso de ar, o ponto de alimentação e o tipo de sorvente são consideradas pelo autor variáveis secundárias já que apresentam menor influência em relação a outras variáveis. Conforme resultados encontrados por Rubiera *et al.* (1991), as propriedades texturais que se desenvolvem a diferentes condições de calcinação determinam a sulfatação das partículas calcinadas.

Garcia-Labiano *et al.* (2011) observaram que a taxa de reação de sulfatação diminuiu com o aumento da temperatura para tempos mais longos de reação, e atribuiu ao fato a sinterização do sorvente, do CaO ou ainda do produto CaSO<sub>4</sub>. A sinterização das partículas gera um encolhimento da mesma, com redução do volume de poros devido à deformação pela alta temperatura, com difusão pela superfície, pelo volume e pelos contornos de grão (Bragança, 1996). Duo *et al.* (2000) verificaram que a área específica de um calcário calcinado foi 30 vezes maior do que para o mesmo calcário submetido à sinterização. Esta diminuição de área específica e porosidade no calcário calcinado levam a uma compactação no cristal, resultando em baixa reatividade (Cheng *et al.*, 2003). A sinterização influencia a estrutura do poro do CaO calcinado pela modificação no tamanho do grão (Chen *et al.*, 2007).

Com a sinterização, um grande número de poros pequenos é eliminado, e um pequeno número de poros largos se tornam maiores. Enquanto isso, pequenos grãos intrapartícula desaparecem e o CaO é transferido para os grãos vizinhos, tornando os grãos largos cada vez maiores. Com a substancial recristalização que pode ocorrer, a porosidade interna da partícula acaba predominantemente na forma de poros largos rodeado por grandes grãos não porosos de CaO intrapartícula (Duan *et al.*, 2000).

Segundo Hu *et al.* (2006), existe uma temperatura na qual a sinterização de materiais cristalinos começa a ocorrer, e esta é referida Temperatura Tammann. Em geral a taxa de sinterização aumenta com a temperatura, porém aumenta muito devagar abaixo da temperatura crítica Tamman, que representa 0,4 – 0,5 vezes a temperatura de fusão do sólido; e aumenta rapidamente acima dessa temperatura crítica (Cheng *et al.*, 2003). Para o cristal de CaO cuja temperatura de fusão é ~2500°C, a temperatura Tamman está entre 1000-1250°C; já

para o  $\text{CaSO}_4$  a temperatura Tamman está entre 417-569°C ( $T_{\text{fusão}}=1450^\circ\text{C}$ ) (Cheng *et al.*, 2003; Hu *et al.*, 2006).

As características de sinterização dos calcários são afetadas pela temperatura do forno, pelo tempo de residência e pela atmosfera de reação (Cheng *et al.*, 2003). Para Ávila *et al.* (2006), altas temperaturas ( $>900^\circ\text{C}$ ) diminuíram a absorção de  $\text{SO}_2$ , possivelmente devido à sinterização, e esse efeito foi mais intenso em atmosfera de ar do que em atmosfera de nitrogênio. Para Rubiera *et al.* (1991), a sulfatação e a sinterização ocorrem simultaneamente no reator, pela presença de altas temperaturas, presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

De acordo com Reed (1995) e Hayashi (1996), a conversão de  $\text{SO}_2$  é função da reatividade do adsorvente, que por sua vez depende das características do sólido reativo formado durante a calcinação. Estas características, segundo Reed (1995) são os parâmetros que especificam aspectos físico-químicos da composição e estrutura do material. As propriedades dos calcários que vão diferenciá-los entre si, levando a maiores ou menores quantidades a serem empregadas, são a composição química e as características geológicas do mesmo, ou seja, a eficiência na remoção de  $\text{SO}_2$  é também uma função direta do tipo de adsorvente (Bragança, 1996; Santana, 2002). Bragança (1996) verificou que a dessulfuração foi mais eficiente para um calcário magnesiano do que para um dolomito, estando os dois na mesma granulometria média. Para Uemyia *et al.* (2001), dolomita e calcário apresentaram capacidades similares para a retenção de enxofre. Rubiera *et al.* (1991) verificaram que as mudanças nas condições de calcinação afetaram as propriedades texturais do calcário (área específica e volume de poro), mas para a dolomita essas mudanças não foram tão significativas.

As propriedades microestruturais do  $\text{CaO}$  nascente também influenciam na sulfatação (Zhong e Bjerle, 1993). Entre 700 a 800°C a dessulfuração ocorre em grande extensão, tornando a superfície rugosa e mudando a textura do produto de sulfatação (Bragança, 1996).

Moraes *et al.* (1998) investigaram ao MEV as mudanças texturais em calcários calcinados e sulfatados, e verificaram um aumento na porosidade e na área específica para um calcário dolomítico e um calcário magnesiano calcinados, pela presença de fissuras, fendas, superfície desigual e grãos fraturados. Este autor verificou que os grãos foram completamente cobertos pela camada de sulfato, formando uma superfície arredondada. Altas taxas de sulfatação também foram encontradas por Fuertes *et al.* (1995) para uma dolomita

parcialmente calcinada, devido ao aumento da área específica pela formação de trincas e fragmentação como consequência da decrepitação nas dolomitas durante choque térmico.

Carello e Vilela (1993) avaliaram através da área específica e análise da morfologia (MEV) a reatividade de 5 calcários do Sul do Brasil (dolomítico, calcítico e magnesiano) com relação à atmosfera de  $\text{SO}_2$  puro em TG/DTA. Os autores evidenciaram que a reatividade do material calcinado está diretamente relacionada ao tipo de estrutura de poro desenvolvida durante o processo de calcinação. O calcário calcítico foi o mais reativo com uma estrutura de poro aberta, seguido do calcário magnesiano e dos calcários dolomíticos, com estrutura de poro mais compacta.

De acordo com Bragança *et al.* (2003), a eficiência de dessulfuração não pode estar correlacionada apenas com a área específica, mas com o tamanho da partícula inicial e o tempo de residência no leito. Segundo os autores, partículas muito pequenas (0,22 mm) podem elutriar, enquanto partículas maiores (1,32 mm) apresentam uma pobre mistura no leito. O tempo de residência recomendado, segundo Bragança (1996), deve ser igual ou superior a 0,7 segundos em leito fluidizado.

Para Hayashi (1996), um calcário dolomítico apresentou maior conversão a sulfato que um calcário calcítico, porém a conversão não apresenta um comportamento linear em relação à área específica e a porosidade do sólido calcinado, e outros fatores como a recarbonatação do sólido podem estar ocorrendo. Se a pressão parcial do  $\text{CO}_2$  liberado durante a decomposição for maior que a pressão parcial de  $\text{SO}_2$ , o gás não consegue penetrar no sólido, embora a área específica e a porosidade continuem a se desenvolver em seu interior. O  $\text{CO}_2$  gerado que não conseguir vencer a resistência à difusão do  $\text{SO}_2$  pode permanecer no interior da partícula, provocando a recarbonatação do sólido calcinado (Hayashi, 1996).

Na análise da influência da composição química do calcário na dessulfuração, os diversos autores ainda encontram resultados conflitantes. A maioria deles concorda que maiores teores de carbonato de cálcio, ou de óxido de cálcio significam maiores taxas de retenção de  $\text{SO}_2$  (Hayashi, 1996; Bragança, 1996; Collar, 2001; Bragança *et al.*, 2003). Porém, o mesmo conteúdo de CaO em diferentes calcários não implicou na mesma capacidade dessulfurante; mas para um mesmo calcário o conteúdo de  $\text{SO}_2$  adsorvido foi proporcional à massa de CaO disponível (Carello e Vilela, 1993). Para um calcário magnesiano (maior conteúdo de CaO) e uma dolomita encontrou-se altos níveis de dessulfuração (~80%), porém o calcário magnesiano foi mais rápido (Bragança *et al.*, 2003).

Em condições típicas de gaseificação pressurizada (altas pressões de  $\text{CO}_2$ ), o  $\text{MgCO}_3$  nas dolomitas sempre é calcinado a  $\text{MgO}$ , porém não é capaz de se ligar aos gases sulfurosos presentes. A calcinação do  $\text{CaCO}_3$  pode ou não ocorrer, resultando em dolomitas completamente calcinadas ( $\text{CaO}+\text{MgO}$ ), ou parcialmente calcinadas ( $\text{CaCO}_3+\text{MgO}$ ), respectivamente (Yrjas *et al.*, 1996). Esta situação encontra-se devidamente ilustrada através da curva de equilíbrio termodinâmico para os carbonatos de cálcio e magnésio, anteriormente mostrados na Figura 3. Uma dolomita parcialmente calcinada em altas pressões de  $\text{CO}_2$  foi melhor agente dessulfurante do que uma dolomita totalmente calcinada, e alcançou maiores conversões a  $\text{SO}_2$  que partículas de calcário, conforme resultados encontrados por Fuertes *et al.* (1995). Além disso, a área específica encontrada para a dolomita parcialmente calcinada foi maior do que a do calcário, devido à porosidade existente no primeiro durante a calcinação do  $\text{MgCO}_3$ , que ocorre aos  $400^\circ\text{C}$ .

Para Bragança e Castellan (2009), o alto nível de  $\text{MgCO}_3$  na dolomita não mostrou nenhum efeito positivo na dessulfuração, e a taxa molar Ca/S foi o principal parâmetro no processo de sulfatação.

O  $\text{MgO}$  pode ajudar na formação de  $\text{CaSO}_4$ , uma vez que ele não forma produtos estáveis com o  $\text{SO}_2$  a partir de  $780^\circ\text{C}$  sendo inativo nestas condições (o  $\text{MgSO}_4$  é instável acima de  $800^\circ\text{C}$ ) (Rubiera *et al.*, 1991; Collar; 2001). De forma geral, Yrjas *et al.* (1995) verificaram que em condições de gaseificação que favoreçam a calcinação do  $\text{CaCO}_3$  no calcário e na dolomita, ambos foram eficientes agentes dessulfurantes; porém, quando o  $\text{CaCO}_3$  não calcina é necessário utilizar a dolomita para uma captura de enxofre mais eficiente. Este fato pode estar relacionado com o maior aproveitamento do sorvente devido à porosidade desenvolvida durante a calcinação do  $\text{MgCO}_3$  liberando  $\text{CO}_2$ .

De acordo com Han *et al.* (2005), deve haver um conteúdo ótimo de sais de metais alcalinos no sorvente, dentro de um certo intervalo de temperatura de sulfatação, que ajuda o sorvente a formar uma melhor microestrutura e obter alta atividade reativa.

A concentração de defeitos no retículo cristalino causadas por impurezas ou aditivos, principalmente afetam a capacidade de sulfatação do sorvente (Han *et al.*, 2005). As impurezas não participam da reação diretamente, mas podem ter alguma importância na continuidade da mesma, afetando a taxa de difusão em estado sólido ou transporte iônico através da formação de uma estrutura porosa com área específica diferente (Bragança, 1996; Stewart *et al.*, 2010). A sílica em grandes quantidades no calcário torna-se indesejável por

diminuir consideravelmente a temperatura de fusão, favorecendo a sinterização (Hayashi, 1996). A presença de sais de metais alcalinos também acelera a sinterização do sorvente a altas temperaturas podendo então mudar a microestrutura e a distribuição de poros da partícula (Han *et al.*, 2005). Segundo Luz e Lins (2005), a composição química da rocha é mais importante que a mineralógica. Já para Hayashi (1996) e Collar (2001), de uma forma geral a composição química tem pouca importância para os processos de remoção de SO<sub>2</sub>.

De acordo com Bragança (1996), calcários com menor teor de CaCO<sub>3</sub> implicam em maiores quantidades empregadas do mesmo em leito fluidizado, uma vez que a parte reagente do calcário é o carbonato de cálcio. As grandes variações na reatividade deste material estão relacionadas à sua origem geológica e à estrutura física decorrente do processo de calcinação, que geram dificuldades de padronização do comportamento para os agentes dessulfurantes (Collar, 2001).

O calcário é, em geral, uma rocha com porosidade desprezível, estrutura interna densa, condições essas que variam segundo sua origem geológica: calcários mais antigos possuem uma estrutura física interna compacta quando comparados aos calcários de idade geológica mais recente, que possuem uma estrutura física mais porosa (Hayashi, 1996). A captura efetiva de gases na estrutura interna necessita do desenvolvimento dos poros internos através do processo de calcinação, seguida da reação de conversão do gás por dessulfuração (Hayashi, 1996). Impurezas ou aditivos podem alterar o tamanho e a estrutura do poro e a concentração de defeitos no retículo cristalino (Han *et al.*, 2005). Assim, a perda de capacidade de adsorção está associada com a mudança nas propriedades estruturais do sorvente (Ryu *et al.*, 2006).

Para ser adequado à sorção de SO<sub>2</sub>, o calcário deve ter uma porosidade original de mais de 30% para permitir a acomodação de todo o sulfato formado pela reação, sendo assim, rochas originalmente porosas são mais adequadas à sulfatação do que rochas mais densas (Collar, 2001). Devido à sua formação geológica, os calcários sedimentares tem maior porosidade que os calcários metamórficos (Bragança, 1996).

Máximas conversões nunca são alcançadas, conforme o esperado para reações gás-sólido com formação de produto sólido, porém tratamentos térmicos adequados em sorventes baseados em CaO podem causar mudanças na morfologia da partícula, que melhoram a performance na sulfatação (Manovic *et al.*, 2009).

A reação de sulfatação ocorre na superfície e ao longo dos poros do sorvente calcinado, assim, quando partículas grandes de sorvente são usadas, há um bloqueio dos poros

na superfície externa pelo  $\text{CaSO}_4$ , diminuindo a eficiência da sulfatação e mudando a geometria dos poros com o andamento da reação (Laursen *et al.*, 2000; Collar, 2001). Como o  $\text{CaSO}_4$  tem volume molar maior ( $\text{CaSO}_4 \sim 52,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) que o reagente sólido que o originou ( $\text{CaO} \sim 16,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ;  $\text{CaCO}_3 \sim 36 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), este primeiro sela os poros da partícula mantendo o centro da mesma não sulfatado (Hayashi, 1996; Collar, 2001; Ávila *et al.*, 2006).

A sulfatação aumenta em até 180% o volume molar do sólido calcinado, reduzindo sua porosidade (Hayashi, 1996, Carello e Vilela, 1993). Desta forma, o uso máximo do adsorvente pode não ocorrer caso os “poros de entrada” sejam preenchidos antes dos poros internos reagirem, reduzindo a taxa inicial de sulfatação (Hayashi, 1996). Este efeito de desativação pelo bloqueio dos poros é mais sério para poros pequenos, observados em temperaturas mais baixas de calcinação. Na medida em que a temperatura aumenta, o tamanho médio dos poros formados durante a calcinação também aumenta, levando a maiores conversões (Hayashi, 1996). Por outro lado, a altas temperaturas, a taxa de reação na parede dos poros aumenta e a abertura tende a ser bloqueada rapidamente (Bragança, 1996). Durante a sulfatação, poros pequenos aumentam e poros maiores desaparecem, e quanto maior a temperatura de sulfatação, maior é a magnitude das reduções da área específica e porosidade (Hayashi, 1996). Porém, um aumento no raio do poro durante a calcinação não levou a um aumento no grau de sulfatação de um calcário, e a máxima conversão alcançada a  $\text{CaSO}_4$  foi para amostras calcinadas com raio de poro entre 1000 a 2000 Å (Rubiera *et al.*, 1991).

A existência de alta área específica imediatamente após a calcinação do  $\text{CaCO}_3$  é o principal fator para uma taxa de conversão elevada na captura de  $\text{SO}_2$  pelo sorvente (Collar, 2001). A velocidade da reação heterogênea dependerá da área da superfície reativa disponível (Lúcio, 1981). A área específica geralmente fornece sítios de reação em potencial, porém, quando esta contribuição vem de poros estreitos, não irá afetar significativamente a taxa de reação uma vez que a difusão nos poros pequenos é dificultada pelo rápido bloqueio dos mesmos (Ye *et al.*, 1995). Para Manovic *et al.* (2009), a área específica depende do tipo de precursor e das condições de calcinação; e a temperatura, bem como a concentração de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  influencia na sinterização e determina a área específica final.

Em um processo de regeneração do sorvente sulfatado em vapor, Davini (2002) conseguiu um aumento da conversão, promovendo alta regeneração e reuso do núcleo não reagido da partícula. O autor atribuiu o fato às características de superfície do sorvente, como a área específica, porosidade e distribuição de tamanho de poros. A área específica é um dos

principais parâmetros que afetam o CaO durante a sulfatação, e o volume de poros para diâmetros largos (>5 nm) é também responsável por uma reação inicial rápida na superfície da partícula (Ye *et al.*, 1995).

Manovic *et al.* (2009) demonstraram que tratamentos térmicos adequados em sorventes baseados em CaO podem causar mudanças na morfologia da partícula, que melhoram a performance na sulfatação. Porém, segundo os autores, é importante encontrar um balanço entre o encolhimento da partícula do sorvente (que é um efeito indesejável por diminuir o espaço disponível para o CaSO<sub>4</sub>), e as modificações no tamanho dos poros; ou seja, a formação de poros maiores e não conectados para prover maior espaço para o CaSO<sub>4</sub>, o que é um efeito desejável.

A diminuição da granulometria do calcário proporciona um aumento na adsorção de SO<sub>2</sub>, devido à maior área específica do mesmo (Moraes, 1996; Ávila *et al.*, 2006; Bragança e Castellan, 2009). Entretanto, o uso de partículas muito pequenas em reatores de leito fluidizado é limitado pela elutriação do material, devido à sua baixa velocidade terminal e pelo fato de partículas muito pequenas terem a tendência de aglomerarem (Ávila *et al.*, 2006). Segundo Bragança (1996), a diminuição do tamanho de partícula dos sorventes sempre aumenta a captura de enxofre, portanto ele deve ser o menor possível, desde que observados os limites de fluidização e arraste. O tamanho da partícula pode ser o principal obstáculo para a utilização do calcário, e somente partículas de sorvente menores que 5 µm podem alcançar valores de conversão de SO<sub>2</sub> de 100% em 1 segundo (Ye *et al.*, 1995). O aumento no tamanho de partícula para dolomitas calcinadas a 866°C diminuiu as taxas de reação ao SO<sub>2</sub> (Fuentes *et al.*, 1995).

Durante a sulfatação, o volume molar do CaSO<sub>4</sub> aumenta, e alguns grãos de CaO se aglomeram ou coalescem para formar grãos maiores (Laursen *et al.*, 2000). A quebra da camada dos grãos individuais na partícula do sorvente é a chave para aumentar a eficiência de utilização do cálcio, o que significa diminuir a matéria prima disponível (Laursen *et al.*, 2000). Para Collar (2001) é recomendável na operação de um leito fluidizado, que no mínimo 75% da carga de dessulfurante esteja abaixo de 74 µm, porém o consumo de energia aumenta significativamente para moagem em granulometrias mais finas (Bragança e Castellan, 2009). A escolha do tamanho de partícula deve estar balanceada com o tempo de residência para haver uma boa mistura gás-sólido no reator (Bragança *et al.*, 2003).

Para Wang *et al.* (2010), a distribuição de tamanho de partícula teve um grande efeito na conversão de CaO: a razão de sulfatação aumentou com a diminuição do tamanho de partícula.

Altos valores de área específica estão associados com uma maioria de poros estreitos na superfície do material, e estes são preenchidos quando o SO<sub>2</sub> é retido em seu interior, diminuindo então a área específica. Por outro lado, poros largos de uma amostra com pequena área específica não são preenchidos da mesma maneira que os poros pequenos (Carello e Vilela, 1993). Assim, a distribuição de tamanho de poros (DTP) é um parâmetro importante, pois determina a performance do sorvente durante a sulfatação (Manovic *et al.*, 2009).

Em uma mesma amostra calcinada, a trajetória da reação de sulfatação foi definida de maneira combinada entre sua DTP e a forma como seus poros estão combinados e conectados na estrutura da partícula. Materiais diferentes calcinados sob as mesmas condições, e com as mesmas características físicas e de distribuição não correspondem a uma mesma capacidade de reação, salientando uma possível influência das características intrínsecas de cada material (relacionadas à localização e conexão dos poros na estrutura) em sua capacidade dessulfurante (Collar, 2001).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

#### 4.1.1 Calcários

Neste estudo foram utilizados três calcários metamórficos provenientes do município de Pantano Grande (RS). Os três calcários utilizados são quimicamente diferentes, e são classificados de acordo com o teor de MgO na sua composição como Dolomito Calcítico, Calcítico e Dolomítico, de acordo com a classificação proposta por Petijohn (1957).

##### 4.1.1.1 Preparação dos calcários

Os calcários foram utilizados conforme sua produção comercial, denominados “como fornecido” (DC1, C1 e D1) e após moagem (em moinho de bolas com corpos moedores de alumina) e separação em peneira vibratória por ~2 h, obtendo-se uma fração menor que malha 250 $\mu$ m e retida em 44 $\mu$ m, denominado “moído” (DC2, C2 e D2). Portanto, a fração de finos menor que 44 $\mu$ m foi parcialmente removida, relativa ao tempo de vibração em peneira (processo a seco). O diâmetro médio dos calcários DC1, C1 e D1 foi de 495 $\mu$ m, 23 $\mu$ m e 416 $\mu$ m, respectivamente. DC2, C2 e D2 tiveram diâmetro médio de ~45 $\mu$ m. Portanto, na moagem e peneiramento destes calcários procurou-se alcançar faixas granulométricas, para a comparação destes calcários, ao mesmo tempo próxima de uma condição favorável à fluidização, testadas em outros trabalhos (Bragança, 2003 e 2009).

#### 4.1.2 Carvão

O carvão utilizado neste trabalho é proveniente de Candiota-RS, e foi utilizado como meio de obtenção de enxofre durante o ensaio de dessulfuração. Segundo o fornecedor, o carvão possui aproximadamente 2% de enxofre na sua composição.

## 4.2 METODOLOGIAS DE ANÁLISE

### 4.2.1 Equipamentos e métodos de análise

#### a) Granulometria a Laser

Para a análise granulométrica foi empregado um Granulômetro a Laser marca Cilas, modelo 1180. Nesta análise a amostra foi fluidizada por via úmida, sendo água o líquido portador, e com o auxílio de ultrassom para dispersar as partículas. Um feixe de laser de  $\lambda = 830,625$  nm mede o tamanho das partículas que passam através dele, em uma faixa entre  $0,04\mu\text{m}$  a  $2500\mu\text{m}$ , fornecendo os resultados na forma de um histograma com a distribuição dos tamanhos de partícula, e o valor acumulado de tamanho de partículas.

#### b) Microscópio eletrônico de varredura

A microestrutura dos sorventes e de seus produtos de calcinação e de sulfatação foi visualizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada da marca Hitachi, modelo TM3000, que possibilita análises microscópicas com aumento de até 30.000 vezes. Na análise ao MEV as amostras foram colocadas sobre um suporte contendo uma fita adesiva de carbono, onde então foram submetidas a um feixe de elétrons com capacidade de 15 keV formando a imagem virtual das partículas com os elétrons secundários emitidos pela amostra. Este MEV possui um equipamento acessório para espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS- *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*) da marca Oxford Instruments, modelo SwiftED3000, que possibilita análises elementares das amostras desde o boro ( $Z = 5$ ) até o urânio ( $Z = 92$ ). Com um acessório de espectroscopia de energia dispersiva podem ser obtidas mais facilmente análises químicas qualitativas em microescala, e esta informação química pode ajudar na interpretação da microestrutura (Reed, 1995). Também foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6060, com voltagem de aceleração de 0,3 a 30 kV e capacidade de ampliação de até 300.000 vezes. Neste microscópio a visualização foi feita após metalização das partículas de calcário com ouro.

### c) Análise Térmica

Na análise termogravimétrica (TG/DTA), o material é suspenso em uma balança e o peso é monitorado durante o aquecimento ou resfriamento controlado, ou sob condições isotérmicas (Reed, 1995). Esta técnica permite deduzir perdas de massa pelas curvas TG e DTG (diferencial térmica), e medir as variações térmicas (endo ou exotérmicas) características das transformações ou mudanças de fases de uma amostra (DTA). O equipamento utilizado nos testes de calcinação em termobalança foi da marca Mettler Toledo, modelo TG/SDTA 851e.

### d) Área específica e porosidade B.E.T.

Para a determinação da área específica, raio médio de poros e volume acumulado de poros dos calcários *in natura*, calcinados e sulfatados utilizou-se o método B.E.T., em que o nome deriva de seus inventores (Brunauer, Emmet e Teller). A amostra é pesada e levada para secar a 300° por 3h em vácuo, e em seguida injeta-se nitrogênio gasoso, que se deposita na superfície e poros da amostra. A medida de área específica baseia-se na determinação da quantidade de gás necessário para formar uma camada monomolecular adsorvida na superfície de cada partícula, sabendo-se a área de seção da molécula de nitrogênio. Estas análises foram realizadas em um analisador de área superficial marca Quantachrome, modelo Nova 1000.

### e) Difração de raios X

A caracterização mineralógica das amostras foi realizada utilizando um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo X'Pert, e as fases cristalinas foram identificadas com o auxílio do software X'Pert HighScore, através de comparação do diagrama da amostra com aquele dos materiais de referência até então catalogados. Cada fase cristalina presente na amostra apresenta um difratograma único na amostra (Santana, 2002). A amostra foi moída e passada em peneira ABNT de malha 325, e seca em estufa a 110°C por 90 minutos. Em seguida foi compactada em um suporte de alumínio, e inserida no centro do difratômetro. O aparelho realiza uma varredura de 5 a 75 graus ( $2\theta$ ) com passo de 0,05°/1s, e possui uma

fonte monocromática com radiação  $K\alpha$  em tubo de cobre, nas condições de 40 kV e 40 mA. A técnica tem a limitação de ser difícil, senão impossível detectar componentes presentes em concentração inferior a 5%, onde os sinais de difração são muito fracos (Santana, 2002).

#### f) Fluorescência de raios X

A composição química dos calcários e do carvão foi calculada como a quantidade de óxidos majoritários por fluorescência de raios X (FRX), em espectrômetro da marca Shimadzu, modelo XRF – 1800 com fonte de radiação de Rh, com potência de 4 kW, operado em 40kV e 80mA. Esta técnica é efetuada em pastilhas obtidas a partir de uma mistura de 3g de amostra e 3g de ligante (ácido bórico), compactadas a 20 MPa de pressão. É possível identificar e quantificar quase todos os elementos da tabela periódica por FRX, com exceção do H, He e Li além do Be, B, C, N e O presentes em baixa concentração. Esta limitação existe pelo fato de que elementos com menor peso molecular exigem uma quantidade de energia maior que a máxima cedida pelo tubo de raios X para desestabilização do átomo.

#### g) Picnometria a gás

A densidade das amostras foi determinada em um multi picnômetro a gás hélio Quantachrome, modelo MVP-1. O gás hélio é utilizado por ser inerte e por possuir um pequeno diâmetro, o que facilita que penetre nos poros abertos da amostra.

O picnômetro a gás possui duas câmaras de volume conhecido: a da amostra e a de expansão, ambas conectadas por uma válvula. Depois de submetida à pressão atmosférica, a câmara de expansão é fechada e o gás hélio é pressurizado na câmara contendo a amostra de massa conhecida previamente. Então a câmara de expansão é aberta ocorrendo queda de pressão na câmara com a amostra e aumento de pressão na câmara de expansão. Através da lei dos gases ideais, e conhecendo-se a massa da amostra, os volumes de gás na câmara com e sem a amostra, e as pressões nas câmaras, calcula-se a densidade (Dinger, 2005).

#### 4.2.2 Procedimento de análise de calcinação e dessulfuração

Os ensaios de calcinação para os três calcários foram conduzidos em forno de resistência elétrica da marca Sanchis; e em termobalança por análise termogravimétrica, e os ensaios de dessulfuração foram realizados somente em forno de resistência elétrica.

##### 4.2.2.1 Ensaios de calcinação em termobalança

Os testes de calcinação foram realizados em diferentes composições gasosas, a fim de avaliar o perfil das curvas de calcinação dos calcários e a perda de massa dos mesmos nestas condições. A granulometria utilizada nestes testes foi conforme recebido e retido em peneira para os três calcários; e a quantidade de amostra empregada em TG/DTA esteve entre 18 e ~59mg. De acordo com Ar e Dogu (2001), a resistência à transferência de calor e de massa são insignificantes para o peso de amostra de até 65mg para calcinação em TG. Os testes foram realizados em atmosfera de oxigênio puro e em diferentes concentrações de CO<sub>2</sub> (12% de CO<sub>2</sub> + ar sintético; e 80% de CO<sub>2</sub> + 20% de O<sub>2</sub>); com temperatura de 20 a 1200°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão dos gases de 10mL/min. Os testes em TG com concentração de CO<sub>2</sub> de 80% visaram simular as condições de atmosfera encontrada em oxícombustão. Também foi realizado calcinação de DC1 e D1 com 80% de CO<sub>2</sub> até 800°C.

##### 4.2.2.2 Ensaios de calcinação em forno

Os calcários foram alimentados no forno em cadinhos de alumina, com 50g de amostra dispersa em 4 cadinhos. A calcinação em forno foi realizada tendo ar como atmosfera de queima, com o aquecimento da amostra em quatro temperaturas de patamar (750, 850, 950 e 1000°C), sob taxa de aquecimento de 2,5°C/min e mantidos na temperatura de patamar por 1h. Os ensaios de choque térmico foram realizados pela inserção do calcário diretamente em forno pré-aquecido a 850°C, temperatura em que permaneceram por ~30 min; sendo após este período resfriadas naturalmente.

#### 4.2.2.3 Ensaios de dessulfuração em forno

Os experimentos de dessulfuração em forno também utilizaram ar como atmosfera de queima. Neste ensaio os calcários calcinados foram inseridos no forno em cadinhos de alumina, e rodeados pelo carvão, também em cadinhos de alumina. A quantidade de carvão adicionado foi aproximadamente a estequiométrica (Ca/S=1). O calcário calcinado e o carvão foram então submetidos a aquecimento gradual até 850°C com taxa de aquecimento de 2,5°C/min, onde permaneceram durante 1 hora.

#### 4.2.3 Atividades realizadas

Inicialmente todos os calcários *in natura* foram caracterizados de acordo com suas propriedades físico-químicas, texturais e microestruturais, e em seguida procedeu-se os ensaios de calcinação e de dessulfuração. A Tabela 2 mostra de forma resumida as amostras, de diferentes granulometrias médias, utilizadas para realização de cada teste de calcinação em TG/DTA ou em forno, e para o teste de dessulfuração. Após estes testes, as amostras calcinadas e sulfatadas também foram caracterizadas quanto à sua textura e microestrutura.

Tabela 2 - Resumo dos ensaios de calcinação e dessulfuração

Amostras	Calcinação								Dessulfuração	
	TG				Forno					
	O <sub>2</sub>	12% CO <sub>2</sub>	80% CO <sub>2</sub>	*80% (800°C)	750	850	950	1000		C.T.
DC1	x	x	x		x	x	x	x		
DC2	x	x	x	x		x			x	x
C1	x	x	x		x	x	x	x		
C2	x	x	x			x			x	x
D1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
D2	x	x	x			x			x	x

obs1: Amostras de calcário: calcário conforme recebido (DC1, C1 e D1); calcário moído e peneirado em granulometria média aproximada de 55µm (DC2, C2 e D2).

obs2: TG: representa os ensaios de calcinação em TG/DTA, utilizando diferentes atmosferas de calcinação até 1200°C: oxigênio puro (O<sub>2</sub>), 12% de CO<sub>2</sub> + ar sintético (12% CO<sub>2</sub>); 80% de CO<sub>2</sub> + 20% de O<sub>2</sub> (80% CO<sub>2</sub>). \* atmosfera contendo 80% de CO<sub>2</sub> + 20% de O<sub>2</sub> até 800°C.

Forno: representa os ensaios de calcinação em forno em diferentes temperaturas de calcinação: 750, 850, 950°C e 1000°C por 1 hora ; e a calcinação por choque térmico (C. T.).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CALCÁRIO DOLOMITO CALCÍTICO – DC

#### 5.1.1 Caracterização do calcário *in natura*

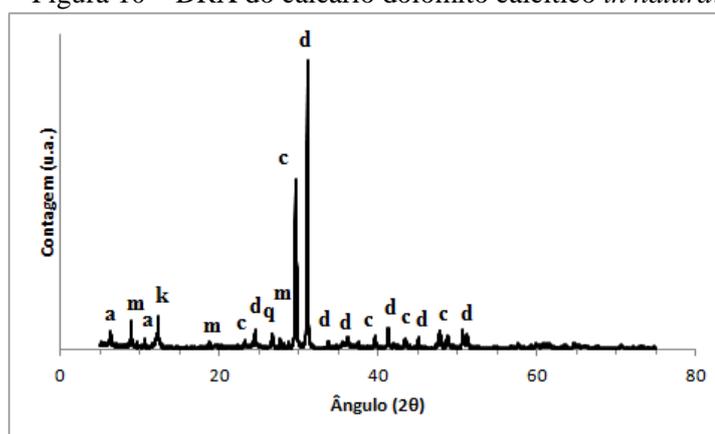
##### 5.1.1.1 Caracterização da composição química e das fases cristalinas

O calcário dolomito calcítico é composto principalmente por calcita e dolomita, além de outras fases devido à presença de impurezas no mesmo, conforme pode ser visto no difratograma (Figura 10). Entre estas impurezas salienta-se a grande quantidade de sílica, presente na forma cristalina (quartzo) e outras fases como muscovita e caulinita. A Tabela 3 mostra a composição química e a Figura 10 as fases cristalinas.

Tabela 3 - Composição química do calcário dolomito calcítico (%)

CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Perda ao Fogo
34,19	10,84	20,78	2,39	1,11	0,40	0,08	0,03	30,8

Figura 10 – DRX do calcário dolomito calcítico *in natura*.



\*a: argilomineral; c: calcita; d: dolomita; m: muscovita; k: caulinita; q: quartzo

### 5.1.1.2 Distribuição de tamanho de partículas

A figura 11 mostra a distribuição granulométrica do calcário DC *in natura*, conforme recebido (DC1) e moído (DC2). A Tabela 4 mostra os valores absolutos para essa distribuição, na qual a fração de partículas de DC1 é representada, por exemplo, pelo valor  $D_{10\%} < 15,09 \mu\text{m}$ , o qual significa de 10% das partículas são menores que o referido diâmetro. Para DC2, o  $D_{10\%} < 4,85 \mu\text{m}$  (Tabela 4). Portanto, a amostra DC2 apresenta um incremento considerável dos finos. Já a quantidade de partículas  $< 1 \mu\text{m}$  não apresentou diferença tão expressiva e foi semelhante para os dois sorventes (1,2% para DC1 e 1,7% para DC2) (Figura 11).

A amostra DC1 apresentou granulometria bem mais grosseira, inclusive com partículas maiores de  $1000 \mu\text{m}$  (Figura 12 a). Já para DC2, verifica-se que praticamente 100% das partículas são menores que  $100 \mu\text{m}$ . A micrografia da distribuição granulométrica de DC1 dando ênfase à fração fina e grosseira, separadamente, pode ser vista na Figura 12.

Figura 11 - Distribuição granulométrica para o calcário dolomítico calcítico *in natura*.

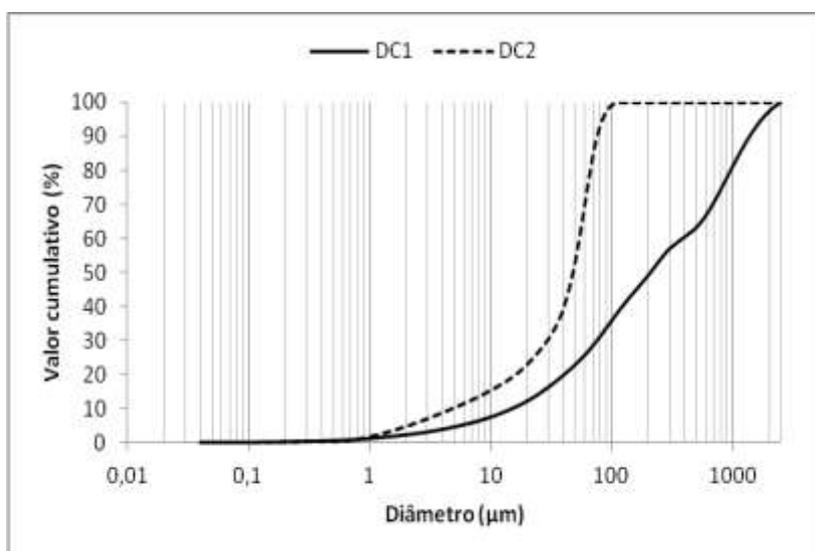


Tabela 4 - Distribuição de tamanho de partículas para DC1 e DC2

	Granulometria da amostra ( $\mu\text{m}$ )	
	DC1	DC2
$D_{10\%} <$	15,09	4,85
$D_{50\%} <$	209,52	47,94
$D_{90\%} <$	1382,26	76,11
$D_{\text{médio}}$	495,17	44,43

### 5.1.1.3 Densidade, área específica e porosidade B.E.T.

A baixa área específica para o calcário dolomito calcítico pode estar relacionada com seu processo de formação geológica, uma vez que calcários metamórficos são menos porosos quando comparados aos calcários sedimentares (Moraes, 1996). Este fato está de acordo com a microestrutura compacta observada ao MEV (Figura 12 b). Conforme era esperado, partículas de menor diâmetro médio (DC2) apresentaram área específica maior (Tabela 5). O volume de poros foi semelhante para DC1 e DC2, portanto a maior área específica para DC2 está ligada à menor granulometria média e ao incremento de finos (Tabela 5). Além disso, presume-se que DC1 não apresente poros internos à partícula, ou poros fechados. Este fato é sustentado pela densidade semelhante medida para DC2 (2,7 g/m<sup>2</sup>). Durante a moagem, os poros fechados são expostos e a área reativa da partícula aumenta.

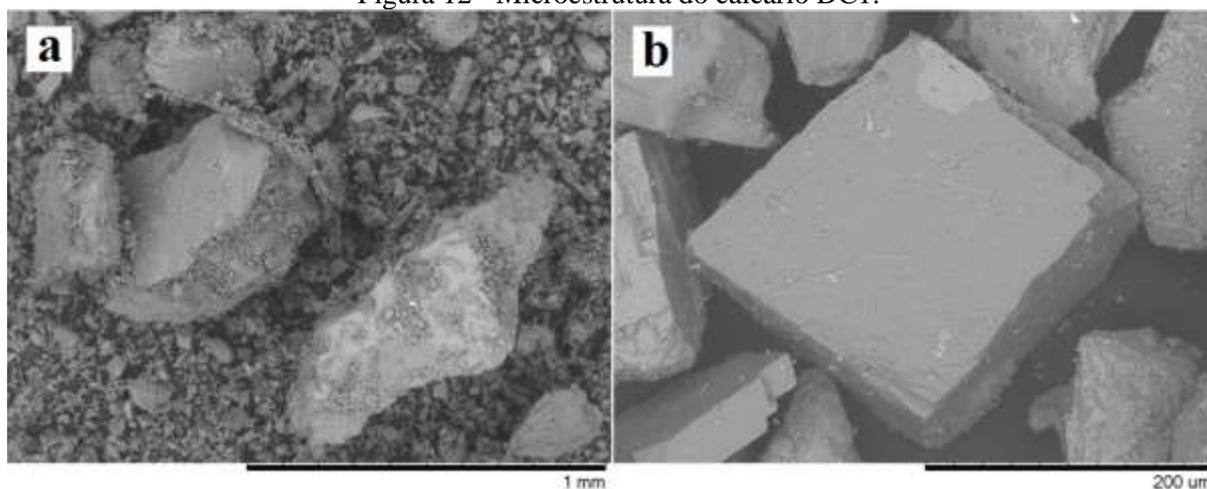
Tabela 5 – Densidade e textura de DC1 e DC2

	DC1	DC2
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	8,6	9,6
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,0102	0,0118
Densidade (g/m <sup>2</sup> )	2,85	2,72

### 5.1.1.4 MEV

De uma forma geral, o calcário dolomito calcítico *in natura* apresentou uma superfície compacta, mas com poros na superfície de algumas partículas (Figura 12 b), além da presença de ranhuras e “degraus” em outras. O formato das partículas mostrou-se bastante irregular, inclusive com partículas arredondadas; porém pode-se ver também o formato romboédrico característico dos cristais de calcita e dolomita (Figura 12 b).

Figura 12 - Microestrutura do calcário DC1.



### 5.1.2 Calcinação em TG/DTA

Neste estudo, foi avaliado o perfil das curvas de decomposição térmica do calcário dolomítico calcítico em atmosfera de oxigênio puro, e na presença de diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$ . Como descrito no item “Materiais e Métodos”, foram utilizados 12% de  $\text{CO}_2$  ao ar, para avaliar a decomposição térmica em atmosfera similar àquela encontrada em combustores convencionais; e 80% de  $\text{CO}_2$  mais 20%  $\text{O}_2$  para simular os efeitos da decomposição térmica em condições de oxicombustão.

#### 5.1.2.1 Influência da granulometria inicial na calcinação

Os testes em TG/DTA foram realizados para DC1 e DC2, para avaliar o efeito da granulometria na decomposição em diferentes atmosferas. Para DC1 foi verificado uma perda brusca de massa no início da calcinação, que não é observada para DC2 (Figura 13). Esta perda está relacionada com o fenômeno da decrepitação, no qual as pressões internas causadas durante o aquecimento e liberação de gases pode romper a partícula, fazendo com que a mesma salte do cadinho (ou cesta do TG/DTA). Isto pode justificar a maior perda de massa para DC1, em diferentes atmosferas (Tabela 6).

A decrepitação ocorre em determinados tamanhos de partículas, nas quais a difusão dos gases para o exterior é dificultada gerando uma pressão capaz de rompê-las. Assim, eventualmente partículas que sofrem decrepitação saltam para fora do cadinho resultando em perdas de massa. Partes das partículas são expulsas do cadinho e por isso a redução de massa?

Para DC1 a decrepitação ocorreu em todas as atmosferas de análise utilizadas, resultando em perdas de massa levemente maiores do que para DC2 na mesma atmosfera (Tabela 6). Porém, para DC2 o tamanho das partículas esteve adequado para evitar a decrepitação em todas as atmosferas, e como consequência as temperaturas de início da calcinação para DC2 foram maiores. A distribuição granulométrica com incremento dos finos para DC1 também pode ser observada na Figura 14 (a, c). Percebe-se que não há partículas maiores que  $\sim 500 \mu\text{m}$ , e a fratura de partículas torna-se cada vez maior abaixo  $\sim 200 \mu\text{m}$ , desenvolvendo grande porosidade nestas (Figura 14 b, d). Partículas menores que  $100 \mu\text{m}$  sem fraturas calcinaram gerando poros e grãos uniformes, porém onde existiam fraturas os grãos se desenvolveram mais.

A variação de massa em temperaturas inferiores à de calcinação para partículas de maior diâmetro médio, devido à decrepitação foi relatada no trabalho de Crnkovic *et al.* (2004). Ávila *et al.* (2006) também verificaram este fenômeno durante calcinação em TG, entre  $380$  a  $465^\circ\text{C}$  para atmosfera de ar sintético, e entre  $420$  a  $530^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio, com partículas de  $545 \mu\text{m}$  de diâmetro médio; granulometria próxima à da amostra DC1 *in natura*.

A decrepitação foi o principal efeito da maior granulometria de DC1. Ocorreu também uma pequena variação nas temperaturas de calcinação.

A temperatura de início da calcinação para DC1 esteve entre  $350$ - $378^\circ\text{C}$ , e para DC2 esteve entre  $384$ - $468^\circ\text{C}$ , porém, a temperatura de término da calcinação foi maior para DC1 em atmosfera de  $\text{O}_2$  e com  $12\%$  de  $\text{CO}_2$ . Possivelmente, as variações de temperatura ocorrem devido à maior resistência difusional, para maiores partículas. No entanto, este fato não ocorreu para concentrações de  $80\%$  de  $\text{CO}_2$ .

A análise dos dados deve sempre considerar que os calcários se diferenciam em suas distribuições de tamanho de partículas, principalmente pelo maior tamanho e quantidade de partículas grosseiras em DC1, mas havendo pouca diferença na quantidade de partículas coloidais. Em consequência da decrepitação, a distribuição de tamanhos deve mudar significativamente para DC1.

### 5.1.2.2 Efeito da atmosfera

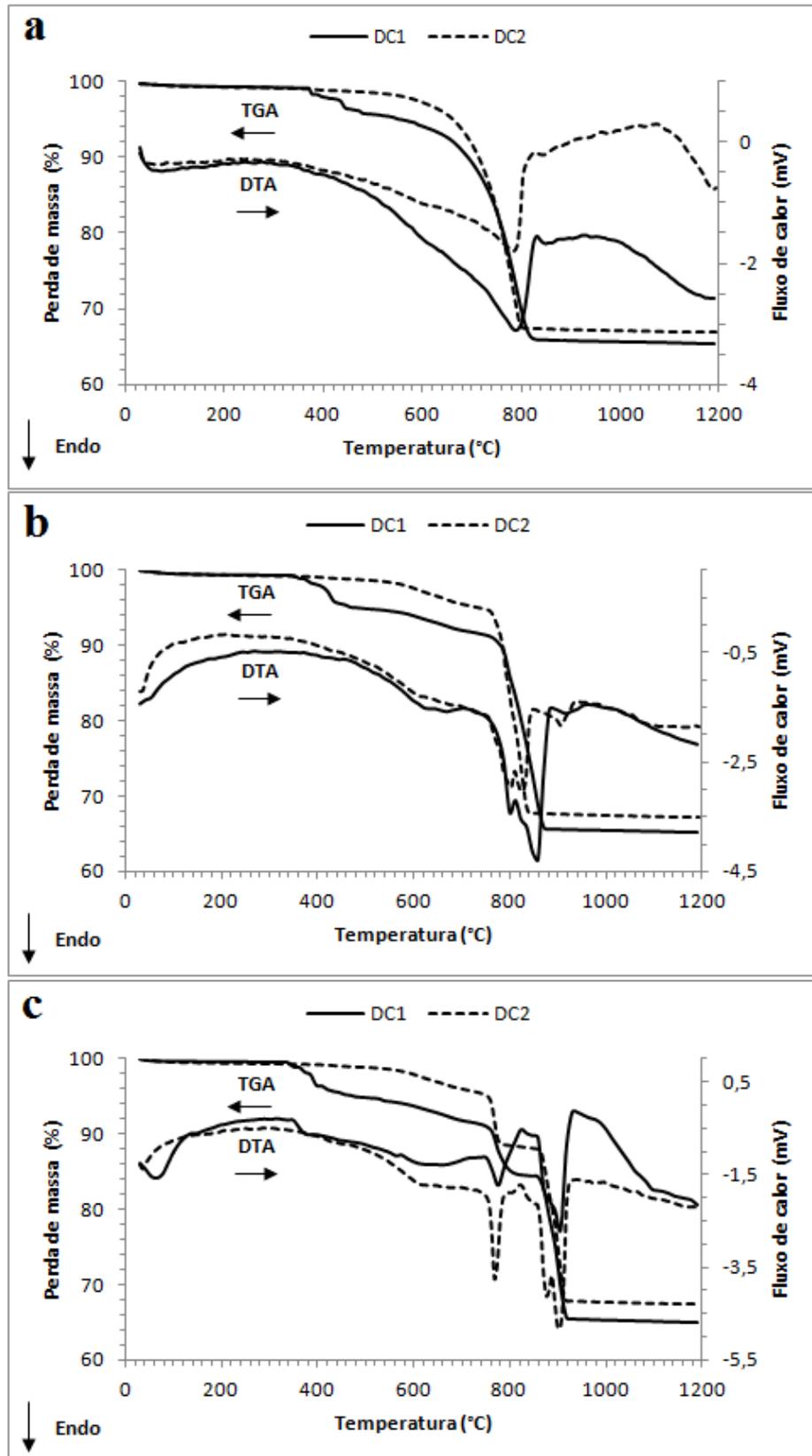
Em atmosfera de oxigênio, as curvas TG e DTA foram semelhantes, apresentando apenas um degrau e um pico endotérmico, respectivamente, característico da descarbonatação do calcário. A calcinação iniciou abaixo de 400°C, e o ponto de mínimo do pico endotérmico ocorreu em aproximadamente 800°C (Figura 13a, Tabela 6).

A curva TG dos calcinados em 12% de CO<sub>2</sub> mostrou comportamento similar ao encontrado nas curvas em O<sub>2</sub>, mas verificam-se diferenças mais significativas ao observar as curvas DTA com 12% de CO<sub>2</sub>. Nestas, observam-se dois picos endotérmicos entre 800 e 860°C (Figura 13b).

Em TG com 80% de CO<sub>2</sub> verifica-se a formação de dois degraus durante a decomposição térmica; e para as curvas DTA percebe-se a nítida separação dos dois picos endotérmicos entre 760 e 900°C (Figura 13c). A presença de MgCO<sub>3</sub> nesta amostra justifica este comportamento, pois de acordo com a literatura a magnesita se decompõe antes da calcita (Moraes, 1996; Sinton, 2006).

O aumento da concentração de CO<sub>2</sub> nas misturas gasosas provoca o aparecimento de dois picos endotérmicos, característicos da descarbonatação da dolomita e da calcita, e que não são vistos na calcinação em oxigênio. A perda de massa devido à descarbonatação do carbonato de magnésio ocorre como um pico constante em ~800°C; porém, a perda de massa resultante da descarbonatação do carbonato de cálcio resulta em outro pico endotérmico em temperaturas maiores (~900°C). O aumento da concentração de CO<sub>2</sub> resulta em um atraso na temperatura de início da calcinação do CaCO<sub>3</sub>, mas não do MgCO<sub>3</sub>, e como consequência os dois picos endotérmicos separam-se cada vez mais. Este efeito fica evidente ao se observar a Figura 13b-c. A separação da curva TG em dois degraus, decorrentes da calcinação do CaCO<sub>3</sub> e do MgCO<sub>3</sub>, só se torna visível ao utilizar 80% de CO<sub>2</sub> como atmosfera de queima (Figura 13c).

Figura 13 - Curvas TG/DTA para o calcário DC1 e DC2.



Atmosfera: a) O<sub>2</sub>; b) 12% de CO<sub>2</sub>; c) 80% de CO<sub>2</sub>.

O  $\text{MgCO}_3$  se decompõe em torno de  $400^\circ\text{C}$  porém, quando presente na dolomita, o Mg se encontra na forma de carbonato duplo de cálcio e magnésio. Segundo Fuertes *et al.* (1995), em torno de  $780^\circ\text{C}$  sob altas pressões de  $\text{CO}_2$ , o carbonato duplo se dissocia, e como consequência da alta temperatura o  $\text{MgCO}_3$  que se encontra em estado metaestável se decompõe, formando um degrau separado em TG.

A Tabela 6 mostra o atraso nas temperaturas de início (DC2) e término (DC1 e DC2) da calcinação. As variações de perda de massa não foram significativas e pode-se considerar que as mesmas estiveram praticamente constantes com o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  na mistura gasosa. A perda de massa similar encontrada neste trabalho, em diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$ , está de acordo com a curva de pressão de equilíbrio do  $\text{CO}_2$  para os carbonatos de cálcio e magnésio durante a calcinação, apresentado por Fuertes *et al.* (1995). Em condições pressurizadas e abaixo dos  $900^\circ\text{C}$ , o  $\text{MgCO}_3$  da dolomita se decompõe, mas o  $\text{CaCO}_3$  não. Porém, neste trabalho, as amostras foram submetidas a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , o que significa que ambos os carbonatos calcinaram, justificando a mesma perda de massa.

Tabela 6 - Temperaturas de início e término da calcinação, perda de massa em TG/DTA, e área específica

Amostra	Atmosfera	Temperatura de calcinação em TG ( $^\circ\text{C}$ )		Perda de massa (%)	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
		Início	Término		
DC1	$\text{O}_2$	378	856	34,5	-
DC1	12% $\text{CO}_2$	361	870	35	4,3
DC1	80% $\text{CO}_2$	350	917	35	12,6
DC2	$\text{O}_2$	384	804	33	-
DC2	12% $\text{CO}_2$	432	840	32,7	-
DC2	80% $\text{CO}_2$	468	918	32,5	-

A área específica medida para DC1 calcinado com 12% de  $\text{CO}_2$  foi de  $4,3 \text{ m}^2/\text{g}$ , e para 80% foi de  $12,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . O desenvolvimento de poros e grãos e a maior quantidade de finos nesta última pode justificar a maior área específica. Salienta-se que grandes espaços intergranulares são formados durante o crescimento dos grãos (Anexo 1), porém, é esperado encontrar áreas específicas menores para partículas com o aumento do tamanho de grão.

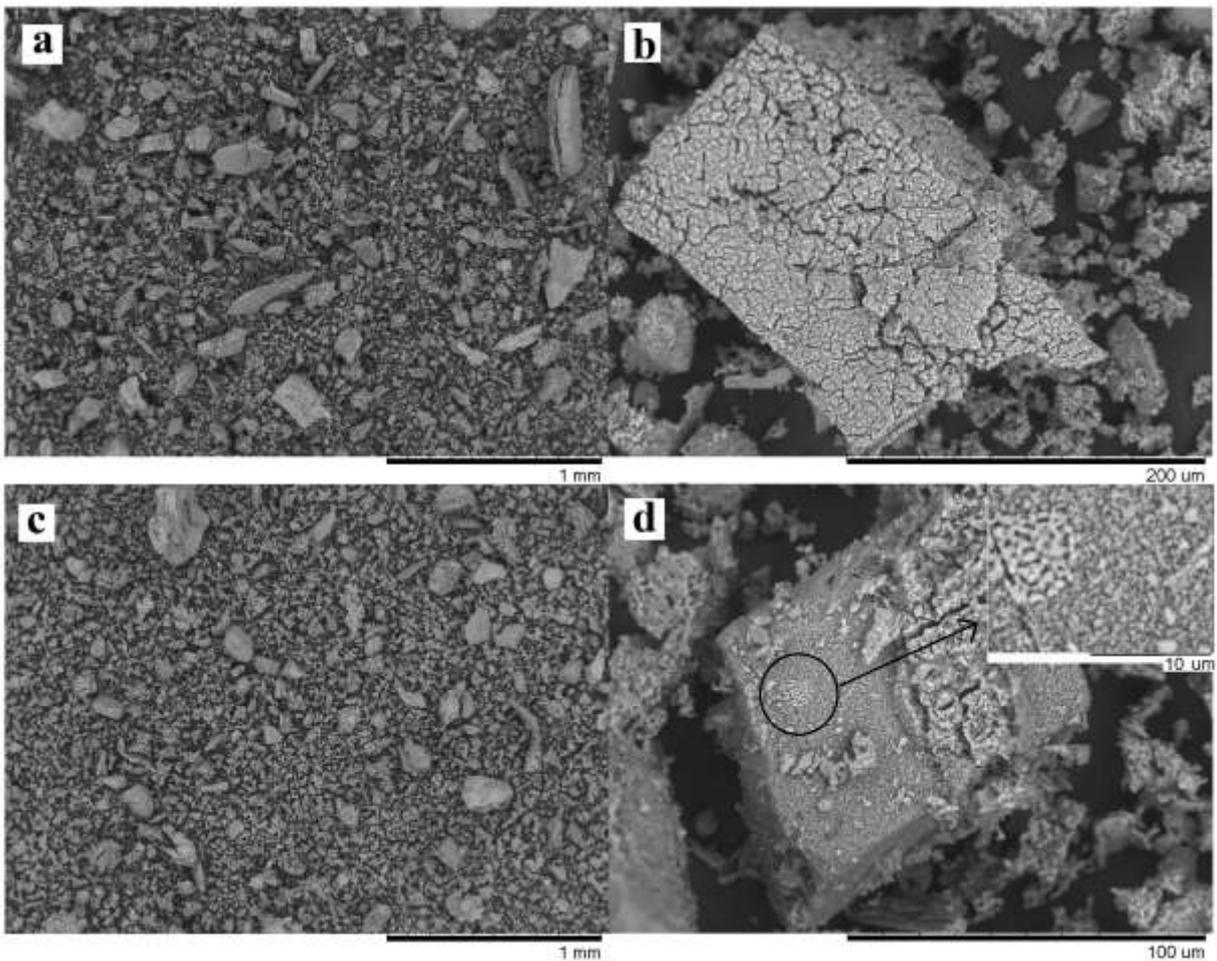
### 5.1.2.3 MEV

A temperatura de decomposição completa do calcário aumenta com o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ , como mostrado, e depois de um tempo a sinterização começa a ocorrer

(Chen *et al.*, 2007). Então, a temperatura de calcinação determina a estrutura de poro do CaO formado, ou mais precisamente, o ciclo térmico, ou seja, tempo e temperatura. Como todas as amostras calcinadas em TG estiveram submetidas a temperaturas de até 1200°C, e a calcinação já estava completa a 1000°C (Figura 13), um início de sinterização para DC1 e DC2 ocorreu. Este fato foi visualizado ao MEV pelo crescimento do tamanho de grãos (Figura 14 d). Porém, com 80% de CO<sub>2</sub> a sinterização parece ser menos importante do que o desenvolvimento de porosidade, devido à alta área específica encontrada (Tabela 6).

A microestrutura foi marcada por grande porosidade e crescimento dos grãos para ambas as concentrações de CO<sub>2</sub>, porém a porosidade foi mais uniforme para partículas em torno de 100 µm. Também foram observadas partículas com laminações, ausência de porosidade, e algumas fraturas (Anexo 1).

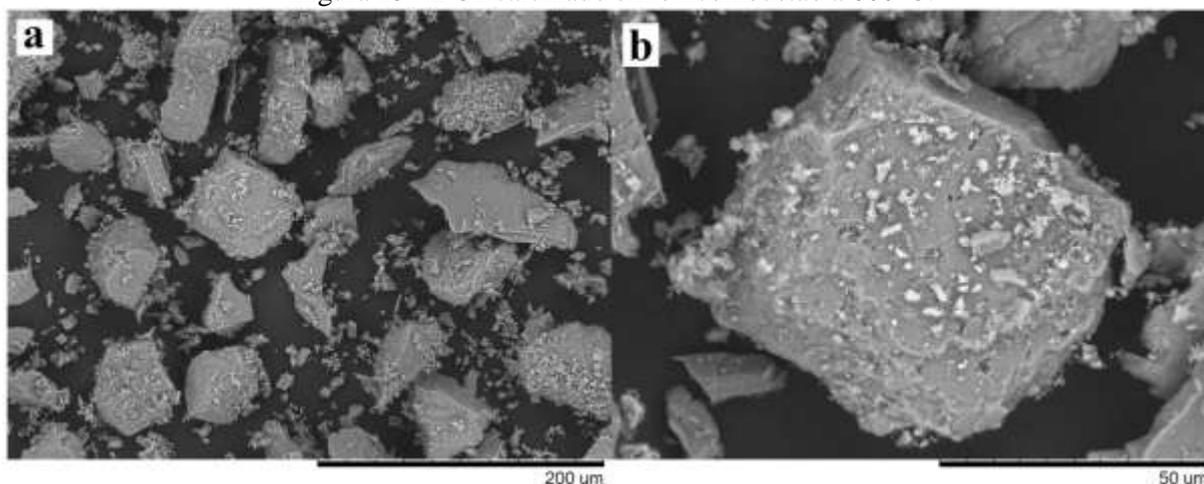
Figura 14 - MEV para DC1 calcinado em TG/DTA.



DC1 calcinado com: a, b) 12% CO<sub>2</sub>; c, d) 80% CO<sub>2</sub>.

Em razão da sulfatação direta do calcário em oxicomustão ocorrer com a calcinação apenas do carbonato de magnésio (temperatura abaixo de 866°C), uma caracterização microestrutural na calcinação é requerida para essa temperatura. Face a isso, foi conduzida a calcinação da amostra DC2 em TG a 800°C em atmosfera de oxicomustão. A microestrutura resultante foi marcada por baixo índice de fraturas e pouca porosidade, com aspecto de partícula compacta. A calcinação do  $\text{MgCO}_3$  ocorreu com poros virtualmente não visíveis ao MEV na ampliação utilizada, além de alguns poucos poros maiores na superfície, como mostrado na Figura 15. Na literatura, é mostrado que partículas de dolomita parcialmente calcinadas ( $\text{MgCO}_3$  calcinado) a 866°C em oxicomustão apresentaram uma porosidade muito estreita na superfície, relativa à decomposição do  $\text{MgCO}_3$ , o que implica no rápido bloqueio dos poros pela camada de  $\text{CaSO}_4$  formada na superfície (Fuertes *et al.*, 1995). Porém, neste caso, durante a formação da camada de produto, a calcinação do  $\text{CaCO}_3$  libera o  $\text{CO}_2$  de dentro para fora da partícula, formando uma camada de  $\text{CaSO}_4$  porosa. Além disso, Fuertes *et al.* (1995) verificaram maiores taxas de reação de sulfatação para partículas parcialmente calcinadas do que para dolomitas totalmente calcinadas (sulfatação direta x sulfatação indireta).

Figura 15 - DC2 calcinado em oxicomustão a 800°C.



### 5.1.3 Estudo da calcinação em forno

Os estudos de calcinação em forno foram realizados em diferentes temperaturas, 750, 850, 950 e 1000°C, e calcinados em ar e à pressão atmosférica.

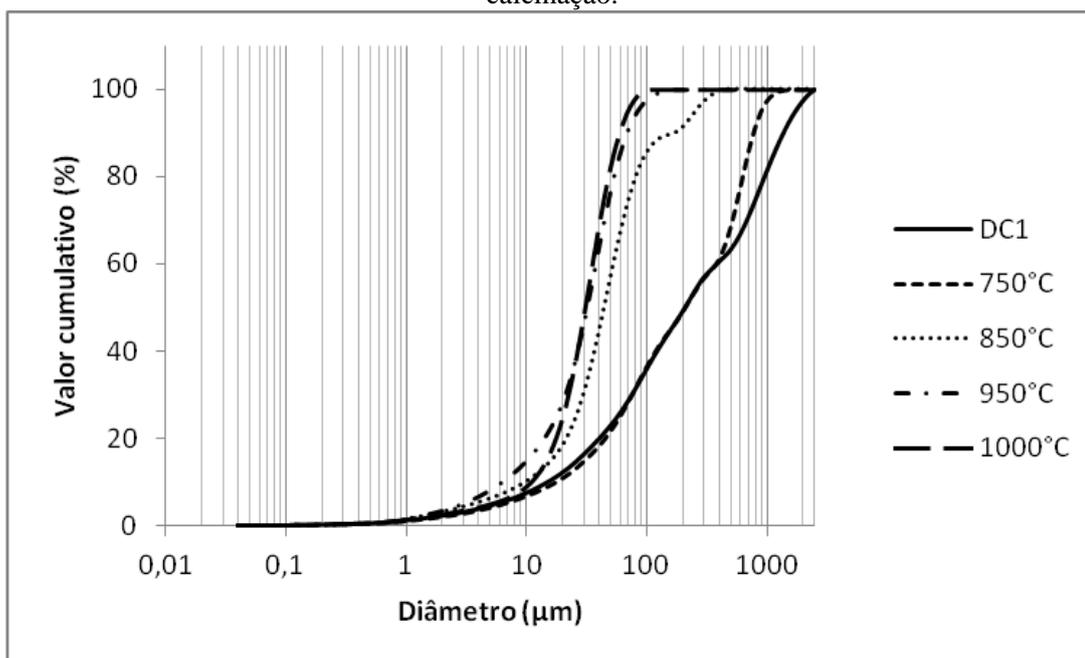
### 5.1.3.1 Influência da temperatura na granulometria final do sorvente

Na análise da granulometria do calcário DC1 calcinado em diferentes temperaturas, verificou-se uma tendência de diminuição do diâmetro médio e relativo das partículas, especialmente a partir de 850°C (Figura 16 a, d; Tabela 7).

Tabela 7 - Distribuição de tamanho de partícula para DC1 em diferentes temperaturas calcinação (em  $\mu\text{m}$ )

	DC1	750°C	850°C	950°C	1000°C
D <sub>10%</sub> <	15,09	17,87	9,74	6,34	11,11
D <sub>50%</sub> <	209,52	211,04	44,45	32,26	31,11
D <sub>90%</sub> <	1382,26	782,33	172,75	69,29	60,28
D <sub>médio</sub>	495,17	332,84	67,66	36,22	33,78

Figura 16 - Distribuição de tamanho de partícula para DC1 em diferentes temperaturas de calcinação.



Verificou-se que houve diminuição de diâmetro do D<sub>10%</sub>, o que significa um incremento de partículas finas (Tabela 7). Isto sugere que o rompimento de partículas é intensificado com o aumento da temperatura de calcinação, conforme pode ser observado ao MEV (Figura 16 a, b). Para 1000°C esta redução não foi tão expressiva, e esse fato pode estar

relacionado com a sinterização e agregação de partículas finas, aumentando o diâmetro das mesmas.

### 5.1.3.2 Influência da temperatura na área específica e porosidade B.E.T.

A 750°C a perda de massa para DC1 foi baixa, aumentando com o aumento da temperatura e estabilizando-se em ~30% quando calcinado a 1000°C durante uma hora. A perda de massa para DC1 em forno foi menor do que para calcinação em TG (32-35%), porém deve-se ressaltar que DC1 sofreu decrepitação em TG, e uma parte da amostra possivelmente saltou para fora do cadinho. Em forno, o tamanho do cadinho provavelmente não permitiu tais perdas. Por outro lado, em TG, a pequena quantidade de calcário utilizado (em massa, mg) facilita a calcinação completa da amostra.

A área específica e a estrutura do poro são afetadas pela temperatura de calcinação (Zhong e Bjerle, 1993). Ocorre o aumento de área específica com relação ao precursor *in natura*, de modo coerente com a diminuição de granulometria para a amostra DC1, já que partículas mais finas têm maior área específica. A partir de 950°C a área específica é menor do que a 850°C, e neste caso a sinterização parece estar ocorrendo, principalmente nas partículas finas que possuem maior energia na superfície (Tabela 8). O volume de poros não se alterou significativamente com o aumento da temperatura de calcinação (Tabela 8).

Tabela 8 - Perda de massa, área específica e porosidade B.E.T. para DC1 calcinado em diferentes temperaturas de calcinação

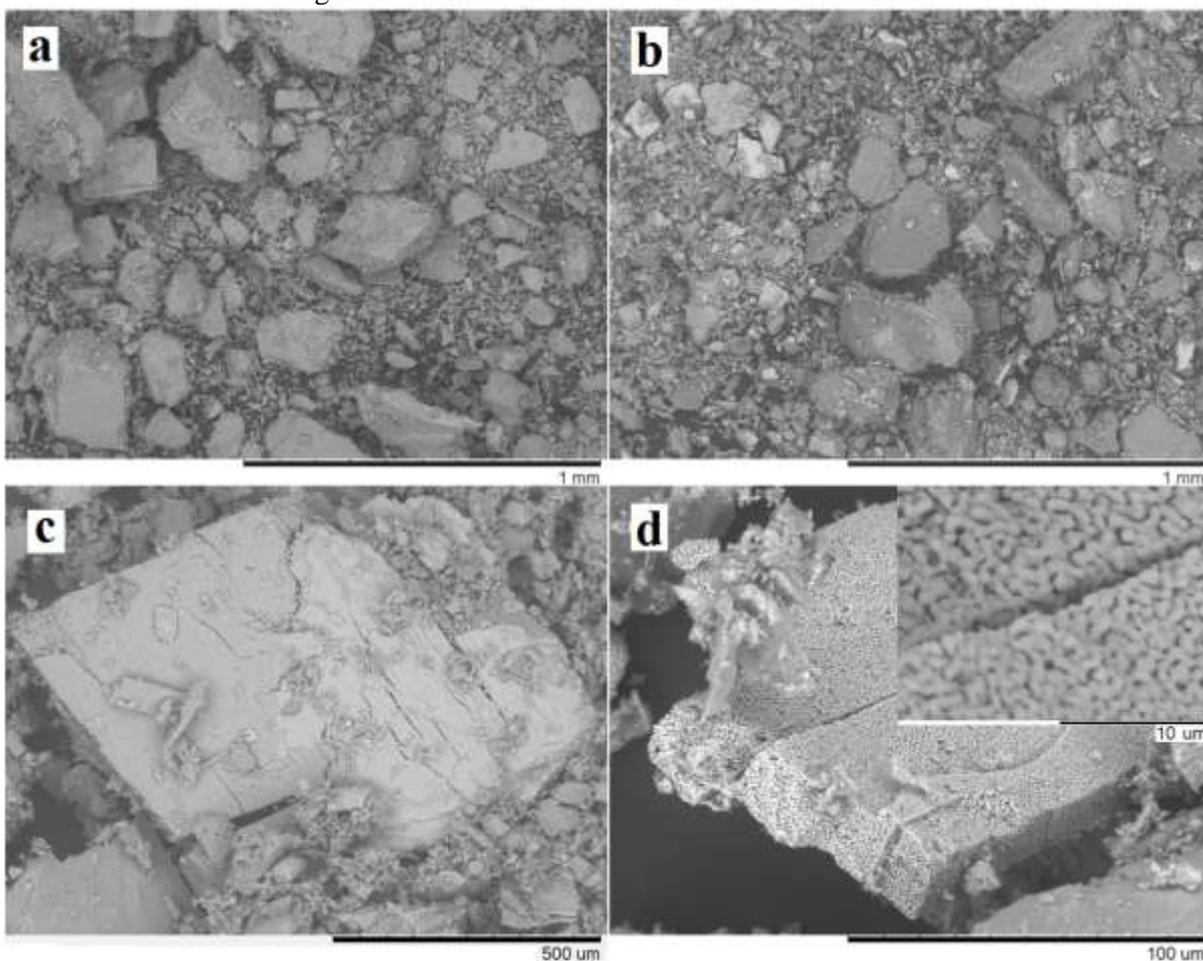
	DC1	750°C	850°C	950°C	1000°C
Perda de massa (%)	-	6,2	23,26	30,2	30,8
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	8,6	9,7	9,9	11,4	7,1
Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,0102	0,0117	0,0147	0,0129	-

### 5.1.3.3 MEV

A microestrutura desenvolvida durante a calcinação da amostra DC1 é composta por alguns poros, superfície desigual, micro e macrofraturas (Figura 16 a-c). Também há evidência de laminações em algumas partículas. O mesmo padrão de microestrutura foi verificado para a calcinação entre 750 e 950°C. A 1000°C a microestrutura é diferente, com grande crescimento de grãos e desenvolvimento de porosidade interconectada, expressiva para

algumas partículas, como mostrado da Figura 16 d. A diminuição de área específica para esta amostra com relação aos calcinados em temperaturas inferiores (Tabela 8) está de acordo com o aumento do tamanho de grão de CaO para DC1, conforme já mostrado em trabalhos anteriores (Chen *et al.*, 2007).

Figura 16 - Microestrutura do calcário DC1 calcinado.



DC1 calcinado em: a, c) 850°C; b) 950°C; d) 1000°C.

## 5.2 Influência da granulometria inicial do calcário sobre a granulometria final do calcinado

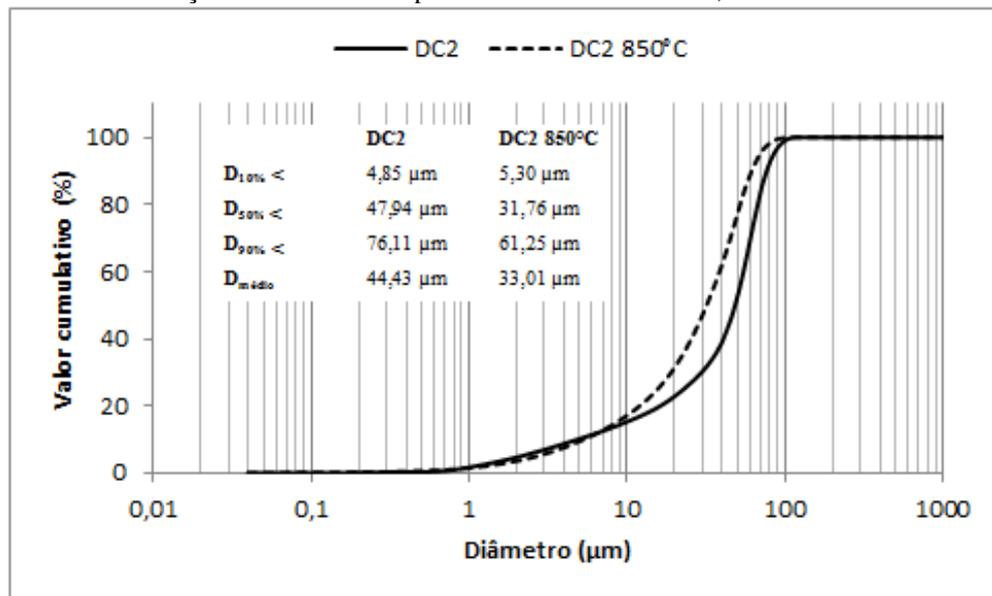
A calcinação em forno a 850°C por uma hora também foi realizada para a amostra DC2. A redução de diâmetro médio e relativo para esta amostra também ocorreu, mas de maneira menos intensa do que para DC1, como era esperado, por se tratar de um calcário mais fino (Figura 17). O  $D_{10\%}$  teve um leve aumento de diâmetro, mas pouco significativo, e está

ligado à fratura das partículas maiores. No entanto, o deslocamento da curva para diâmetro mais fino é mostrada claramente na Figura 17.

Tabela 9 – Perda de massa, área específica e densidade para DC2 calcinado

	Perda de massa (%)	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
DC2	-	9,6	2,72
DC2 calcinado	26,76	15	2,69

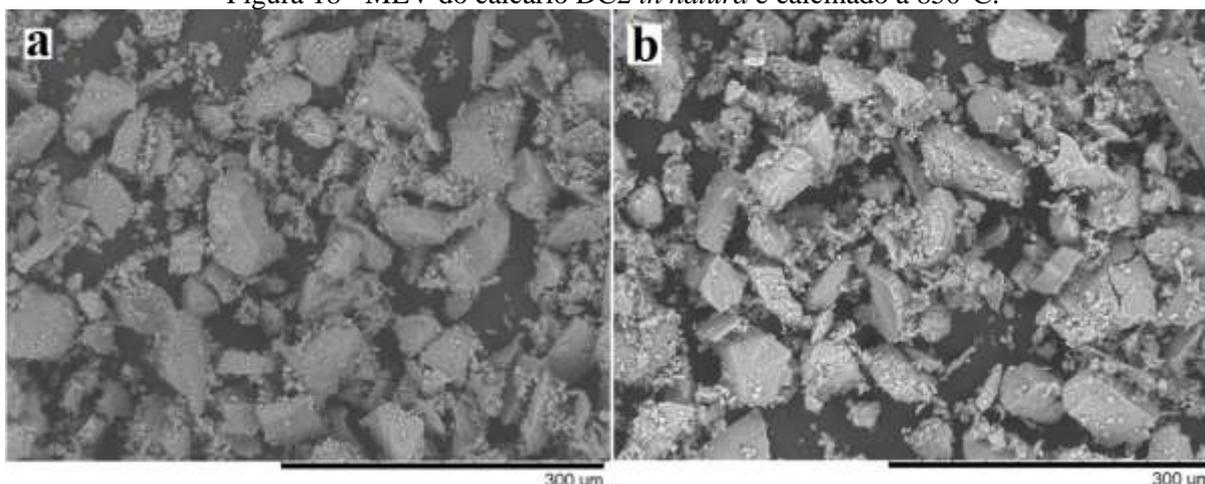
Figura 17 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra DC2, calcinada em forno a 850°C.



A perda de massa para o calcário dolomito calcítico foi maior para uma menor granulometria inicial (23,26% para DC1 e 26,76% para DC2 calcinado). Portanto, a menor granulometria é favorável a maior eficiência de calcinação, principalmente para leitos fixos.

A microestrutura de DC2 calcinado foi semelhante àquela encontrada para DC1 calcinada a 850°C, apresentando uma superfície compacta com alguns poros na superfície, e fraturas que justificam a redução de granulometria média e relativa (Figura 18 b) e o aumento de área específica (Tabela 9).

Figura 18 - MEV do calcário DC2 *in natura* e calcinado a 850°C.



a) DC2 *in natura*; b) DC2 calcinado a 850°C.

#### 5.2.1.1 Calcinação de DC2 por choque térmico

Para a calcinação por choque térmico, a amostra DC2 foi introduzida diretamente em forno previamente aquecido a 850°C, e mantido por aproximadamente 30 minutos. Em combustores convencionais, as partículas sofrem choque térmico ao serem injetadas no combustor, e a calcinação e sulfatação ocorrem simultaneamente.

A distribuição granulométrica do calcário DC2 calcinado por choque térmico foi semelhante à calcinação gradual em forno para a mesma amostra (Figura 19), com redução de diâmetro médio e relativo, em relação à amostra *in natura*. No entanto, o choque térmico gerou maior quantidade de finos, representado pelo menor  $D_{10\%}$ .

A microestrutura foi marcada por alguns poros, fraturas, superfície irregular e laminações (Figura 20 a, b). Fuertes *et al.* (1995) observaram altas taxas de sulfatação para injeção direta de uma dolomita com diâmetro médio de 128µm, e verificaram que a área de reação aumentou devido à formação de fraturas ao longo da superfície e de fragmentação. Para DC2 calcinado gradualmente e por choque térmico ocorre principalmente redução de diâmetro para as partículas mais grosseiras. DC1 apresentou decrepitação durante a calcinação em TG, e para diferentes atmosferas. Então, o tamanho de partícula pode influenciar na reatividade de calcários dolomíticos durante a aplicação em combustores convencionais, e a fratura devido ao choque térmico deve ser mais efetiva para partículas maiores. A menor perda de massa e a baixa área específica medida podem ser resultado do

menor tempo de exposição do calcário à temperatura de 850°C (~30 min) (Tabela 10). Portanto, o fator tempo pode ser importante à calcinação, não se descartando a influência de algum processo de sinterização superficial.

Figura 19 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra DC2, calcinado em forno a 850°C e por choque térmico.

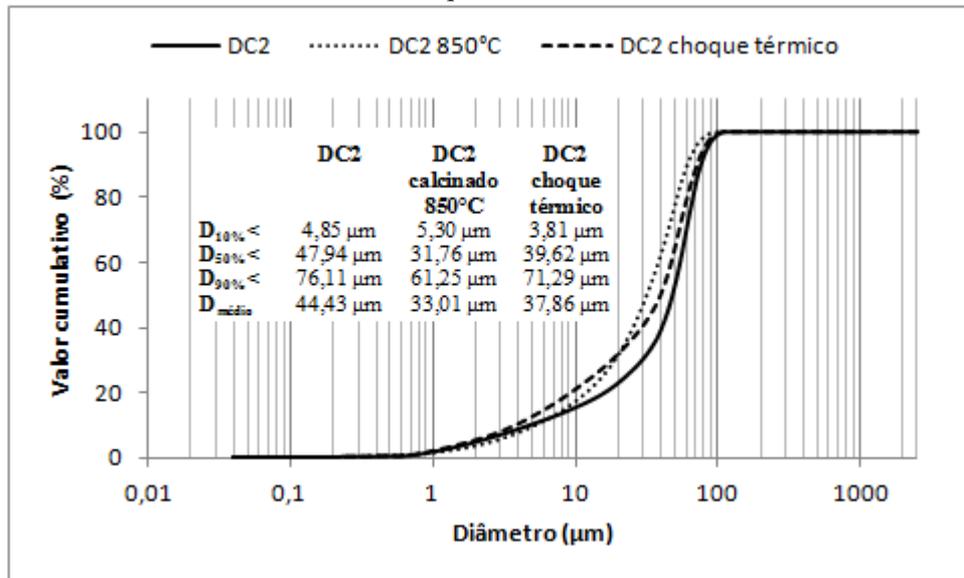
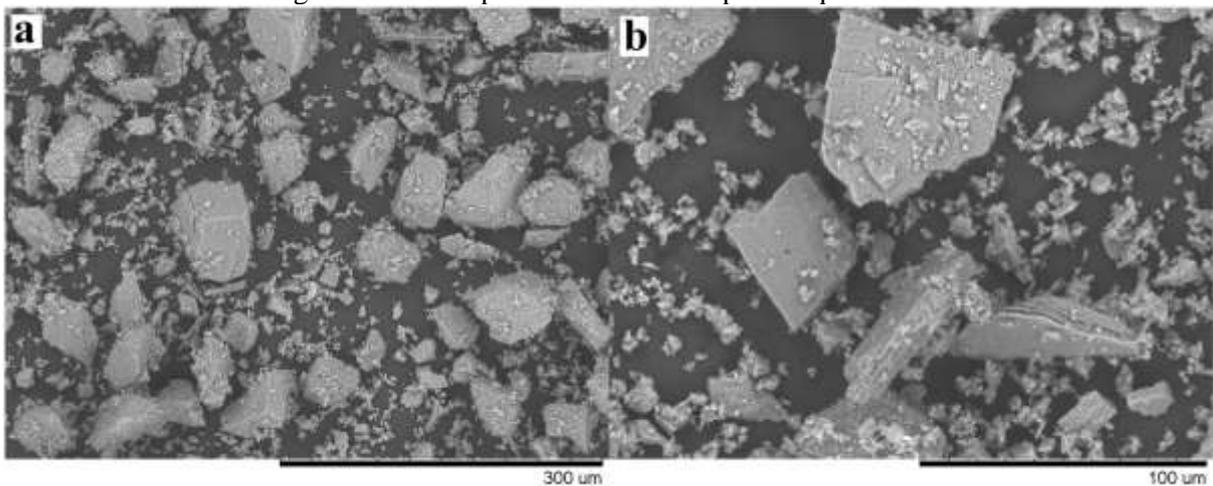


Tabela 10 – Perda de massa e área específica para DC2 calcinado por choque térmico

DC2 choque térmico	Perda de massa (%)	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
	16,91	10,8

Figura 20 - MEV para DC2 calcinado por choque térmico.



a) distribuição de partículas e fraturas; b) poros, superfície irregular e laminações.

### 5.2.2 Estudo na dessulfuração

Os ensaios de dessulfuração foram realizados em forno de resistência elétrica, tendo ar como atmosfera de queima. O calcário DC2 calcinado e o carvão foram acondicionados em forno em cadinho de alumina e então submetidos à queima gradual até 850°C, temperatura na qual permaneceram durante uma hora. A quantidade de calcário e carvão adicionados por ensaio foi aproximadamente a razão estequiométrica Ca/S=1, para evitar a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera do forno.

Durante a dessulfuração do gás de combustão do carvão, o SO<sub>2</sub> liberado é capturado pelo CaO formando uma nova fase sólida: a anidrita (CaSO<sub>4</sub>). O CaSO<sub>4</sub> formado tem maior volume molar que o sorvente que o originou, o que significa que ocorre uma densificação da partícula. A textura e a microestrutura do calcário mudam drasticamente neste processo.

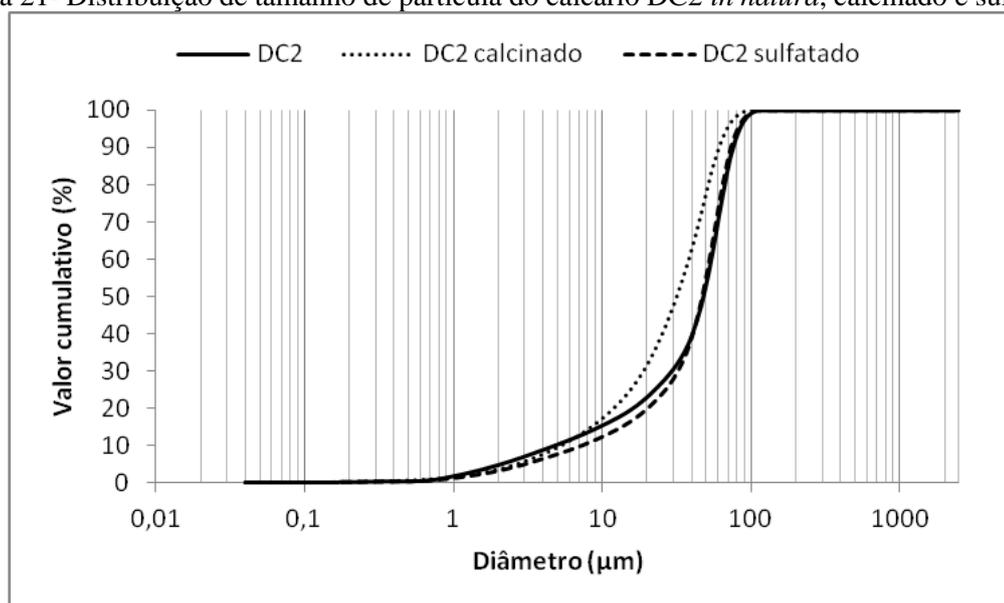
#### 5.2.2.1 Efeito na granulometria

O diâmetro médio e relativo das partículas sulfatadas foi superior ao do calcário calcinado (Tabela 11, Figura 21). A calcinação de DC2 em forno provocou redução de diâmetro médio e relativo, e durante a sulfatação houve um aumento destes diâmetros, com relação à partícula calcinada (Tabela 11). Com relação aos finos, houve aumento de diâmetro do D<sub>10%</sub>, com relação ao sorvente calcinado e não calcinado (Tabela 11). As partículas finas, <1 µm, apresentaram pouca variação. A redução de partículas finas após a calcinação pode estar relacionada com a sinterização das mesmas, com leve aumento de diâmetro. Já durante a sulfatação a redução de partículas finas pode estar relacionada com a formação da camada de CaSO<sub>4</sub> em torno das mesmas, além da sinterização que ocorre simultaneamente. Isto está de acordo com o fato de partículas menores reagirem primeiro. A formação de CaSO<sub>4</sub> nestas deve então ter se intensificado, e a difusão dos reagentes também pode ter sido facilitada pelo pequeno diâmetro da partícula.

Tabela 11- Distribuição de tamanho de partícula para DC2 *in natura*, calcinado e sulfatado (em µm)

	DC2	DC2 calcinado	DC2 Sufatado
D <sub>10%</sub> <	4,85	5,30	7,34
D <sub>50%</sub> <	47,94	31,76	47,02
D <sub>90%</sub> <	76,11	61,25	73,54
D <sub>médio</sub>	44,43	33,01	44,41

Figura 21- Distribuição de tamanho de partícula do calcário DC2 *in natura*, calcinado e sulfatado.



#### 5.2.2.2 Efeito na densidade e área específica

O comportamento da granulometria da partícula com a sulfatação é acompanhado pela redução de área específica para DC2 sulfatado com relação ao sorvente *in natura*, e ao sorvente calcinado a 850°C, conforme pode ser visto na Tabela 12. A grande redução de área específica está de acordo com a teoria onde uma camada de  $\text{CaSO}_4$  é rapidamente formada na fase de reação química na superfície, bloqueando a partícula à difusão dos reagentes gasosos, mantendo o núcleo da mesma não sulfatado. O ganho de massa de 12,25% com relação à partícula calcinada está de acordo com a presença de enxofre na partícula de calcário verificada por EDS (Figura 22 a, b).

Percebe-se uma redução de densidade da partícula calcinada para a partícula sulfatada. Durante a calcinação do calcário, o  $\text{CO}_2$  é liberado criando porosidade nas partículas, porém o volume se mantém praticamente constante, e assim a densidade também reduz. Com a sulfatação, a tendência é o fechamento dos poros pela camada de produto, mantendo a porosidade interna e aumentando a densidade (Tabela 12). Porém, a calcinação e sulfatação ocorrem simultaneamente, e a fina camada de produto permitiu a difusão de  $\text{CO}_2$  de dentro para fora da partícula gerando poros na superfície.

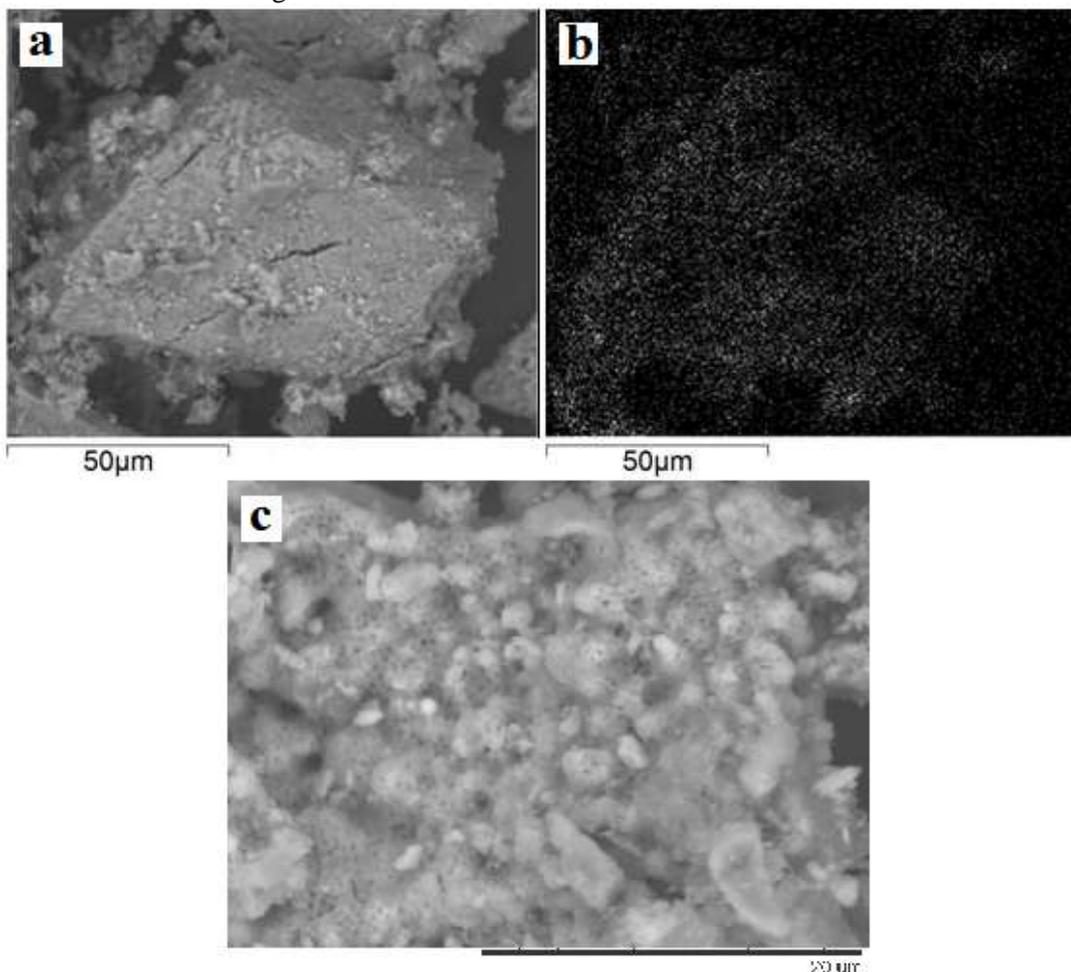
Tabela 12 - Densidade e textura para DC2 *in natura*, calcinado e sulfatado

	DC2	DC2 calcinado	DC2 Sufatado
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	9,6	15	4,8
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,72	2,69	3,08
Ganho de massa (%)	-	-	12,25

### 5.2.2.3 MEV

O mapeamento para o enxofre por EDS em DC2 após sulfatação revela a presença de pontos mais claros em toda superfície da partícula, representando a distribuição uniforme de enxofre em toda partícula, sugerindo que a mesma tenha sulfatado (Figura 22 a, b). Após sulfatação, é possível verificar a presença de poros arredondados na superfície da partícula, que sugerem a saída de CO<sub>2</sub> do interior da mesma enquanto esta ainda estava sulfatando. Isso ocorre porque a calcinação não foi completa a 850°C em forno.

Figura 22 - MEV/EDS do calcário DC2 sulfatado.



a,b) mapeamento para enxofre por EDS na partícula; c) aspecto da superfície sulfatada.

### 5.3 CALCÁRIO CALCÍTICO – C

#### 5.3.1 Caracterização do calcário *in natura*

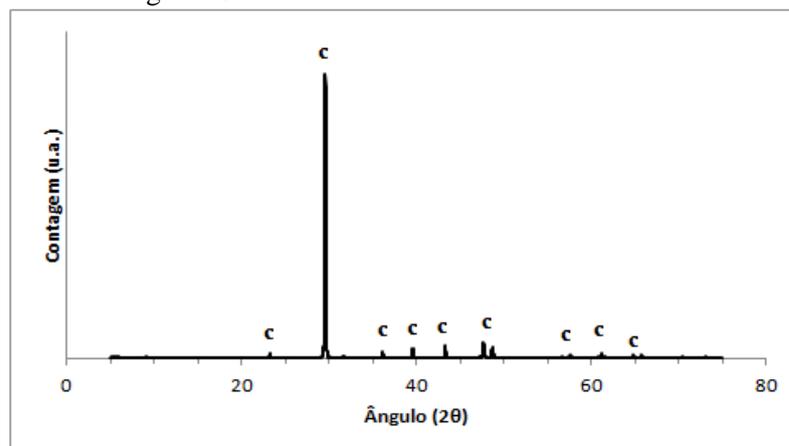
##### 5.3.1.1 Caracterização físico-química

O calcário calcítico é o mais puro entre os três calcários utilizados neste trabalho. A quantidade de impurezas é muito baixa e não há magnésio (Tabela 13), o que é também confirmado pela ausência de picos de dolomita no difratograma desta amostra (Figura 23). Basicamente só foi verificada a presença da fase calcita no DRX.

Tabela 13- Composição química do calcário calcítico (%)

CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Perda ao Fogo
56,6	-	0,40	0,21	0,07	0,04	-	0,02	43,2

Figura 23 - DRX do calcário calcítico *in natura*.



\* c: calcita

##### 5.3.1.2 Distribuição de tamanho de partículas

O calcário C1 foi recebido moído em menor granulometria que os demais calcários (DC1 e D1), então a separação entre as peneiras ABNT de malha 250 e 325 buscou padronizar a distribuição granulométrica com os calcários DC2 e D2, dando origem a C2.

Para C1 e C2, praticamente 100% das partículas foram menores que 100  $\mu\text{m}$  (Figura 25). A principal diferença na granulometria foi a fração de finos (Figura 26 a, c). O  $D_{10\%}$  para C1 foi de 2,35  $\mu\text{m}$ , e para C2 foi de 5,58  $\mu\text{m}$ , o que significa que a amostra C1 mostrou menor diâmetro dos finos do que C2 (Tabela 14). Isso está de acordo com o fato de a amostra C2 ter sido peneirada, com grande fração de finos sendo excluída da faixa escolhida. Além disso, a quantidade de partículas  $<1 \mu\text{m}$  para o calcário C1 foi mais expressiva, representando 3,9%; enquanto para C2 foi de 1,2% (Figura 24). Portanto, diferente dos outros calcários, C1 é mais fino que C2.

Figura 24- Distribuição granulométrica para o calcário calcítico *in natura*.

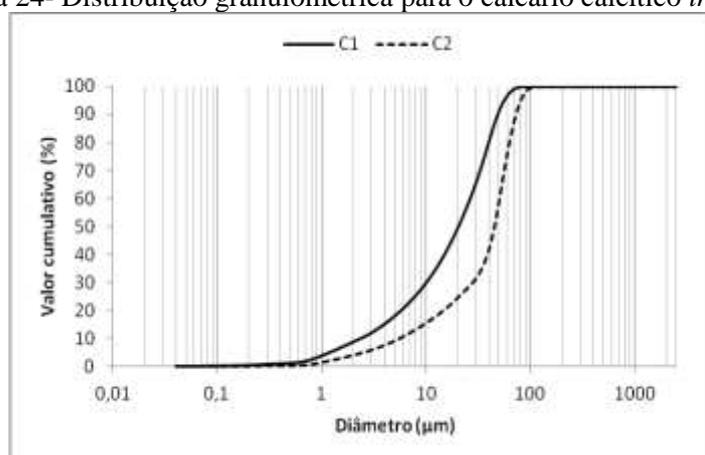


Tabela 14 - Distribuição de tamanho de partículas para C1 e C2

	Granulometria da amostra ( $\mu\text{m}$ )	
	C1	C2
$D_{10\%} <$	2,35	5,58
$D_{50\%} <$	20,45	45,37
$D_{90\%} <$	48,78	72,89
$D_{\text{médio}}$	23,51	42,16

### 5.3.1.3 Densidade, área específica e porosidade B.E.T.

A área específica medida para o calcário calcítico foi baixa (Tabela 15), por se tratar de um calcário metamórfico, e portanto mais compacto, como pode ser visto em imagens ao MEV (Figura 25). A área específica corresponde à presença de algumas fraturas, e textura irregular da superfície. O volume de poros foi pequeno conforme o esperado para este calcário (Tabela 15).

A densidade medida para as duas amostras foi bastante semelhante, e levemente maior para C1. A maior quantidade de partículas finas nesta amostra é o responsável pelo leve aumento de densidade, já que partículas muito finas possuem menos poros fechados do que partículas maiores, ou não os possuem, aumentando a densidade aparente.

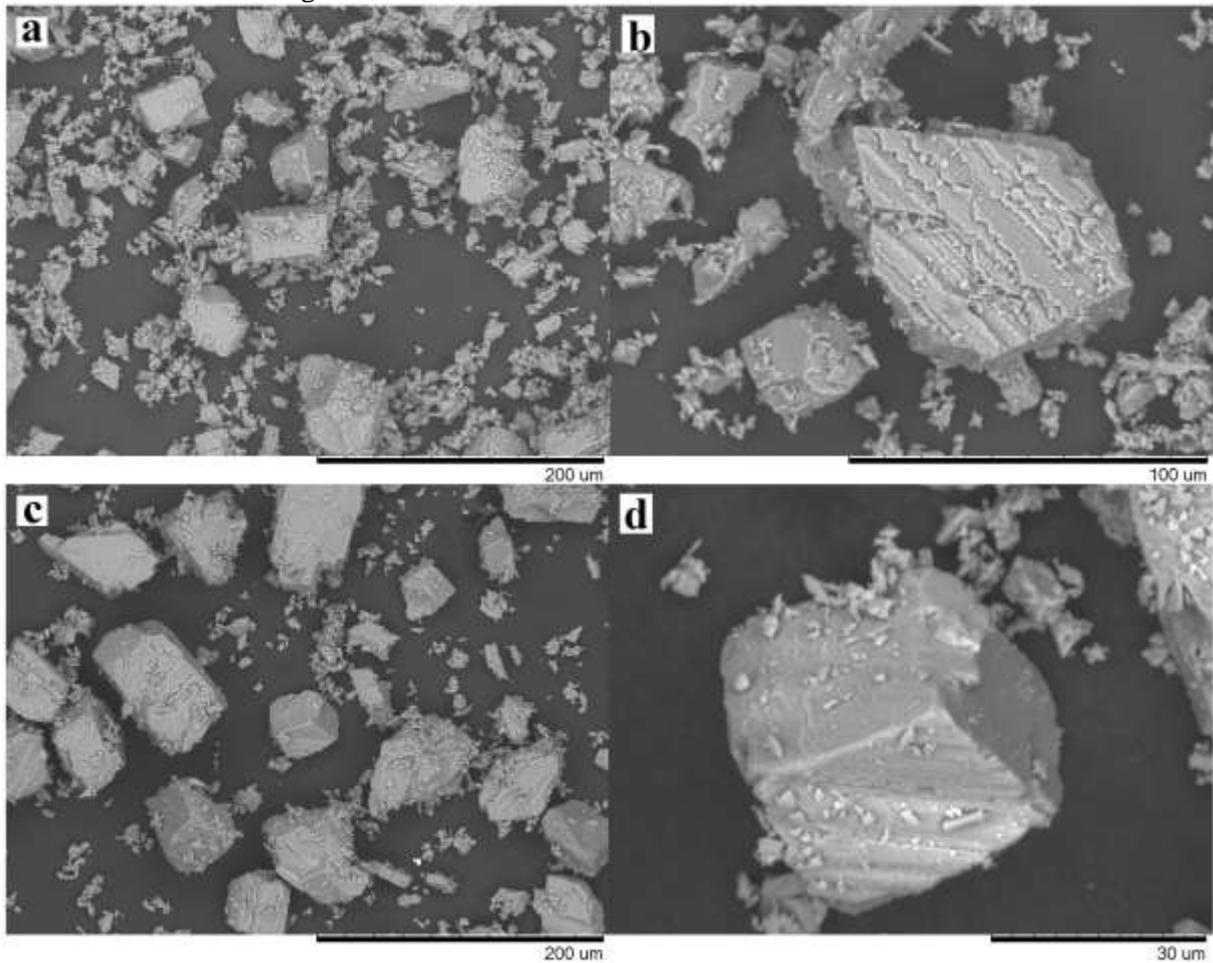
Tabela 15 – Densidade e textura de C1 e C2

	C1	C2
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	3,2	3,7
Densidade (g/m <sup>2</sup> )	2,73	2,67
Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,00312	0,00340

#### 5.3.1.4 MEV

A microestrutura é mostrada na Figura 25, com destaque para a superfície irregular de algumas partículas (Figura 25 b), pouca porosidade e o padrão de cristalização romboédrico característico dos cristais de calcita (Figura 25 d). É possível se observar a menor quantidade de finos para C2.

Figura 25- Microestrutura do calcário calcítico *in natura*.



a, b) C1; c, d) C2

### 5.3.2 Calcinação em TG/DTA

#### 5.3.2.1 Influência da granulometria inicial

Através de análise termogravimétrica em diferentes atmosferas, verificou-se um comportamento similar das curvas TG/DTA para C1 e C2 (Figura 26). Porém deve-se considerar que para este calcário as diferenças granulométricas *in natura* não foram muito expressivas. Por este motivo, as perdas de massa também foram próximas para C1 e C2 (Tabela 16). Em O<sub>2</sub>, observa-se que C1 começou a calcinar 30°C abaixo da temperatura de início de C2, o que pode ser atribuído à sua menor granulometria.

Em geral, as temperaturas de início de calcinação foram bastante próximas, e a decrepitação não foi observada nestas amostras para nenhuma das atmosferas estudadas. Porém, o calcário calcítico foi recebido em granulometria média mais fina que os demais calcários, e possivelmente não tenha sido criado condições à decrepitação destas partículas durante a calcinação em TG. Segundo trabalho de Crnkovic *et al.* (2004), a decrepitação de um calcário calcítico só foi observada para diâmetros médios acima de 390  $\mu\text{m}$ ; e para Ávila *et al.* (2006) um calcário calcítico com diâmetro médio de 545  $\mu\text{m}$  sofreu decrepitação durante calcinação em TG para atmosfera de ar sintético e de nitrogênio.

### 5.3.2.2 Efeito da atmosfera

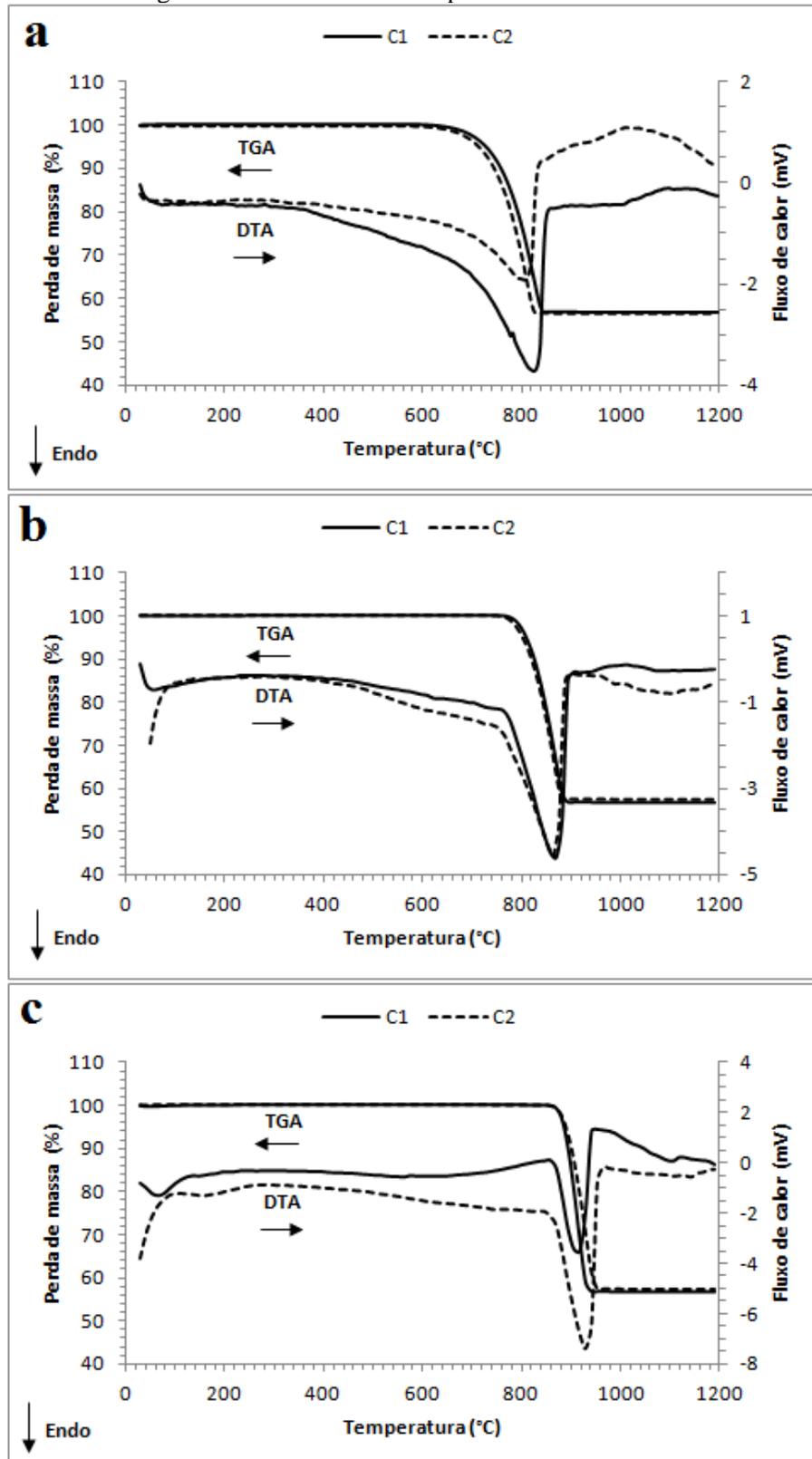
As curvas TG/DTA para o calcário calcítico seguiram a mesma tendência para todas as atmosferas utilizadas, apresentando somente um degrau e um pico endotérmico, respectivamente, característico da decomposição térmica do carbonato de cálcio (Figura 26). Este fato está de acordo com a ausência de dolomita nesta amostra.

Em oxigênio, a calcinação do calcário calcítico iniciou em torno de 600°C, porém com 80% de CO<sub>2</sub> a calcinação só iniciou em torno de 870°C. Assim, o principal efeito das altas concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera de queima foi o atraso nas temperaturas de início e término da calcinação, como pode ser visto na Figura 26 e na Tabela 16. A perda de massa foi a mesma em diferentes atmosferas de queima (Tabela 16). Os máximos nos picos endotérmicos de decomposição em diferentes composições gasosas também comprovam o atraso na decomposição do carbonato de cálcio (Figura 26). Resultados similares foram verificados por Zhong e Bjerle (1993), Chen *et al.* (2007) e García-Labiano *et al.* (2011).

Tabela 16 - Temperaturas de início e término da calcinação, perda de massa em TG/DTA e área específica

Amostra	Atmosfera	Temperatura de calcinação em TG (°C)		Perda de massa (%)	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
		Início	Término		
C1	O <sub>2</sub>	620	844	43	-
C1	12% CO <sub>2</sub>	780	894	43	-
C1	80% CO <sub>2</sub>	870	941	44	16,4
C2	O <sub>2</sub>	654	828	43	-
C2	12% CO <sub>2</sub>	765	882	43	-
C2	80% CO <sub>2</sub>	868	953	43	-

Figura 26 - Curvas TG/DTA para o calcário C1 e C2.

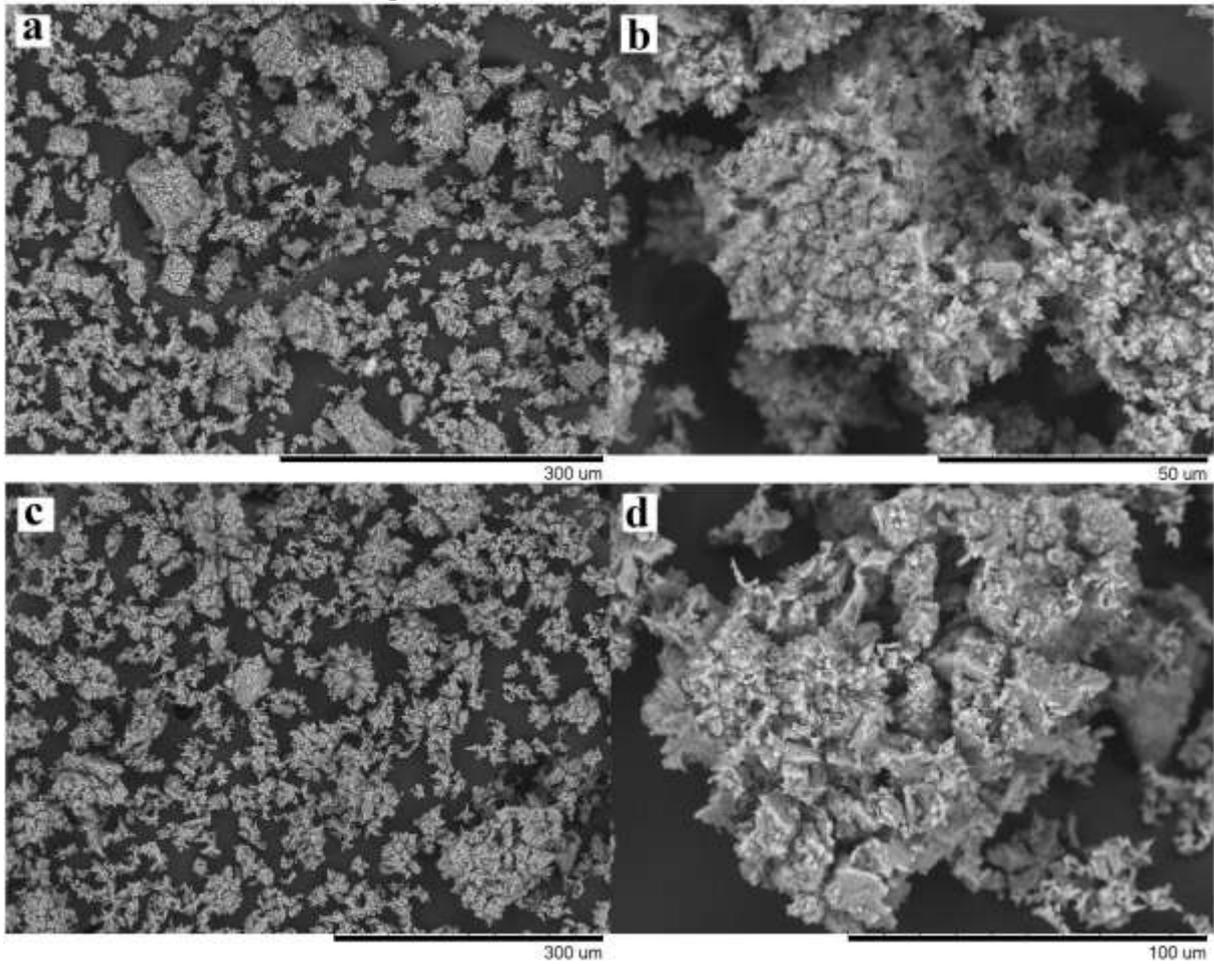


Atmosfera de: a) O<sub>2</sub>; b) 12% de CO<sub>2</sub>; c) 80% de CO<sub>2</sub>.

### 5.3.2.3 MEV

Na Figura 27 verifica-se que independente da concentração de CO<sub>2</sub>, a ruptura de partículas foi expressiva com o desenvolvimento da porosidade, e ocorreu de maneira uniforme. A microestrutura desenvolvida pelo calcário calcítico após calcinação em TG em atmosfera de CO<sub>2</sub> foi marcada pelo desenvolvimento e crescimento de grãos e dos espaços intergranulares (Anexo 2). A sinterização pode estar ocorrendo com 12% de CO<sub>2</sub>, já que a calcinação em TG ocorreu até 1200°C, e a amostra encontrava-se completamente calcinada em temperaturas inferiores. Em uma mesma atmosfera de queima, o aumento da temperatura diminui o tempo de decomposição completa do calcário (Chen *et al*, 2007). Porém, a 80% de CO<sub>2</sub> a sinterização parece não ter sido tão importante, já que a área específica aumentou muito (Tabela 16). Chen *et al.* (2007) mostraram em seus resultados que para um calcário calcítico calcinado com 80% de CO<sub>2</sub>, a área específica aumentou com a temperatura até 1000°C, e após essa temperatura diminuiu pela sinterização.

Figura 27 - Amostra C1 calcinada em TG.



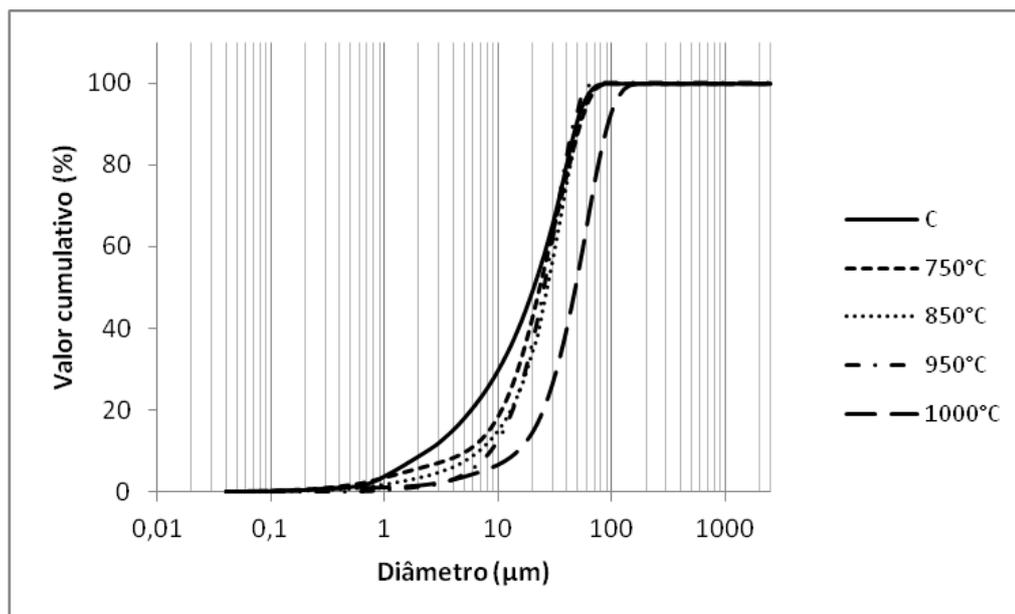
a, b) 12% de CO<sub>2</sub>; c, d) 80% CO<sub>2</sub>

### 5.3.3 Estudo da calcinação em forno

#### 5.3.3.1 Influência da temperatura na granulometria final do sorvente

O aumento da temperatura de calcinação leva a um aumento de diâmetro médio e relativo e este aumento foi muito mais marcante para calcinados a 1000°C (Figura 28). Ocorre um leve aumento com partículas >100 µm para calcinação em 1000°C.

Figura 28 - Distribuição granulométrica da amostra C1 sob diferentes temperaturas de calcinação.



Com relação aos finos, verificou-se um aumento gradual de diâmetro para o  $D_{10\%}$  com o aumento da temperatura, o que foi expressivo a  $1000^{\circ}\text{C}$  (Tabela 17). A quantidade de partículas finas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) também reduziu, variando de 4% para o sorvente *in natura* para  $\sim 0,5\%$  para C1 calcinado a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Durante os ensaios de calcinação em forno foi verificada a agregação da amostra C1 em todas as temperaturas utilizadas, embora menos expressiva a  $750^{\circ}\text{C}$ . A agregação das partículas calcárias e início de sinterização pode ser o principal fator no aumento do diâmetro médio e relativo com o aumento da temperatura. A sinterização parece ocorrer especialmente para as partículas finas, já que estas possuem grande área específica, que é a força motriz para o início da sinterização (Chen *et al.*, 2007). A Figura 29 a, b mostra a granulometria para C1 calcinado por 750 e  $950^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, com redução de partículas finas.

Tabela 17 - Distribuição de tamanho de partícula para C1 em diferentes temperaturas de calcinação (em  $\mu\text{m}$ )

	C1	$750^{\circ}\text{C}$	$850^{\circ}\text{C}$	$950^{\circ}\text{C}$	$1000^{\circ}\text{C}$
$D_{10\%} <$	2,35	5,26	6,75	8,58	14,85
$D_{50\%} <$	20,45	23,13	26,93	25,25	47,63
$D_{90\%} <$	48,78	52,60	51,70	45,93	92,07
$D_{\text{médio}}$	23,51	26,56	28,52	26,44	51,20

Portanto, a utilização de um calcário calcítico fino leva ao aumento de diâmetro, o que pode ter importância prática nos cálculos de fluidização de tempo de residência.

### 5.3.3.2 Influência da temperatura na área específica e porosidade B.E.T.

A perda de massa para C1 calcinado aumentou com o aumento da temperatura, estabilizando-se em torno de 43% quando calcinado 1000°C durante uma hora (Tabela 18). As altas temperaturas de início da calcinação em TG, em O<sub>2</sub> e com 12% de CO<sub>2</sub>, podem ser uma possível explicação para a baixa perda de massa entre 750-850°C em forno. A perda de massa resultou em aumento gradual de área específica e volume de poros com o aumento da temperatura (Tabela 18), o que está de acordo com a grande porosidade desenvolvida durante a calcinação, como se pode observar na Figura 29 c, d.

A porosidade advinda da calcinação foi um fator marcante para o calcário calcítico, sendo o seu desenvolvimento mais intenso quanto maior for a temperatura de calcinação. Apesar da aglomeração dos finos, a área específica aumentou devido ao desenvolvimento de poros arredondados e uniformes por toda superfície das partículas especialmente a 950°C (Figura 29 c), e pela presença de microfraturas. A 1000°C, a microestrutura apresentou grãos grandes de CaO e espaços intergranulares interconectados, e uniformes por todas as partículas (Figura 29 d; Anexo 2). Chen *et al.* (2007) também obtiveram aumento de tamanho de grão com o aumento de temperatura para calcário calcítico calcinado em ar. Segundo o mesmo autor, a temperatura tem grande influência no tamanho de grão de CaO calcinado, especialmente em ar, já que a energia de vibração dos átomos aumenta com o aumento da temperatura. Então, um aumento na taxa de movimento do contorno de grão com o aumento da temperatura resulta em crescimento no tamanho de grão.

A área específica de C1 calcinado aumentou com o incremento da temperatura até 1000°C, independente do tamanho de grão também aumentar. Zhong e Bjerle (1993) obtiveram um pico de área específica B.E.T. para um calcário calcítico a 1000°C, com redução após esta temperatura devido à sinterização das partículas. Um início de sinterização ocorreu para C1 calcinado a 1000°C, como é mostrado na Figura 29 d, pelo aumento no tamanho dos grãos, ligação entre eles e algumas partículas coalescidas (Anexo 2). Existe a possibilidade de partículas de diâmetros maiores apresentarem grande desenvolvimento de poros e grãos nas regiões externas das mesmas, pela ação direta do calor irradiado do forno, além da própria temperatura. Como a porosidade interconectada é expressiva na região externa, isto facilitaria o acesso ao interior da partícula favorecendo a completa calcinação, o que justificaria o aumento de área específica com o aumento de tamanho de grão para C1

calcinado entre 950-1000°C. A maior perda de massa para C1 calcinado a 1000°C, quando comparado com calcinação a temperaturas inferiores, dá suporte a esta ideia (Tabela 18).

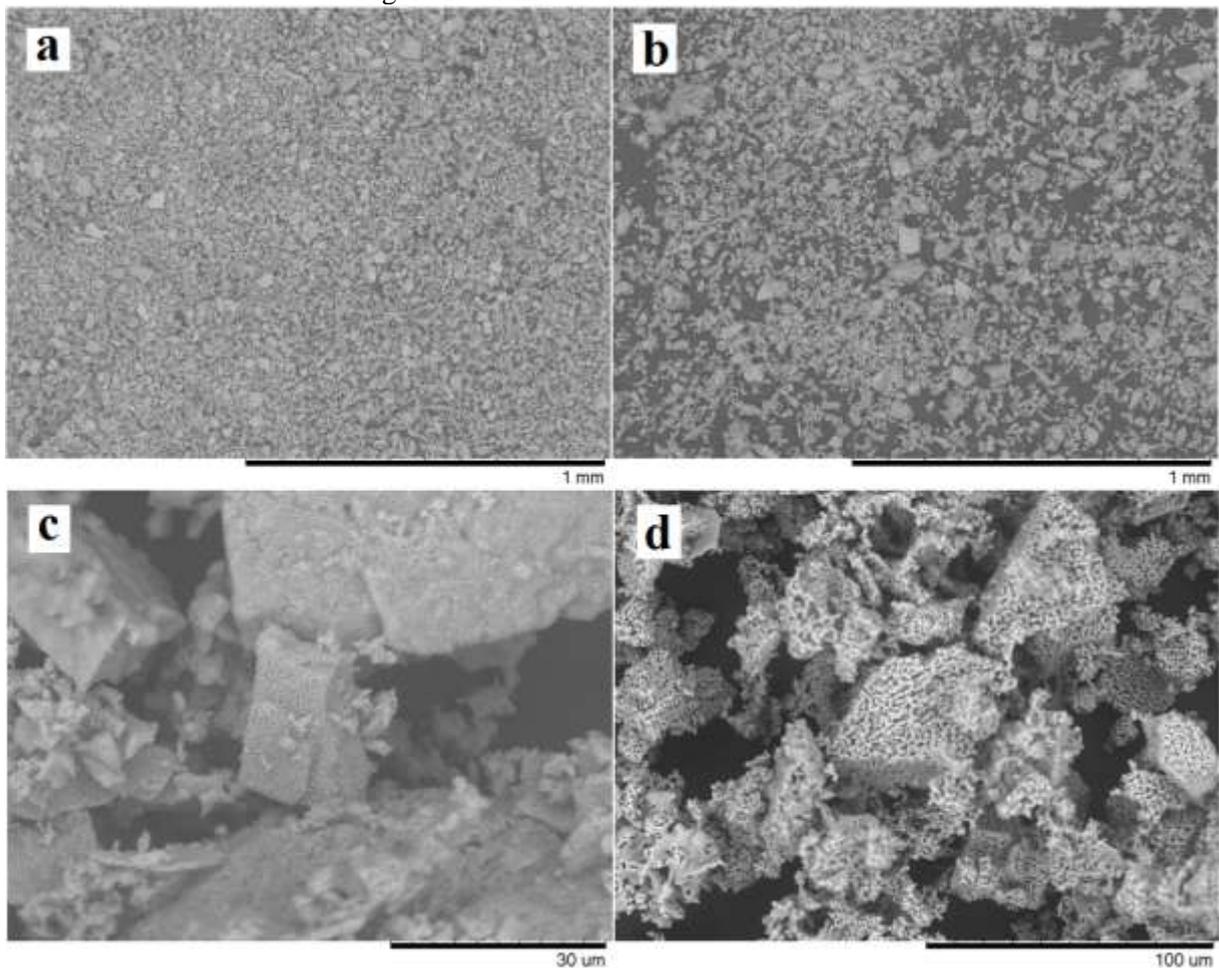
Tabela 18 - Perda de massa, área específica e porosidade B.E.T. para C1 calcinada em diferentes temperaturas

	C1	750°C	850°C	950°C	1000°C
Perda de massa (%)	-	3,32	16,64	42,3	43,2
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	3,2	3,3	3,7	5,6	6,7
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,00312	0,00412	0,00455	0,00669	0,00851

### 5.3.3.3 MEV

A imagem ao MEV mostra a granulometria desenvolvida durante a calcinação. A grande porosidade desenvolveu-se com o aumento da temperatura, e a 1000°C houve crescimento de grão de CaO.

Figura 29 - MEV do calcário C1 calcinado.

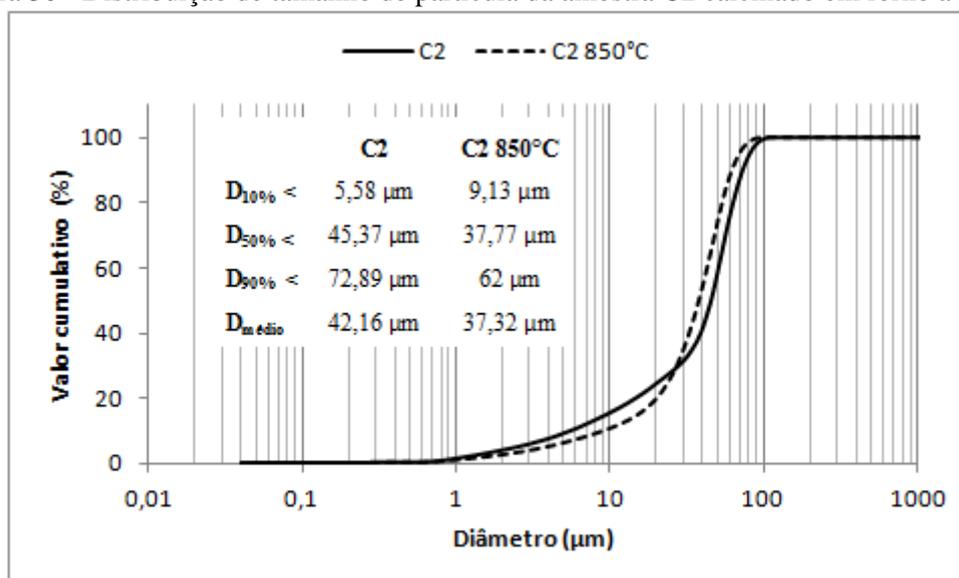


a) 750°C; b, c) 950°C; d) 1000°C.

### 5.3.3.4 Influência da granulometria inicial do calcário C2

Para C2 calcinado a 850°C, há uma redução de diâmetro médio e relativo para as partículas mais grossas e aumento da fração mais fina, com relação à C2 *in natura* (Figura 30). Isso mostra a importância dos finos presentes em C1 durante a calcinação e sinterização. Para C1, houve o aumento do diâmetro com aumento de temperatura para todas as faixas granulométricas.

Figura 30 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra C2 calcinado em forno a 850°C.

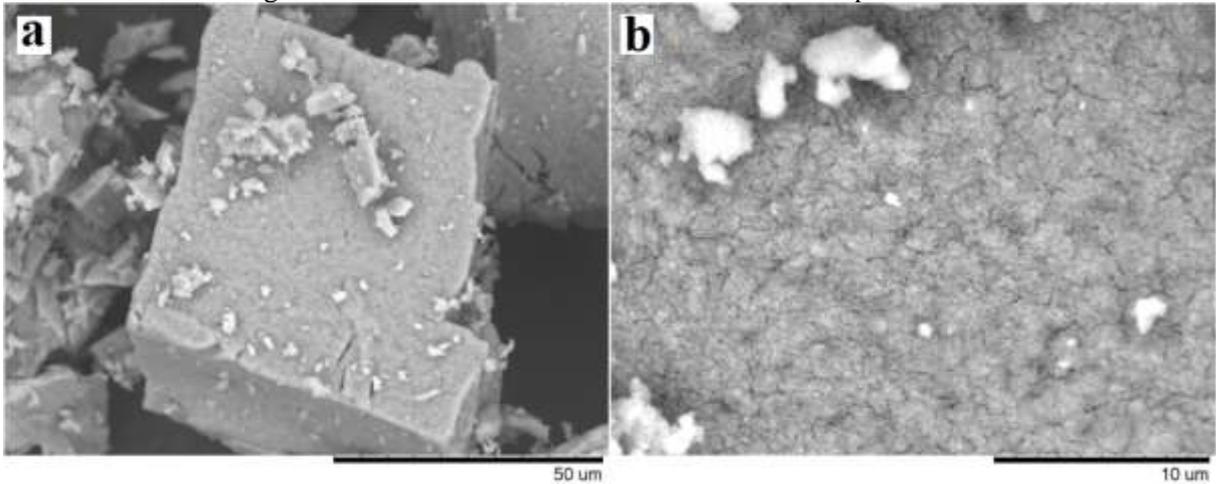


A redução na granulometria é confirmada pelas imagens ao MEV, que revelam micro e macrofraturas nas partículas (Figura 31 a), com destaque para a grande porosidade na superfície (Figura 31 b). Esta microestrutura justifica o grande aumento de área específica de 3,7 m<sup>2</sup>/g para 13,7 m<sup>2</sup>/g, e a redução de densidade de 2,67 para 2,38 g/cm<sup>3</sup> para C2 depois de calcinado a 850°C (Tabela 19).

Tabela 19 – Perda de massa, área específica e densidade para C2 calcinado

	Perda de massa (%)	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
C2	-	3,7	2,67
C2 calcinado	36	13,7	2,38

Figura 31 - MEV do calcário C2 calcinado a 850°C por 1 hora.

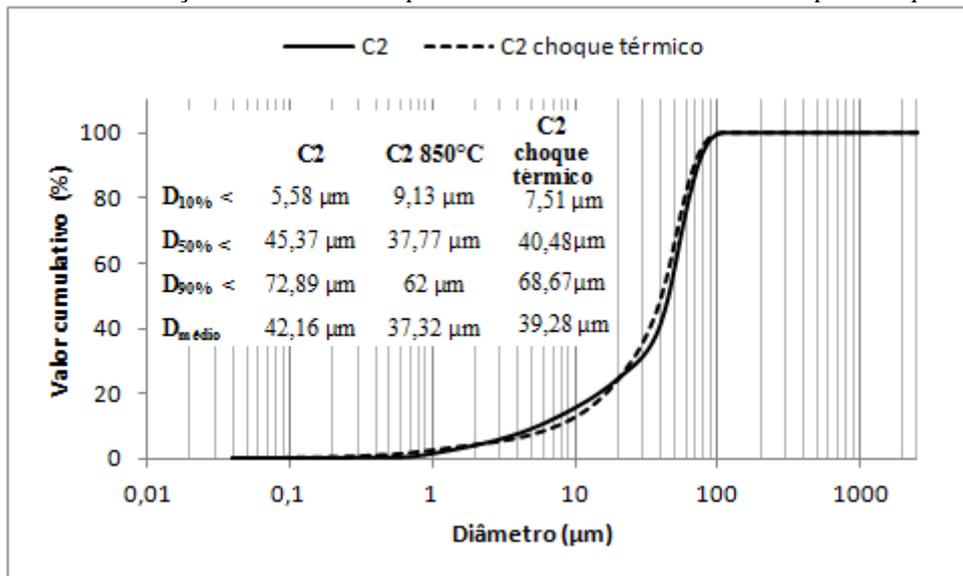


a) formato da partícula; b) poros e microfraturas na superfície.

### 5.3.3.5 Calcinação de C2 por choque térmico

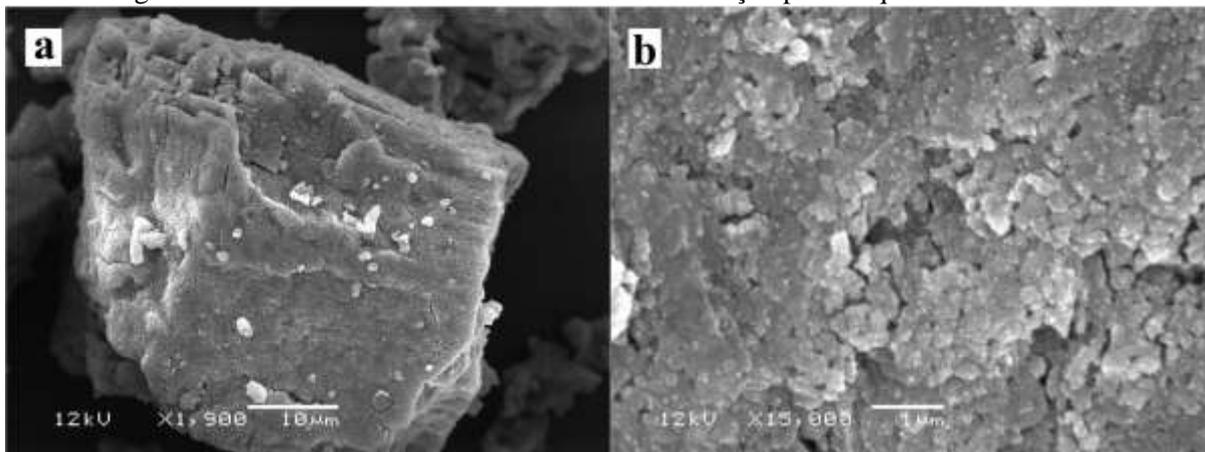
A distribuição granulométrica sofreu redução de diâmetro médio e relativo pela introdução do calcário calcítico em temperaturas elevadas, comportamento similar ao verificado para C2 calcinado a 850°C com aquecimento gradual, porém menos intenso (Figura 32). Também se observou o aumento de diâmetro dos finos ( $D_{10\%}$ ) com relação ao sorvente *in natura*.

Figura 32 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra C2 calcinado por choque térmico.



A microestrutura resultante do choque térmico foi marcada pelo desenvolvimento de poros, fraturas e superfície irregular, como mostrado na Figura 33 (a, b). Devido ao pequeno tempo de patamar (~30min) em choque térmico, a difusão pode ter sido dificultada por tratar-se de um calcário compacto, o que explicaria a baixa perda de massa (14%), resultando em pequena área específica (4,3 m<sup>2</sup>/g).

Figura 33 - MEV do calcário C2 submetido à calcinação por choque térmico a 850°C.



a) formato da partícula; b) poros na superfície.

#### 5.3.4 Estudo na dessulfuração

A dessulfuração foi realizada a 850°C com a introdução do carvão e do calcário C2 previamente calcinado ao forno, com aquecimento gradual dos mesmos.

##### 5.3.4.1 Efeito na granulometria

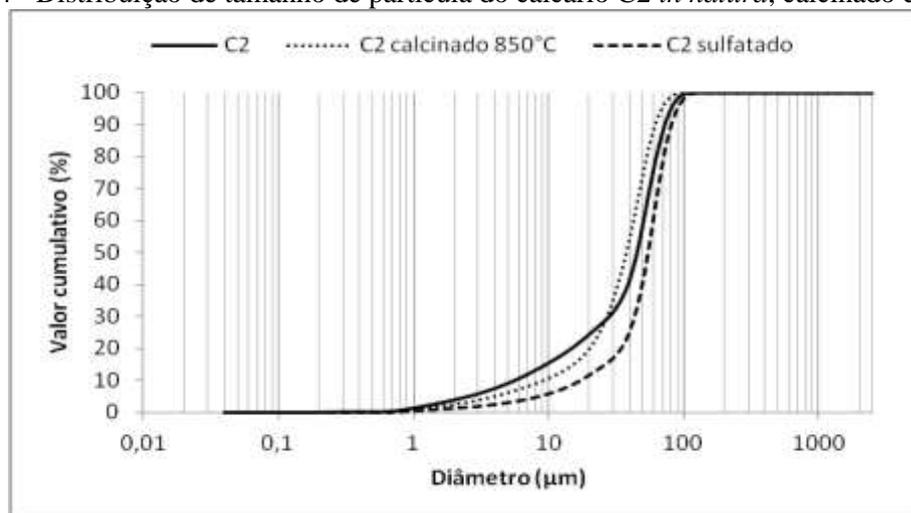
Após sulfatação de C2, é notável o aumento no diâmetro médio e relativo das partículas sulfatadas com relação ao sorvente, especialmente o calcinado (Tabela 20). Com relação aos finos, também houve expressivo aumento no diâmetro para o D<sub>10%</sub>, e redução da quantidade de partículas <1 μm, variando do sorvente *in natura* para C2 sulfatado de ~1,5% para 0,5%, respectivamente (Figura 34). Quando C2 foi apenas calcinado a 850°C, a quantidade de partículas <1 μm reduziu para aproximadamente 1%, o que pode ser resultado da sinterização. Com a sulfatação, esta redução de partículas finas pode estar relacionada com

a formação de  $\text{CaSO}_4$  e aumento de diâmetro das partículas, além da sinterização que pode ocorrer simultaneamente com as mesmas.

Tabela 20 - Distribuição de tamanho de partícula para C2 *in natura*, calcinado e sulfatado (em  $\mu\text{m}$ )

	C2	C2 calcinado	C2 sulfatado
$D_{10\%} <$	5,58	9,13	17,19
$D_{50\%} <$	45,37	37,77	54,74
$D_{90\%} <$	72,89	62	81,52
$D_{\text{médio}}$	42,16	37,32	52,95

Figura 34 - Distribuição de tamanho de partícula do calcário C2 *in natura*, calcinado e sulfatado.



#### 5.3.4.2 Efeito na densidade e área específica

A formação de uma camada de sulfato em torno do calcinado é confirmada pela presença de enxofre durante um mapeamento por EDS, através de pontos brancos pela superfície da partícula (Figura 35 a, b). O ganho de massa de ~15% com relação ao calcinado também confirma que a sulfatação tenha ocorrido (Tabela 21).

Durante a sulfatação verifica-se a densificação do calcinado, com grande redução de área específica e do volume de poros pelo bloqueio dos mesmos, como pode ser observado na Tabela 21.

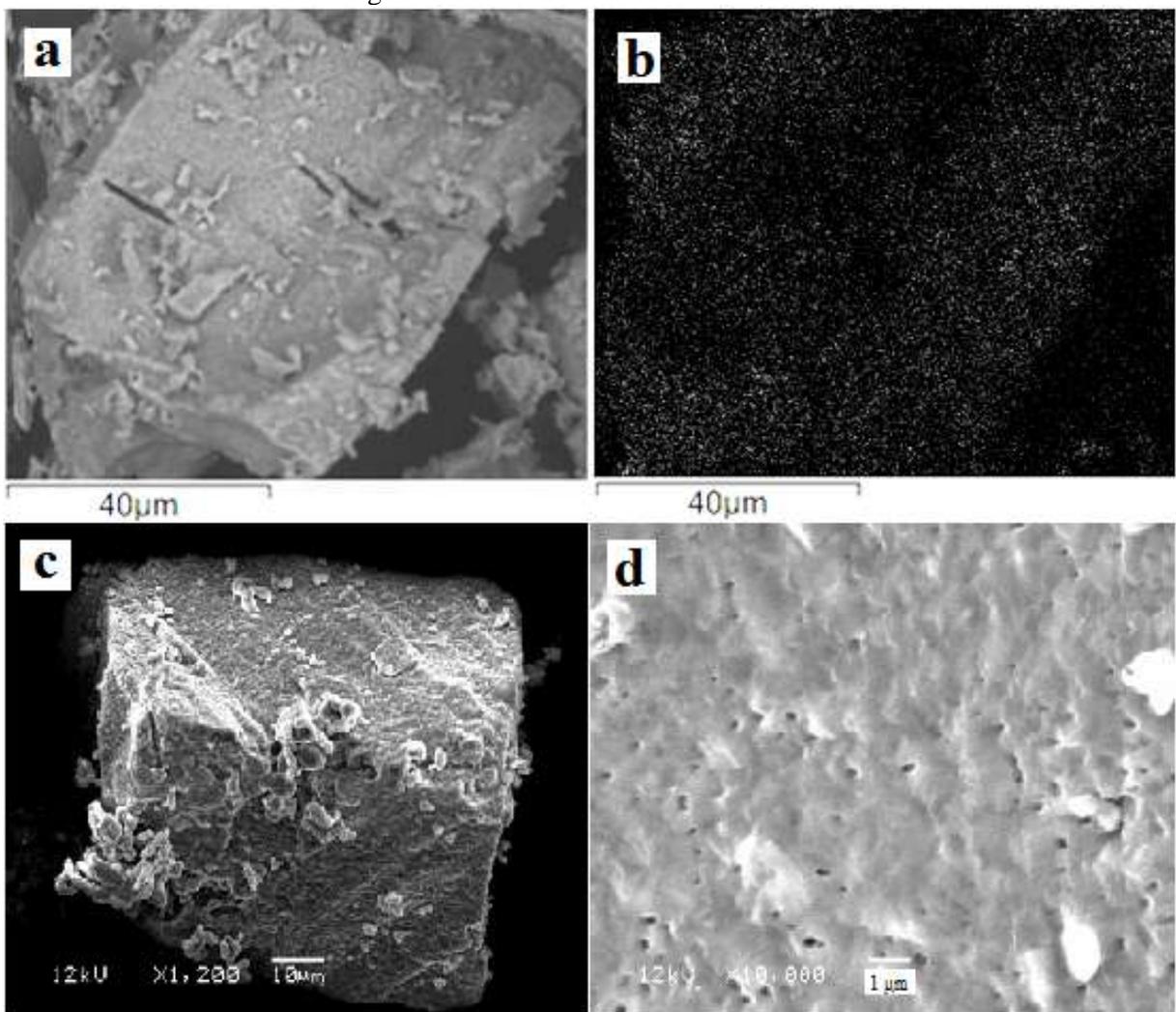
Tabela 21 – Densidade e textura para C2 *in natura*, calcinado e sulfatado

	C2	C2 calcinado	C2 sulfatado
Aesp ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3,7	13,7	3,2
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,67	2,38	2,96
Volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,00340	0,0213	0,003386
Ganho de massa (%)	-	-	15,33

### 5.3.4.3 MEV

A Figura 35 (a, b) mostra um mapeamento para enxofre por EDS para C2 sulfatado. Ao MEV pode-se observar o aspecto superficial do calcário C2 sulfatado (Figura 35 c), e a presença de poros arredondados na superfície do mesmo (Figura 35 d). O calcário C2 apresentou grande porosidade após calcinação a 850°C (Figura 31); a existência de porosidade após sulfatação, no entanto, sugere que ocorreu, provavelmente, a saída de gás CO<sub>2</sub> durante a formação da camada de sulfato.

Figura 35– Microestrutura de C2 sulfatado.



a, b) mapeamento para enxofre por EDS na partícula; c) aspecto da superfície; d) poros arredondados na superfície

Durante a sulfatação indireta do calcário, ocorre a formação de uma camada porosa de sulfato de cálcio, que causa um impedimento para o  $\text{SO}_2$  acessar as camadas mais internas do calcário pelo bloqueio dos poros, e este bloqueio ocorre na fase inicial quando a sulfatação é controlada pela reação química na superfície (Fuertes *et al.*, 1994; Han *et al.*, 2005; Ryu *et al.*, 2006).

Se por um lado a presença de sais de metais alcalinos no sorvente interfere na área reativa da partícula por favorecer a sinterização devido às baixas temperaturas de fusão, por outro lado os defeitos cristalinos deixados por estes elementos tornam-se aliados durante a calcinação e sulfatação do sorvente, por facilitar a difusão e o acesso ao interior da partícula. Este fato foi observado por Han *et al.* (2005), onde sorventes com maiores teores de sais alcançaram maiores conversões a sulfato. Para o calcário C2, a quantidade muito baixa desses sais dificultou a completa calcinação a  $850^\circ\text{C}$ , e provavelmente os poros gerados pela calcinação foram mais superficiais. Assim, por tratar-se de um calcário mais compacto, é possível que a parte interna da partícula ainda estivesse calcinando paralelamente à sulfatação e liberando  $\text{CO}_2$  enquanto o produto era formado sobre a superfície, o que pode ter gerado os poros arredondados na camada de  $\text{CaSO}_4$ , como visto na Figura 35 d. A incompleta calcinação a  $850^\circ\text{C}$  em forno (36% de perda de massa) é confirmada pela perda de massa de 43% em TG em atmosfera de  $\text{O}_2$  na mesma temperatura.

Pela superfície vista para partículas de C2 sulfatadas, observa-se que grandes fraturas não foram cobertas pela camada de sulfato (Figura 35 a), mas as microfraturas e os poros pequenos apresentados durante a calcinação desapareceram, sendo preenchidas sobre uma camada de  $\text{CaSO}_4$ . Resultado similar foi encontrado por Han *et al.* (2005) durante a sulfatação direta de sorventes calcários em leito fluidizado.

## 5.4 CALCÁRIO DOLOMÍTICO – D

### 5.4.1 Caracterização do calcário *in natura*

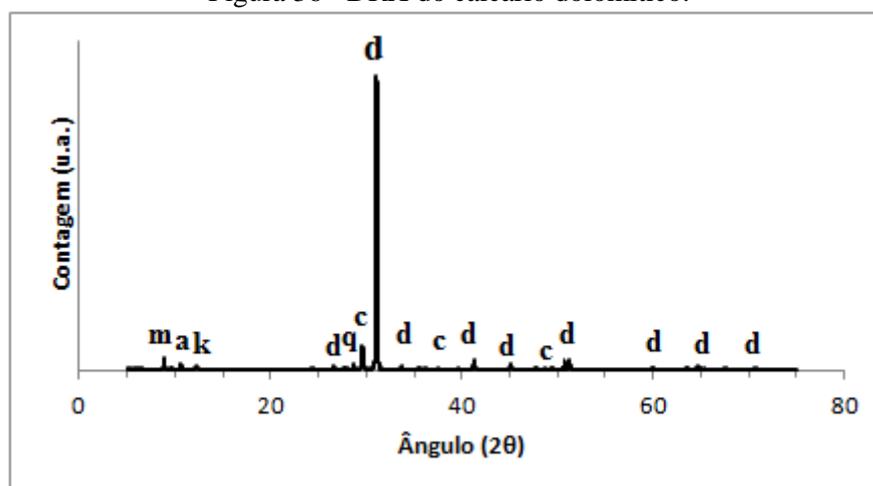
#### 5.4.1.1 Caracterização físico-química

Na caracterização química, o calcário dolomítico apresentou sílica e magnésio, porém em menor quantidade do que o calcário dolomito calcítico. Outras impurezas, entre elas ferro, alumínio e sais de metais alcalinos (K e P) também estiveram presentes (Tabela 22). Entre as fases principais no difratograma, estão calcita e dolomita, mostradas no difratograma (Figura 36).

Tabela 22 - Composição química do calcário dolomítico (%)

CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Perda ao Fogo
37,4	10,53	12,38	1,44	0,65	0,36	0,04	0,02	37,2

Figura 36 - DRX do calcário dolomítico.

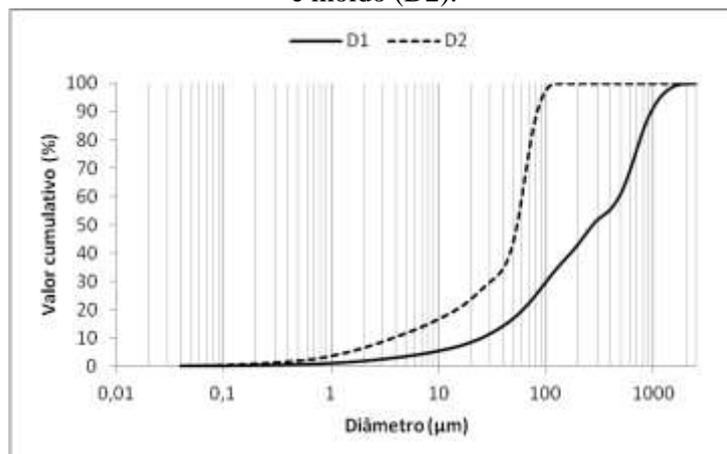


\*a: argilomineral; c: calcita; d: dolomita; m: muscovita; k: caulinita; q: quartzo

#### 5.4.1.2 Distribuição de tamanho de partículas

Na Figura 37 percebe-se a maior granulometria da amostra D1, com partículas maiores que 1000  $\mu\text{m}$ . Para D2 a granulometria média é muito menor, com aproximadamente 100% das partículas menores que 100  $\mu\text{m}$ .

Figura 37 - Distribuição granulométrica para o calcário dolomítico *in natura*, conforme recebido (D1) e moído (D2).



Com relação aos finos, pode-se verificar a grande diferença entre o  $D_{10\%}$  para D1 e D2, de 25,50  $\mu\text{m}$  para o primeiro e 3,81  $\mu\text{m}$  para o segundo (Tabela 23). Isso significa que o diâmetro dos finos para D2 é muito menor, o que também está de acordo com a maior quantidade de partículas  $<1\mu\text{m}$  (3,5%), com relação à D1 (1%) (Figura 37).

Tabela 23- Distribuição de tamanho de partículas para D1 e D2

	Granulometria da amostra ( $\mu\text{m}$ )	
	D1	D2
$D_{10\%} <$	25,50	3,81
$D_{50\%} <$	275,82	54,07
$D_{90\%} <$	959,14	83,42
$D_{\text{médio}}$	416,99	48,48

#### 5.4.1.3 Densidade, área específica e porosidade B.E.T.

Os valores de área específica para D1 e D2 foram baixos, já que se trata de um calcário metamórfico, e conforme o esperado, a área específica para D2 foi maior que para D1 (Tabela 24). O volume de poros é maior para D2 e a densidade semelhante de D1 e D2 sugere

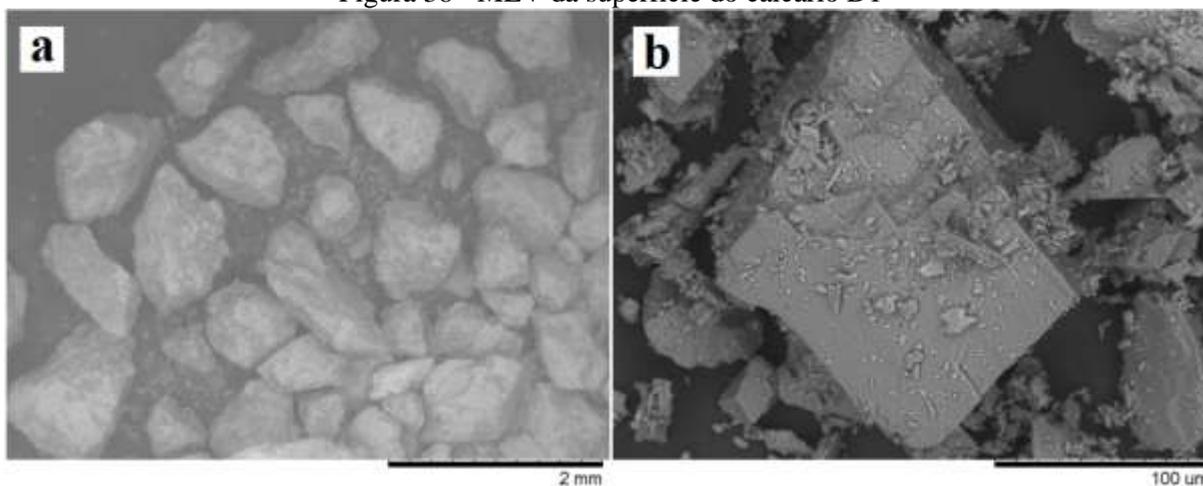
que não há poros internos às partículas (Tabela 24). Porém, foram verificados alguns poros na superfície de D1, como mostrado na Figura 38 b.

	D1	D2
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	3,6	4,9
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,00398	0,00642
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,83	2,86

#### 5.4.1.4 MEV

A microestrutura do calcário dolomítico apresenta superfície irregular de partículas, como degraus, e alguns poros na superfície (Figura 38 a, b).

Figura 38 - MEV da superfície do calcário D1



a) estrutura da partícula; b) presença de alguns poros e degraus na superfície.

#### 5.4.2 Calcinação em TG/DTA

##### 5.4.2.1 Influência da granulometria inicial

Através de análise termogravimétrica, podem-se perceber pequenas diferenças nas curvas TG/DTA para D1 e D2 (Figura 39). A perda de massa brusca na amostra D1 no início da calcinação esteve relacionada ao fenômeno da decrepitação. Este fato está relacionado ao maior diâmetro médio de D1 com relação a D2, já que nesta última a decrepitação não foi observada. A decrepitação foi observada para todas as atmosferas de análise empregadas,

resultando em partículas menores que  $\sim 300 \mu\text{m}$ , como pode ser observado na Figura 40. Aparentemente, partículas de  $\sim 100 \mu\text{m}$  apresentaram fraturas e porosidade na superfície. Partículas em torno de  $55 \mu\text{m}$  (D2) calcinaram de forma mais homogênea, apresentando poros mais uniformes pela superfície (Figura 41 a).

A fratura de partículas maiores é devido ao aumento das pressões internas nas mesmas, quando da liberação de gases decorrentes da calcinação do calcário. Neste processo, as partículas que se rompem podem eventualmente “saltar” para fora do cadinho em TG. Por este motivo, as perdas de massa foram levemente maiores para D1 do que para D2 (Tabela 25).

#### 5.4.2.2 Efeito da atmosfera

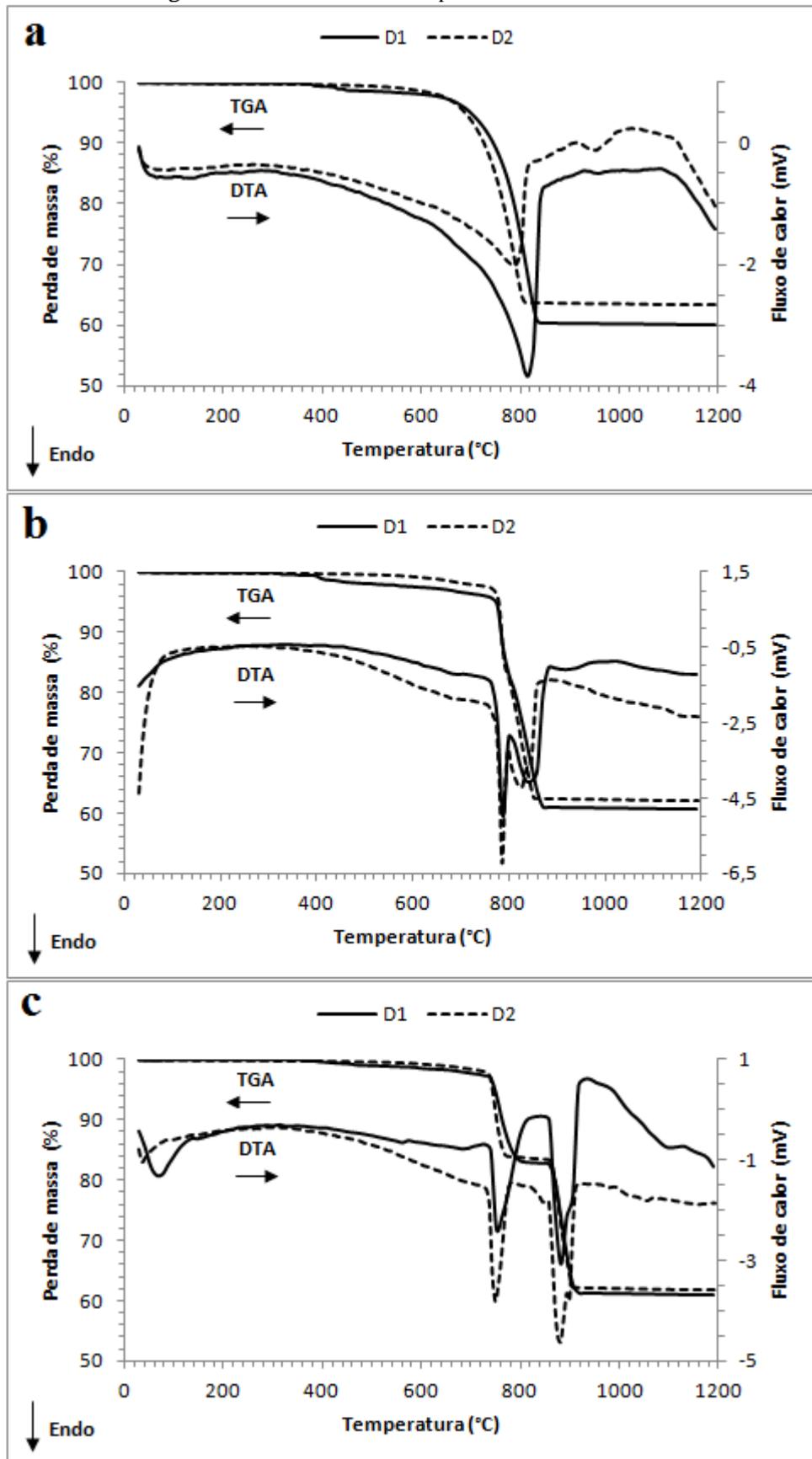
Ao analisar as curvas TG em diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$ , percebe-se a formação de dois degraus de decomposição na calcinação com 80% de  $\text{CO}_2$ , que não são vistos durante a calcinação com 12% de  $\text{CO}_2$  ou em  $\text{O}_2$ . Também ocorre a separação dos picos DTA de decomposição do carbonato de magnésio e cálcio com o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera de calcinação (Figura 39 b, c).

As perdas de massa não variaram significativamente com respeito ao aumento na concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera de queima (Tabela 25). Para o calcário dolomítico, assim como no dolomito calcítico, fica claro o atraso nas temperaturas de início e término da calcinação com o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera (Figura 39).

Tabela 25 - Temperaturas de início e término da calcinação, perda de massa em TG/DTA, e área específica

Amostra	Concentração de $\text{CO}_2$ (%)	Temperatura de calcinação em TG ( $^{\circ}\text{C}$ )		Perda de massa (%)	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
		Início	Término		
D1	$\text{O}_2$	432	840	40	-
D1	12% $\text{CO}_2$	409	880	39,3	-
D1	80% $\text{CO}_2$	492	950	39	17,4
D2	$\text{O}_2$	564	810	36,7	-
D2	12% $\text{CO}_2$	636	860	37,9	-
D2	80% $\text{CO}_2$	660	930	38	-

Figura 39 - Curvas TG/DTA para o calcário D1 e D2.



Atmosfera de: a) O<sub>2</sub>; b) 12% de CO<sub>2</sub>; c) 80% de CO<sub>2</sub>.

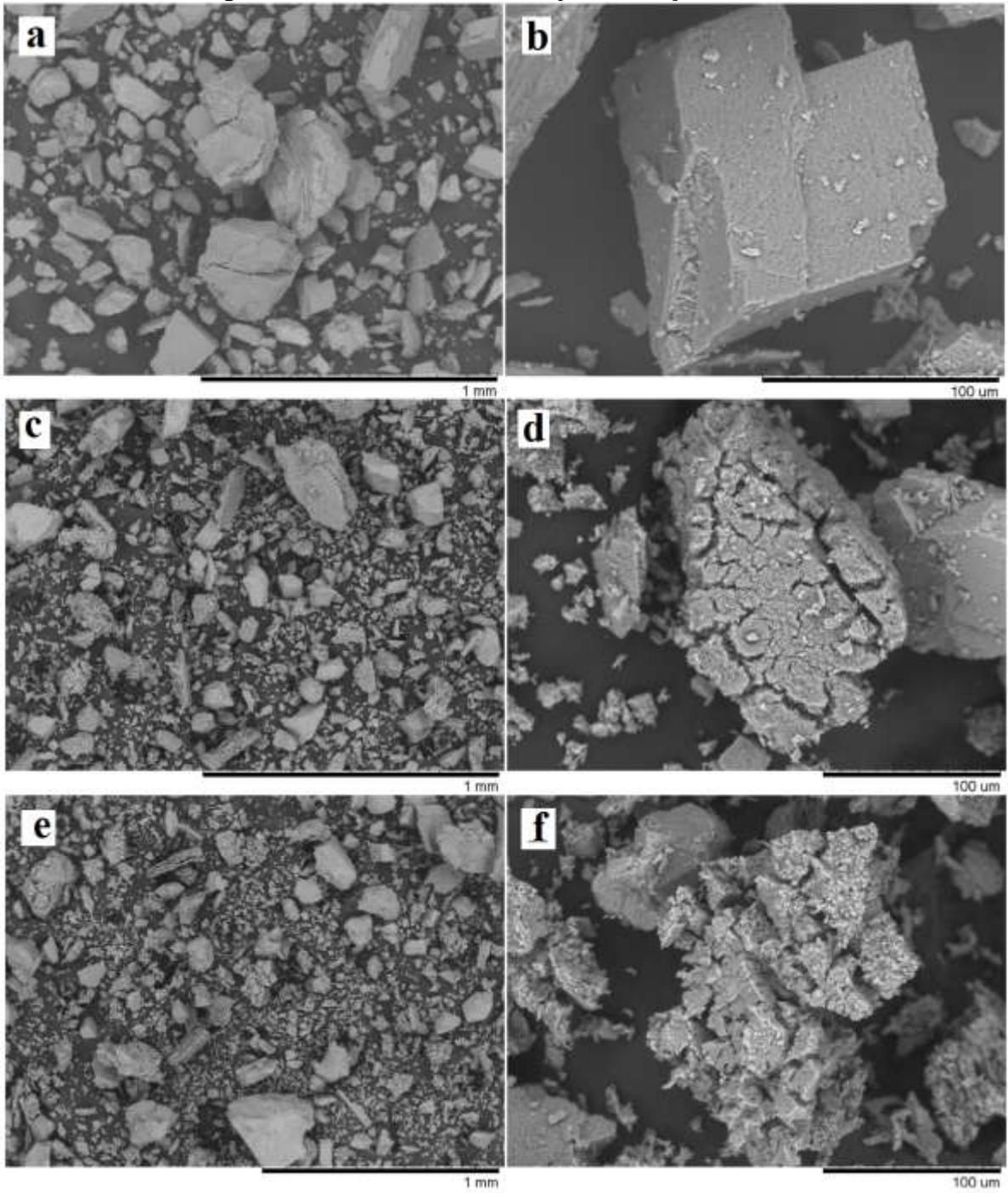
A porosidade foi maior para 80% de CO<sub>2</sub>, e está de acordo com a grande área específica encontrada para esta amostra, em comparação à D1 *in natura* (Tabela 25). Com atraso na calcinação decorrente do aumento da concentração de CO<sub>2</sub>, algumas partículas com ~100 μm apresentam micro e macrofraturas na superfície, e podem ter desenvolvido mais os grãos de CaO. Nestas partículas também a sinterização pode ter se intensificado. Para atmosfera de O<sub>2</sub>, partículas de ~100μm apresentaram algumas fraturas, e apresentaram poros muito pequenos. Em atmosfera de CO<sub>2</sub> a porosidade foi uniforme para partículas com ~50 μm, granulometria próxima a D2 (Figura 40; Anexo 3).

#### 5.4.2.3 MEV

A calcinação de D2 com 80% de CO<sub>2</sub> até 800°C foi realizada para verificar a microestrutura resultante da calcinação apenas do MgCO<sub>3</sub>, e desprezando o efeito da decrepitação. A microestrutura resultante é de partículas compactas, mas com alguns poros grandes na superfície; que podem ser os poros originais do calcário, ou podem ter sido gerados durante a calcinação do MgCO<sub>3</sub> (Figura 41 d). Então, o grande desenvolvimento de porosidade visto para D2 calcinado até 1200°C é atribuído somente à calcinação do CaCO<sub>3</sub> (Figura 41 c). A granulometria não é afetada nesta condição (Figura 41 a, b).

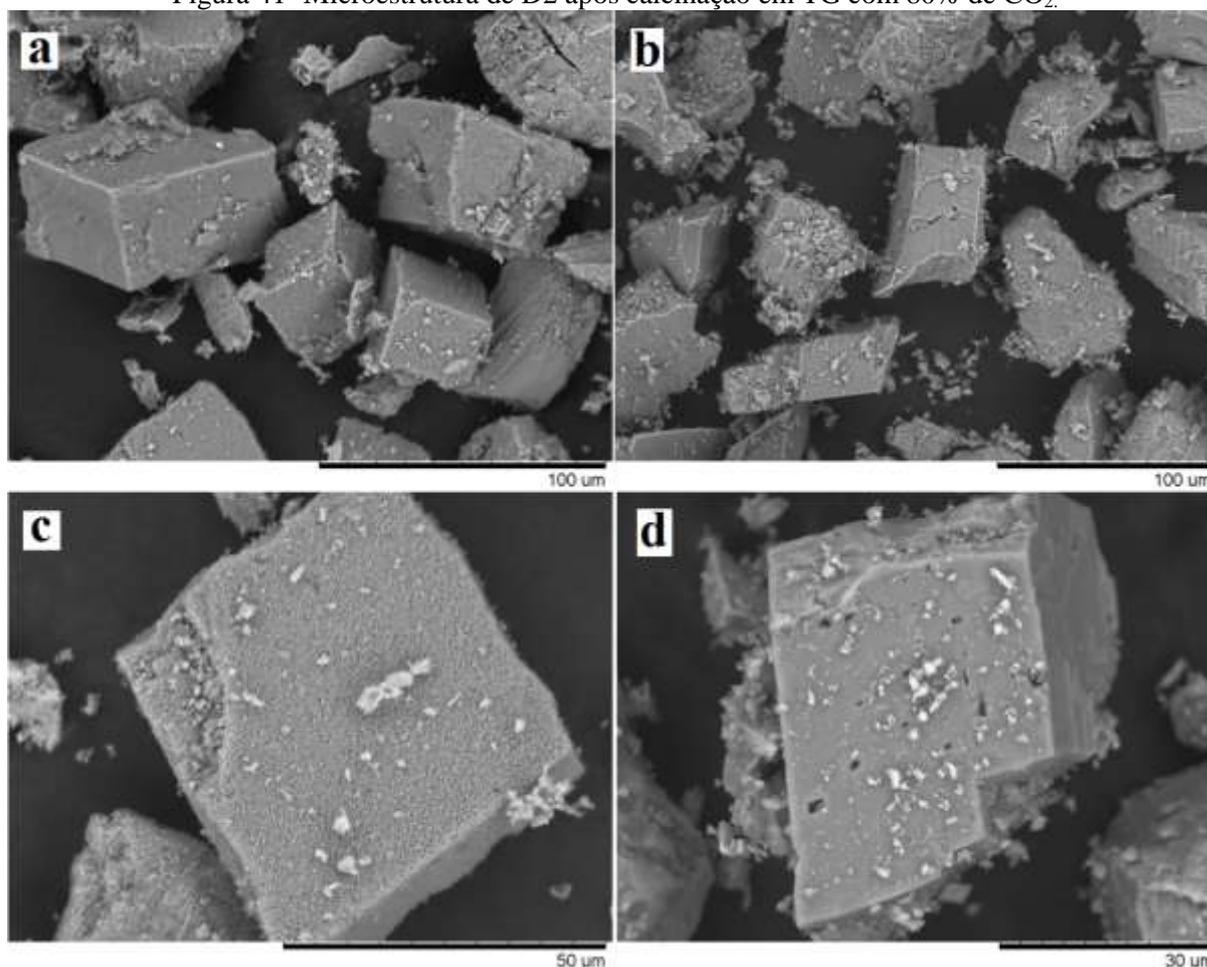
A microestrutura desenvolvida durante a calcinação em TG na presença de CO<sub>2</sub> mostrou porosidade uniforme. A porosidade foi marcante, especialmente para 80% de CO<sub>2</sub> na atmosfera de queima. A grande quantidade de fraturas decorrentes da liberação de CO<sub>2</sub> (Figura 40 b, d, f) foi encontrada em todas as atmosferas.

Figura 40 – Microestrutura de D1 após calcinação em TG até 1200°C.



a, b) D1 calcinada em O<sub>2</sub>; c, d) D1 calcinada em 12% de CO<sub>2</sub>; e, f) D1 calcinada em 80% de CO<sub>2</sub>.

Figura 41- Microestrutura de D2 após calcinação em TG com 80% de CO<sub>2</sub>.



Calcinação em TG com 80% de CO<sub>2</sub>: a, c) D2 calcinado até 1200°C; b, d) D2 calcinado até 800°C.

#### 5.4.3 Estudo da calcinação em forno

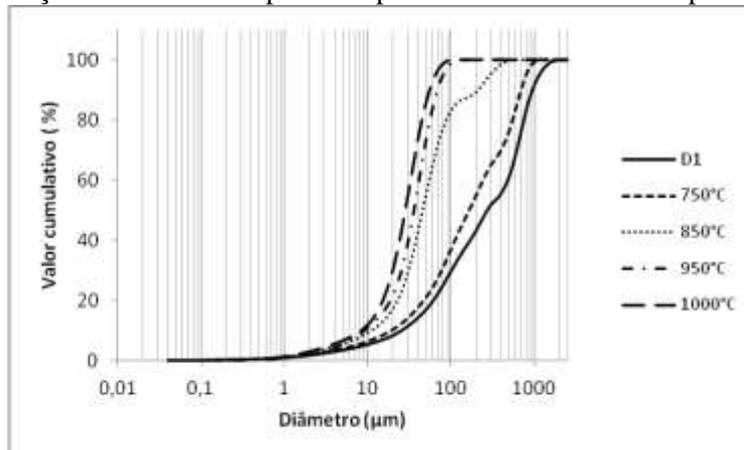
Os estudos de calcinação em forno foram realizados a fim de analisar a textura e microestrutura desenvolvidas em diferentes temperaturas em ar, à pressão atmosférica.

##### 5.4.3.1 Influência da temperatura na granulometria

Na Figura 42 e Tabela 26, percebe-se a redução de diâmetros médios e relativos, com relação ao sorvente *in natura*, com o aumento da temperatura de calcinação, que foi mais

expressivo a partir de 850°C. O comportamento da granulometria com o aumento da temperatura de calcinação foi semelhante ao da amostra DC1.

Figura 42 - Distribuição de tamanho de partícula para D1 em diferentes temperaturas de calcinação.



Entre 750°C e 1000°C o  $D_{10\%}$  diminuiu gradualmente, sendo que para D1 calcinado a 1000°C a redução do  $D_{10\%}$  foi maior com relação à D1 (8,32μm e 25,50μm, respectivamente). Isto significa que para D1 calcinado durante 1 hora em diferentes temperaturas, houve uma diminuição no diâmetro dos finos, e esta diminuição ficou mais evidente com o aumento da temperatura de calcinação. Já as partículas menores que 1μm pouco se alteraram com o aumento da temperatura de calcinação, e foram menores que 2% (Figura 42). A granulometria desenvolvida a partir de 950°C está coerente com as imagens obtidas pela calcinação de D1 em TG, com a maioria das partículas menores que ~100μm ( $D_{90\%}$ , Tabela 26).

Tabela 26- Distribuição de tamanho de partícula para D1 em diferentes temperaturas de calcinação (em μm)

	D1	750°C	850°C	950°C	1000°C
$D_{10\%}$	25,50	19,27	11,09	9,12	8,32
$D_{50\%}$	275,82	165,66	45,72	35,95	28,25
$D_{90\%}$	959,14	695,57	212	68,87	55,53
$D_{médio}$	416,99	277,85	75,66	38,31	30,66

#### 5.4.3.2 Influência da temperatura na área específica e porosidade B.E.T.

A 750°C a perda de massa para D1 foi baixa, aumentando com o aumento da temperatura, e estabilizando-se em torno de 36% com calcinação a 1000°C durante uma hora

de reação (Tabela 27). Este valor esteve de acordo com a perda de massa encontrada em TG, em diferentes atmosferas.

Referente à redução na granulometria, houve o aumento de área específica e de volume de poro para a amostra D1 com o aumento da temperatura de calcinação, porém a 1000°C a área específica medida foi menor do que a 850 e 950°C. A sinterização pode estar ocorrendo nesta temperatura.

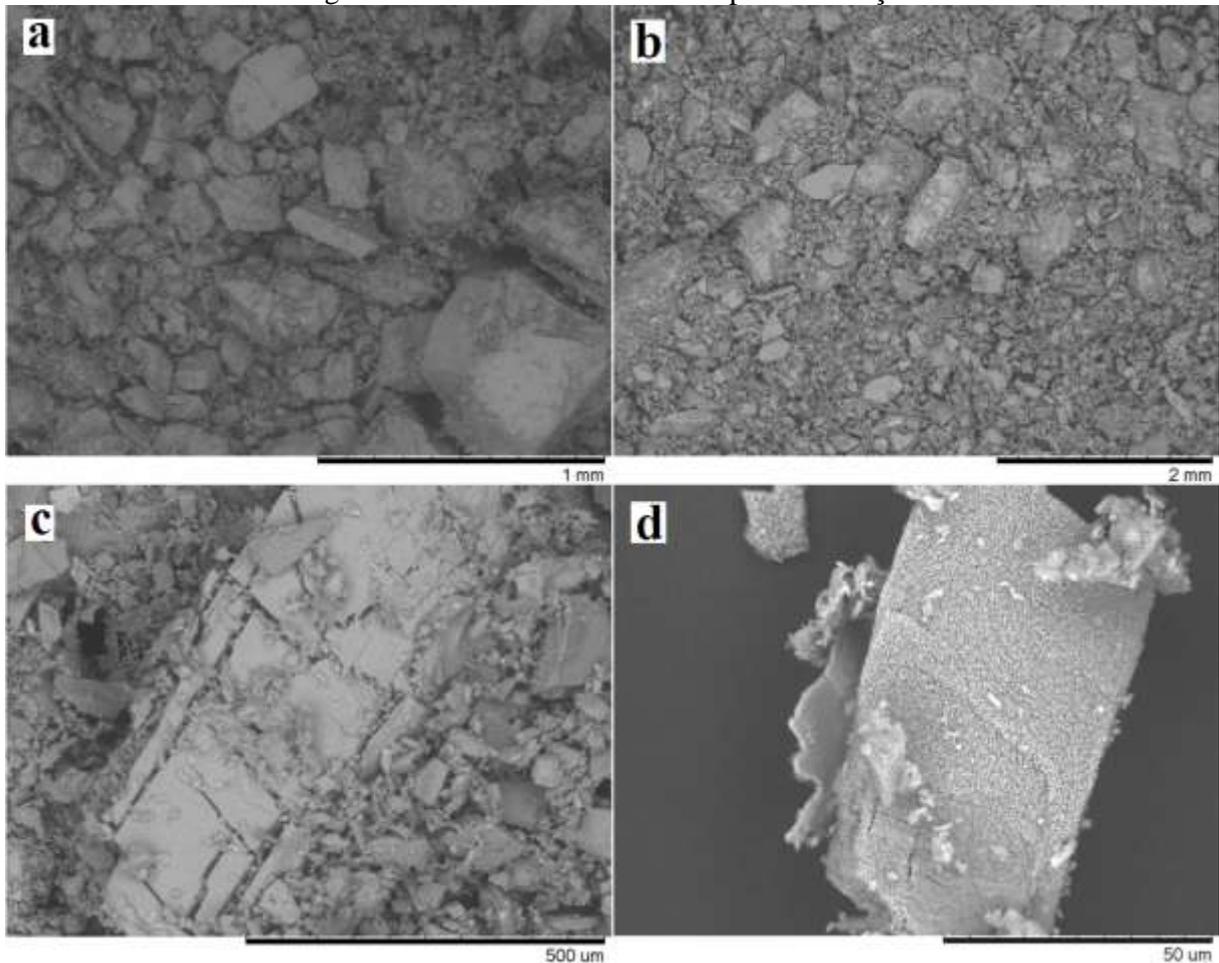
Tabela 27 – Perda de massa, área específica, porosidade B.E.T. e para D1 calcinado em diferentes temperaturas

	D1	750°C	850°C	950°C	1000°C
Perda de massa (%)	-	3,82	23,6	36,6	36,44
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	3,6	4,4	9,9	10,6	7,2
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,00398	0,00661	0,0133	0,0142	-

#### 5.4.3.3 MEV

A microestrutura da amostra D1 foi semelhante entre 750°C e 950°C, e foi marcada pela presença de trincas e fraturas, com rompimento de partículas grandes (>500 µm). Alguns poros na superfície também foram vistos durante calcinação, mas a estrutura compacta da amostra D1 favoreceu ao rompimento de partículas, com grande incremento dos finos, de acordo com os dados de distribuição granulométrica encontrados para esta amostra (Figura 43 a, b, c). Para D1 calcinado a 1000°C a microestrutura foi marcada por grande porosidade na superfície das partículas, além de fraturas (Figura 43 d).

Figura 43 - MEV da amostra D1 após calcinação.

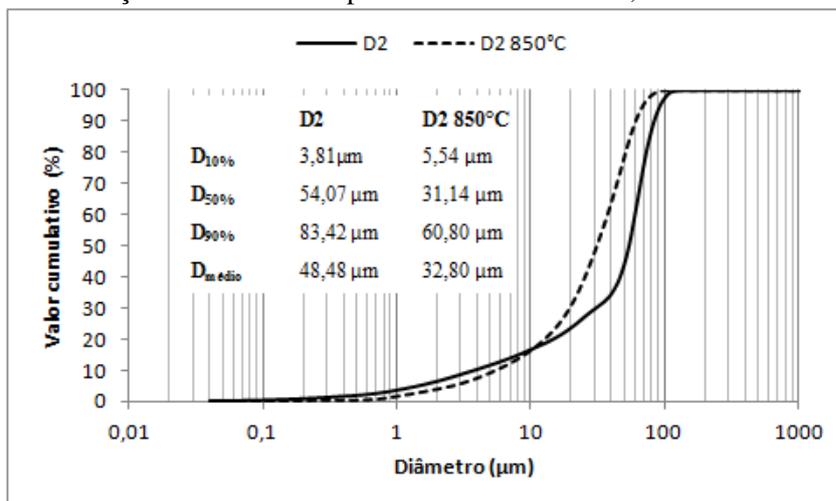


a) 750°C; b, c) 850°C; d) 1000°C

#### 5.4.3.4 Influência da granulometria inicial do calcário

A fim de avaliar o efeito do tamanho da partícula na calcinação, realizou-se a calcinação em forno a 850°C para a amostra D2. A calcinação de D2 provocou a redução de diâmetro médio e relativo, mas esta redução não foi significativa (Figura 44). O  $D_{10\%}$  teve aumento de diâmetro, e as partículas finas ( $<1\mu\text{m}$ ) também sofreram redução de 3,5% para 1,5% após calcinação (Figura 44).

Figura 44 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra D2, calcinada em forno a 850°C.

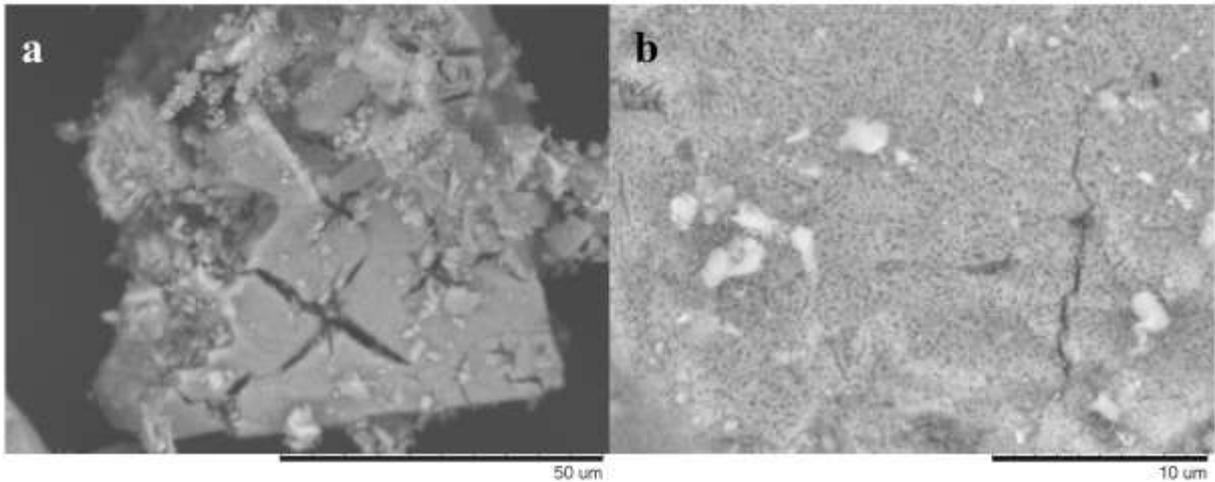


A perda de massa foi de 32,3%, e a microestrutura foi marcada por algumas fraturas e poros na superfície, e está de acordo com o valor de área específica encontrado, que variou de 4,9 m<sup>2</sup>/g para D2 *in natura*, para 14,5 m<sup>2</sup>/g após calcinado (Figura 45, Tabela 28). Além disso, a densidade medida para D2 calcinado também foi menor (2,69 g/cm<sup>3</sup>), justificada pela porosidade encontrada.

Tabela 28 – Perda de massa, área específica e densidade para D2 calcinado

	Perda de massa (%)	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
D2	-	4,9	2,86
D2 calcinado	32,3	14,5	2,69

Figura 45 - MEV do calcário D2 calcinado a 850°C por 1 hora.



#### 5.4.3.5 Calcinação por choque térmico

A calcinação por choque térmico para o calcário dolomítico foi realizada com partículas conforme recebidas (D1), e de diâmetro médio mais fino (D2), com calcinação em forno previamente aquecido a 850°C.

Conforme o esperado, a variação de granulometria foi maior para o calcário em maior granulometria média (D1), devido às fraturas anteriormente expostas para esta amostra, variando de partículas maiores de 1000 µm para 100% das partículas menores que 200 µm após calcinação. Para D2 calcinado por choque térmico as variações foram menos expressivas (Figura 46).

Figura 46 - Distribuição de tamanho de partícula para D1 e D2 calcinadas em forno por choque térmico a 850°C.

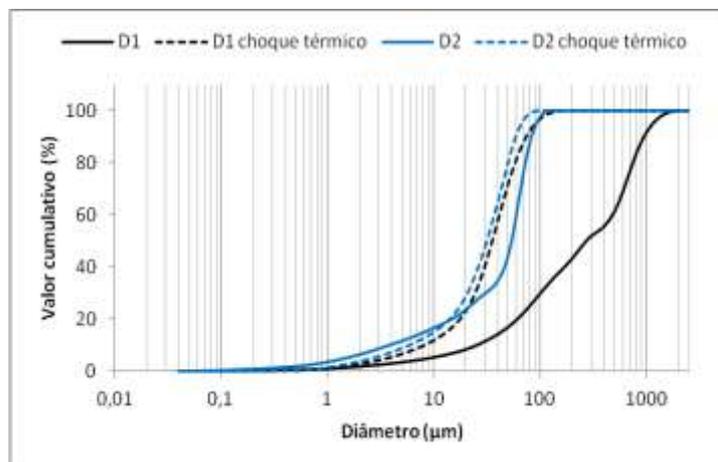


Tabela 29 – Granulometria, área específica e perda de massa para D1 e D2 calcinados por choque térmico

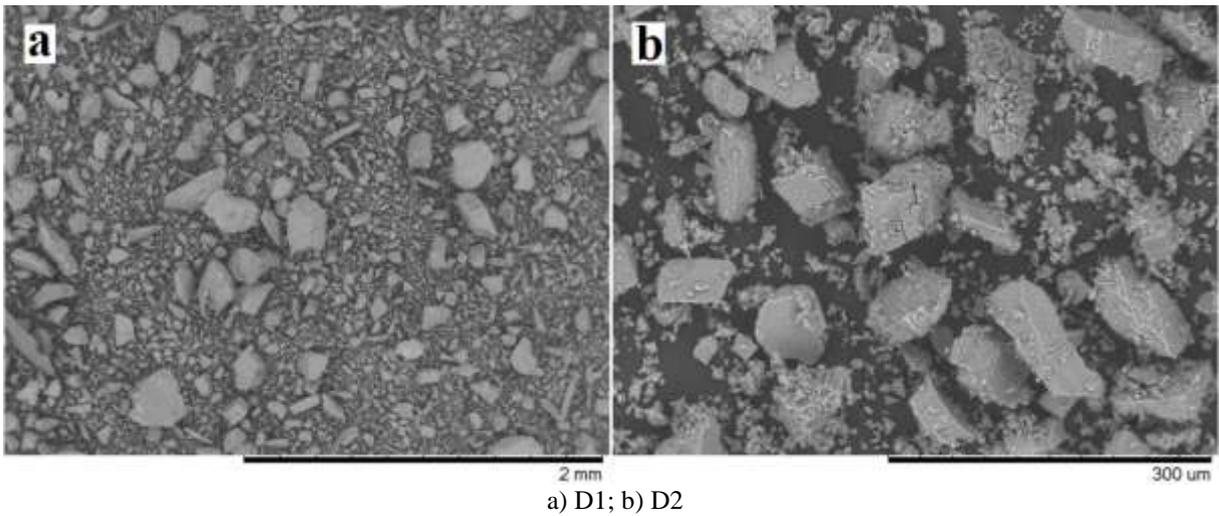
Amostra	Granulometria ( $\mu\text{m}$ )				Aesp ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Perda de massa (%)
	$D_{10\%} <$	$D_{50\%} <$	$D_{90\%} <$	$D_{\text{médio}} <$		
D1	25,5	275,82	259,14	417	3,6	
D1 choque térmico	8,23	35,61	74,53	39,74	13,3	30,2
D2	3,81	54,07	83,42	48,48	4,9	
D2 choque térmico	5,92	31,60	59,53	32,84	12,1	28,4

A adição do calcário dolomítico em forno pré-aquecido resultou em redução de diâmetro médio e relativo, e esta redução foi acompanhada de grande aumento de área específica para D1 e D2 (Tabela 29).

A calcinação por choque térmico para D2 resultou em distribuição granulométrica semelhante à calcinação por aquecimento gradual a  $850^\circ\text{C}$ . Para D1 calcinada por choque térmico a redução de diâmetro médio e relativo foi mais expressiva do que o encontrado pela calcinação por aquecimento gradual.

A microestrutura também foi semelhante ao aquecimento gradual, com micro e macrofraturas e alguns poros. Para Fuertes *et al.* (1995), a área de reação para uma dolomita calcinada por choque térmico aumenta devido à fraturas na superfície, e pela fragmentação originada da decrepitação (para partículas maiores que  $\sim 100\mu\text{m}$ ). Neste caso, segundo os autores, os fragmentos menores facilitam o contato gás-sólido, diminuindo a resistência à difusão intrapartícula.

Figura 47- MEV de D1 e D2 calcinados por choque térmico.



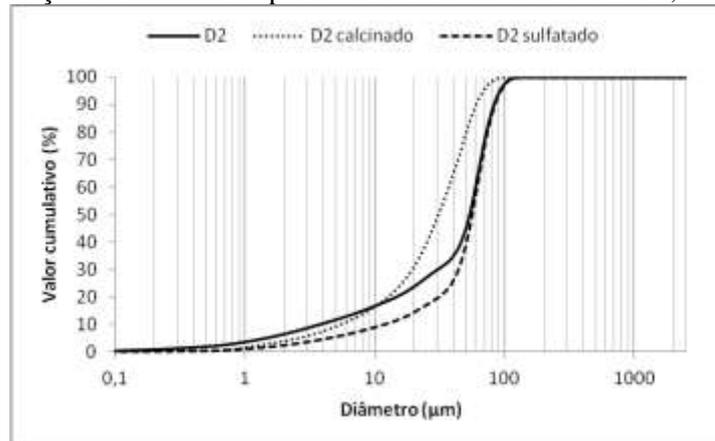
#### 5.4.4 Estudo na dessulfuração

Os ensaios de dessulfuração foram realizados em forno de resistência elétrica, da mesma forma que para os demais calcários, tendo ar como atmosfera de queima. O calcário calcinado foi acondicionado entre os cadinhos contendo o carvão, para garantir que o  $\text{SO}_2$  pudesse entrar em contato com o sorvente.

##### 5.4.4.1 Efeito na granulometria

A Figura 48 mostra a distribuição de tamanho de partícula para D2 após sulfatação. Com relação ao sorvente *in natura*, a granulometria foi semelhante; porém, quando comparado com o sorvente calcinado a diferença na distribuição granulométrica fica mais evidente (Figura 48).

Figura 48 - Distribuição de tamanho de partícula do calcário D2 *in natura*, calcinado e sulfatado.



Percebe-se a redução de diâmetro médio e relativo devido à calcinação do calcário D2, e em uma segunda etapa, durante a sulfatação do calcário calcinado ocorre o aumento do diâmetro médio e relativo, ficando com valores próximos ao sorvente *in natura* (Tabela 30). O aumento de diâmetro dos finos também ocorreu para a partícula calcinada, e foi aumentado durante a sulfatação (Tabela 30). As partículas <1µm sofreram grande diminuição, de 3,5% para 1% devido à sulfatação (Figura 48). A formação de uma camada de CaSO<sub>4</sub> em torno das partículas de calcário podem influenciar no diâmetro medido das mesmas, além da agregação de D2 durante a sulfatação.

Tabela 30 - Distribuição de tamanho de partícula para D2 *in natura*, calcinado e sulfatado (em µm)

	D2	D2 calcinado	D2 Sufatado
D <sub>10%</sub> <	3,81	5,54	12,04
D <sub>50%</sub> <	54,07	31,14	56,73
D <sub>90%</sub> <	83,42	60,80	84,80
D <sub>médio</sub>	48,48	32,80	53,79

#### 5.4.4.2 Efeito na densidade e área específica

A presença de enxofre na amostra é confirmada pelo ganho de massa de 17,95% com relação à D2 calcinado (Tabela 31) e pela presença de pontos mais claros em toda superfície revelados em mapeamento para enxofre por EDS (Figura 49 a, b).

De acordo com a literatura, a formação de sulfato reduz a área específica pelo rápido bloqueio dos poros (Anthony e Granatstein, 2001). Durante a sulfatação indireta, ocorre a formação de uma camada de sulfato não porosa, que não permite a passagem dos gases

mantendo o núcleo da partícula de CaO sem reagir. Foi verificada a redução de área específica e do volume de poros para D2 sulfatado, além da densificação do mesmo (Tabela 31).

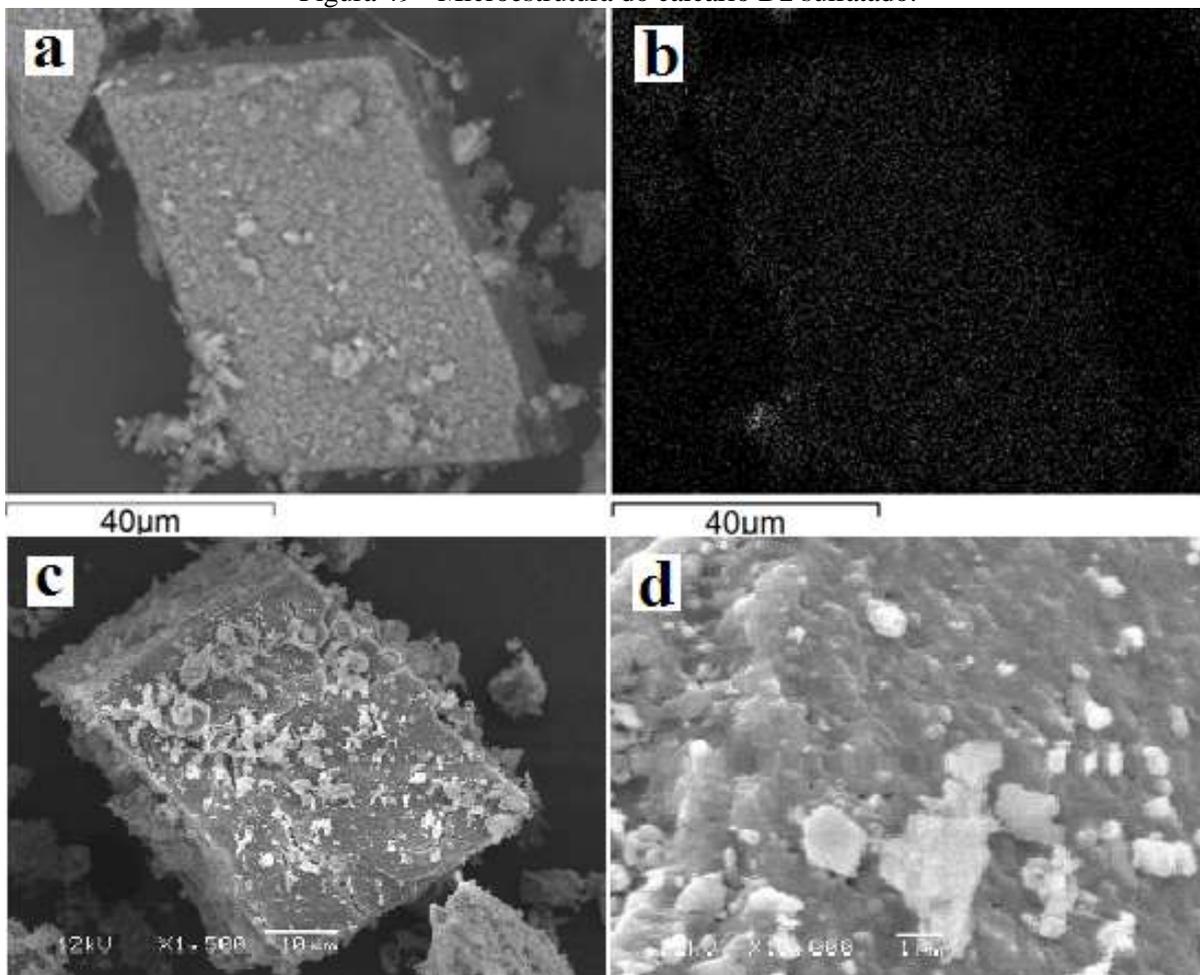
As imagens ao MEV revelam uma fina camada uniforme na superfície que não chega a cobrir as fraturas maiores (Figura 49 c), e porosidade existente após a sulfatação (Figura 49 d). A porosidade após a sulfatação deve-se provavelmente à difusão em sentido inverso de CO<sub>2</sub> do interior da partícula. Como o calcário D2 era compacto inicialmente, é possível que a parte mais interna ainda estivesse calcinando.

Tabela 31 - Densidade e textura para D2 *in natura*, calcinado e sulfatado

	D2	D2 calcinado	D2 Sufatado
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	4,9	14,5	6,3
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,86	2,69	3,09
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,00642	0,0223	0,00792
Ganho de massa (%)	-	-	17,95

#### 5.4.4.3 MEV

Figura 49 - Microestrutura do calcário D2 sulfatado.



a, b) mapeamento para enxofre por EDS na partícula; c) aspecto da partícula; d) superfície e porosidade após sulfatação.

### 5.5 TESTES COMPARATIVOS

#### 5.5.1 Análise da influência da composição química dos calcários DC2, C2 e D2

##### Caracterização das propriedades físico-químicas na calcinação de DC2, C2 e D2

Neste estudo foram utilizados três calcários quimicamente diferentes, variando-se os teores de cálcio e magnésio e da quantidade de impurezas presentes (Tabela 32). Essa análise comparativa é realizada com os calcários em granulometria bem próxima entre eles, obtida

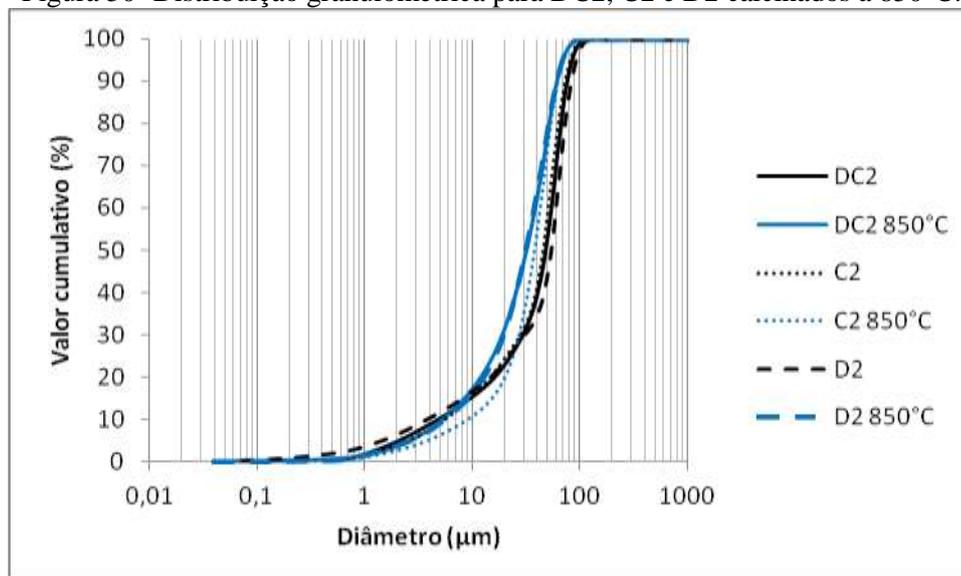
através de moagem e separação por peneira. O calcário calcítico foi o mais puro entre os três, com pequena quantidade de impurezas, entre elas sais alcalinos, e ausência de MgO, portanto, é formado principalmente por calcita, como indica a análise mineralógica. Já os calcários dolomítico e dolomito calcítico são de composição semelhante, porém a quantidade de SiO<sub>2</sub>, MgO e de outras impurezas (compostos de Fe, K, Al), é consideravelmente maior no calcário dolomito calcítico, sendo que as fases minerais são praticamente as mesmas. A microestrutura *in natura* apresentou-se compacta para todos, por se tratarem de calcários metamórficos, cuja origem geológica é a mesma. DC2 e D2 apresentaram alguns poros na superfície. O calcário C2 se apresenta com menor porosidade.

Em princípio, a sílica em grandes quantidades, juntamente com sais e óxidos de metais alcalinos é indesejável em calcários, pois reduz a temperatura de fusão dos mesmos. Neste processo a sinterização é favorecida durante a calcinação e a sulfatação, ocorrendo o fechamento dos poros existentes e redução de área específica. Por outro lado, a presença de uma fase líquida favorece a difusão dos íons através do retículo cristalino, e a vaporização de algumas impurezas geram vacâncias que promovem o contato entre o SO<sub>2</sub> da combustão e o CaO da partícula. Han *et al.* (2005) mostram a influência positiva da presença de impurezas no sorvente, com aumento da conversão durante a sulfatação, e, segundo os autores, as impurezas facilitam a difusão e o acesso ao interior da partícula. O papel das impurezas ainda não está esclarecido na literatura, principalmente entre calcários semelhantes como o dolomítico e dolomito calcítico, utilizados no presente estudo.

Quando se analisa a calcinação a 850°C de DC2, C2 e D2, verifica-se um comportamento bastante similar na diminuição nos diâmetros médios e relativos. Também houve o aumento de diâmetro dos finos (D<sub>10%</sub>) para todas as amostras (Tabela 32 e Figura 50). Então, o processo de calcinação que leva à fratura de partículas e à redução da granulometria, depende mais da descarbonatação, praticamente, independe do elemento ligado ao carbonato e das impurezas presentes. Estas, como era esperado, participam pouco deste processo, uma vez que a moagem tende a separar as partículas, por exemplo, as partículas de quartzo ficam separadas das partículas de carbonato, como pode ser visto na Figura 52. Considerando-se o diâmetro médio, os três calcários apresentam valores próximos, principalmente em termos de percentual de redução a partir do diâmetro *in natura*. A proporção de aumento do diâmetro dos finos (D<sub>10%</sub>) em relação aos finos *in natura* também foi semelhante. Ressalta-se,

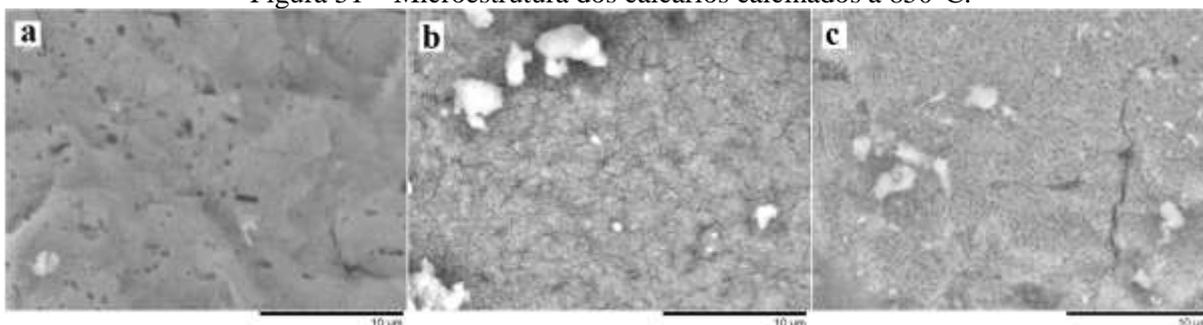
novamente, que as diferenças da composição não interferiram nesses resultados. O aumento do diâmetro é atribuído à sinterização das partículas mais finas e crescimento dos grãos.

Figura 50- Distribuição granulométrica para DC2, C2 e D2 calcinados a 850°C.



A densidade dos calcários tende a diminuir com o processo de calcinação, o que pode ser associado ao desenvolvimento de porosidade interna. C2 apresentou a maior variação de densidade, seguido de D2, porém, DC2 mostrou uma variação praticamente desprezível (Figura 51).

Figura 51 – Microestrutura dos calcários calcinados a 850°C.



a) DC2; b) C2; c) D2

A área específica aumenta consideravelmente em consequência da calcinação. Ela quadriplicou para C2, triplicou para D2, mas menos que dobrou para DC2. Este comportamento está ligado diretamente às impurezas, principalmente, aos inertes em relação à queima, como ao quartzo, presente em maior quantidade em DC2. A interpretação da área

superficial é complexa, pois na calcinação o seu aumento é explicado pelo aumento da irregularidade superficial, da porosidade aberta e da diminuição do tamanho de partícula. Notadamente, a diminuição do tamanho de partícula leva a um significativo aumento da área superficial, de modo que a área é muitas vezes determinada pela fração mais fina. No entanto, outros fatores concorrem para a diminuição da área, como a sinterização e o crescimento de grãos. Todos estes fatores foram identificados nas micrografias: porosidade, fratura, textura irregular, sinterização e crescimento de grãos. De um modo geral, a microestrutura resultante para DC2 e D2 foi muito parecida, e marcada por micro e macrofraturas, mas com alguns poros na superfície. Já para C2 a área reativa foi composta de poros e muitas microfraturas na superfície. A quantificação destes fatores em MEV ficou de fora do escopo desta dissertação.

A perda de massa foi maior para C2 devido a sua maior pureza, ou seja, maior teor de carbonatos. Pelo mesmo motivo, DC2 apresentou a menor perda de massa, pois possui maior quantidade de inertes.

A conversão, a qual representa a relação entre as perdas de massa no forno e em TG (considerando que a TG até 1200°C atinge uma calcinação completa), foi semelhante entre os calcários e suficientemente elevada para a presente discussão. A variação entre os valores de conversão pode ser explicada pela diferença na temperatura final de calcinação característica de cada calcário, granulometria, área superficial e no erro intrínseco à queima em forno sem controle de atmosfera.

Figura 52- Calcário dolomítico e dolomito calcítico, observado em Lupa.

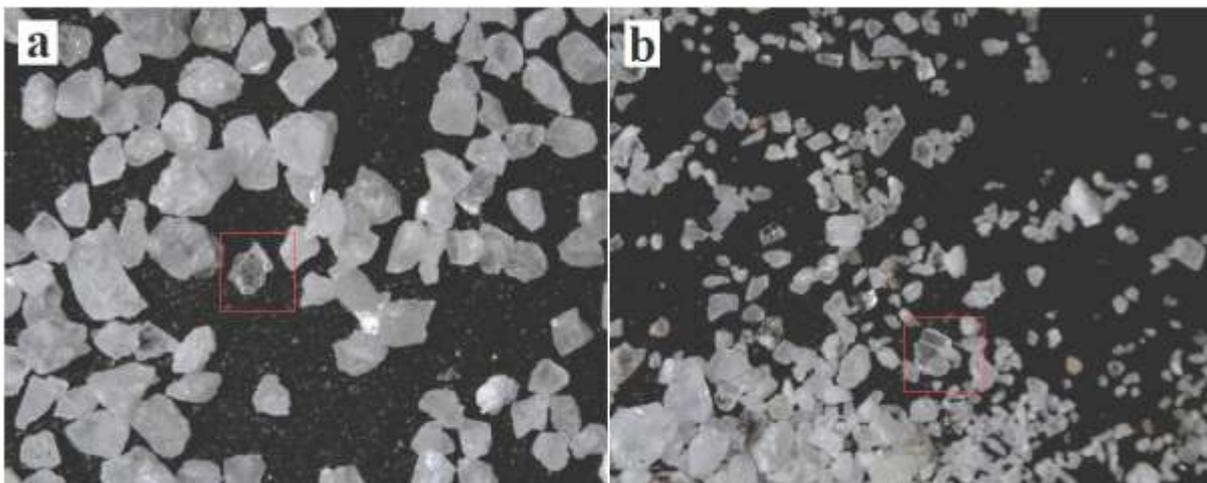


Tabela 32 – Comparação das propriedades físico-químicas de DC2, C2 e D2 calcinados a 850°C em forno

Granulometria das amostras ( $\mu\text{m}$ )	DC2 <i>in natura</i>	DC2 calcinado	C2 <i>in natura</i>	C2 calcinado	D2 <i>in natura</i>	D2 calcinado
D <sub>10%</sub> <	4,85	5,30	5,58	9,13	3,81	5,54
D <sub>50%</sub> <	47,94	31,76	45,37	37,77	54,07	31,14
D <sub>90%</sub> <	76,11	61,25	72,89	62,00	83,42	60,80
D <sub>médio</sub> <	44,43	33,01	42,16	37,32	48,48	32,80
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	9,6	15	3,7	13,7	4,9	14,5
Perda de Massa (%)	-	26,76	-	36	-	32,3
Conversão (%)	-	81,1	-	83,7	-	88
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,72	2,69	2,67	2,38	2,86	2,69
Composição (%)						
CaO	49,04		98,69		37,37	
MgO	15,21		-		10,53	
SiO <sub>2</sub>	29,87		0,70		12,38	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42		0,38		1,34	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,59		0,13		0,65	
K <sub>2</sub> O	0,71		0,02		0,36	
TiO <sub>2</sub>	0,11		-		0,04	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04		0,08		0,02	
$\Sigma$ impurezas	35,74		0,74		14,84	
Fases (DRX)	a,c,d,m,k,q		c		a,c,d,m,k,q	

obs. Conversão considerando 100% a calcinação em TG (Perda de massa total e Temperatura final de calcinação em TG, respectivamente: DC2 33% e 804°C; C2 43% e 828°C; D2 36,7% e 810°C). Impurezas: soma dos óxidos sem CaO e MgO. Fases: a (argilomineral), c (calcita), d (dolomita), m (muscovita), k (caolinita) e q (quartzo).

### Caracterização da calcinação em TG de DC2, C2 e D2

A análise em TG/DTA foi realizada para as amostras em granulometrias próximas (DC2, C2 e D2), mostradas na Figura 53, em atmosfera de O<sub>2</sub> e em diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>.

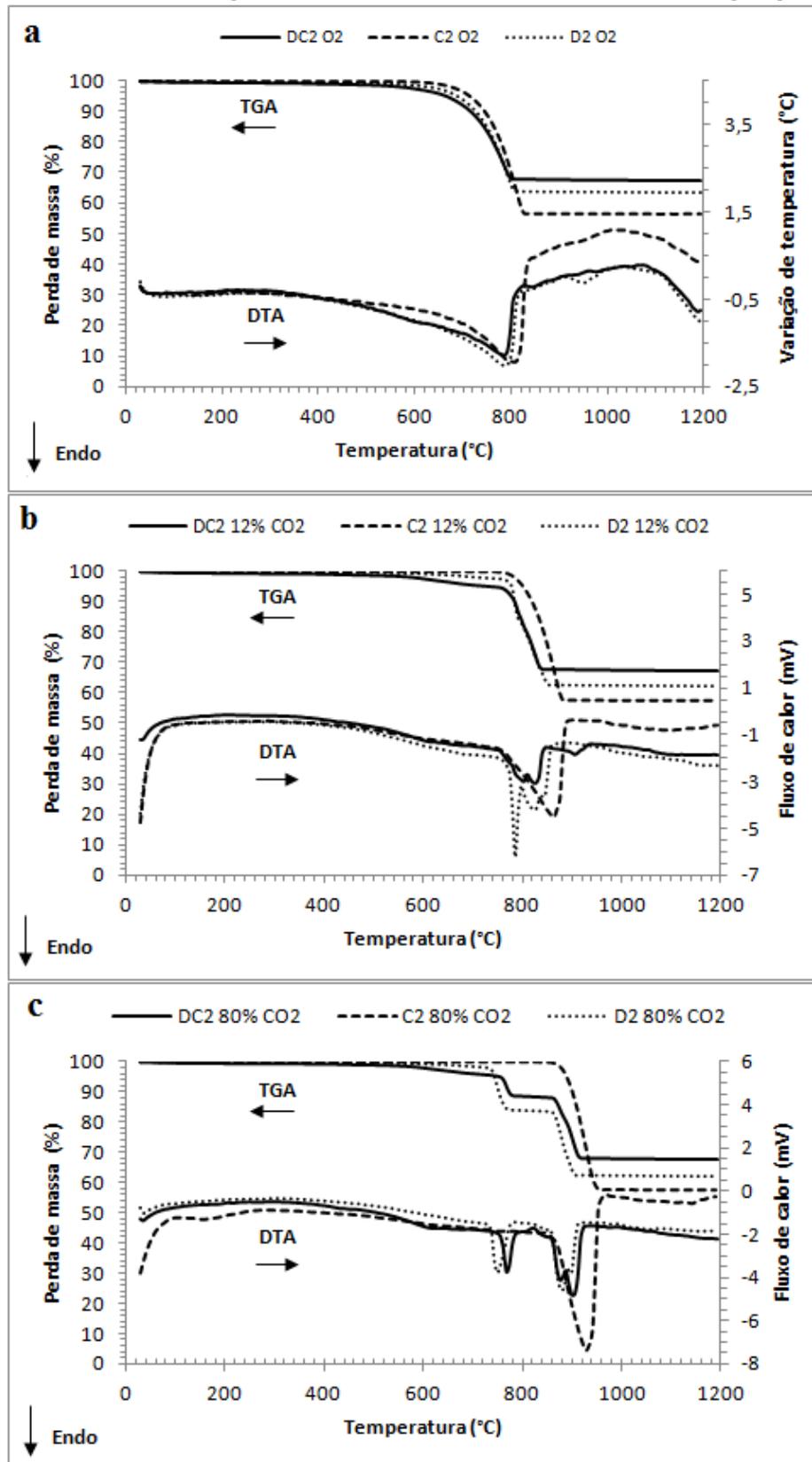
Os três calcários apresentaram comportamento similar em O<sub>2</sub>, mas com pequenas diferenças nas temperaturas de início e fim da calcinação e na perda de massa (Figura 53a, Tabela 34). Como já dito, C2 mostrou maior concentração de carbonatos, devido à menor quantidade de impurezas na rocha calcária.

Com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera para 12%, o principal efeito observado nas curvas DTA para DC2 e D2 foi o aparecimento de um segundo pico endotérmico ligado ao pico endotérmico principal, característicos da descarbonatação da dolomita e da calcita (Figura 53b). A separação dos picos entre ~725 e 925°C fica clara ao

aumentar a concentração de  $\text{CO}_2$  para 80% (Figura 53c). A perda de massa devido à descarbonatação do carbonato de magnésio com 80% de  $\text{CO}_2$  ocorre como um pico constante em  $\sim 800^\circ\text{C}$ ; porém, a perda de massa resultante da descarbonatação do carbonato de cálcio resulta em outro pico endotérmico em temperaturas maiores (Figura 53c). O aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  resulta em um atraso na temperatura de início da calcinação do  $\text{CaCO}_3$ , mas não do  $\text{MgCO}_3$ , e como consequência os dois picos endotérmicos separam-se cada vez mais. Este efeito não é verificado para amostras calcinadas em atmosfera de  $\text{O}_2$  (Figura 53 a), mas é evidente ao se observar as amostras DC2 e D2 com 12 e 80% de  $\text{CO}_2$  (Figuras 53 b,c).

Portanto, destaca-se que com 80% de  $\text{CO}_2$  ocorre a formação de dois degraus na decomposição térmica para DC2 e D2 (Figura 53c). A presença de  $\text{MgCO}_3$  nestas amostras justifica este comportamento, pois de acordo com a literatura, a magnesita se decompõe antes da calcita (Moraes, 1996; Sinton, 2006).

Figura 53 - Curvas TG/DTA para amostras DC2, C2 e D2 em diferentes composições gasosas.



a) O<sub>2</sub> puro; b) 12% CO<sub>2</sub>+ar sintético; c) 80% CO<sub>2</sub> +20%O<sub>2</sub>.

A presença do  $MgCO_3$  em um calcário é favorável a abertura da porosidade do mesmo, criando espaços para a saída do  $CO_2$  em temperaturas inferiores ao início da calcinação do  $CaCO_3$  e, ao menos potencialmente, possa propiciar uma estrutura com maior área de contato à reação com o  $SO_2$ .

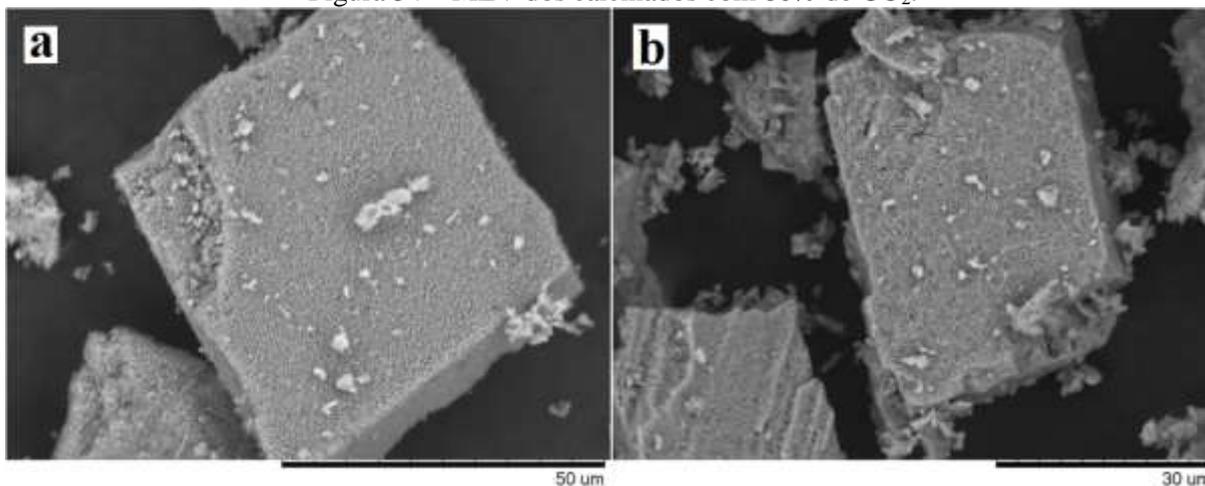
A Tabela 33 fornece as temperaturas de início e término de calcinação e as perdas de massa para calcinados em TGA/DTA sob diferentes atmosferas. É claro o efeito da concentração de  $CO_2$  no atraso das temperaturas de início e término da calcinação. As perdas de massa para os diferentes calcários se mantiveram aproximadamente constantes nas diferentes misturas gasosas utilizadas, mas em todos os casos foi maior para C2 (Tabela 33). A menor perda de massa para DC2 é consequência direta da presença de impurezas, principalmente, aquelas que são inertes à queima, como o quartzo ( $SiO_2 \sim 21\%$ ; Tabela 32).

Tabela 33 - Temperaturas de início e término da calcinação e perda de massa em TGA/DTA em diferentes atmosferas de reação

Amostra	Condição experimental	Temperatura de calcinação (°C)		Perda de massa (%)
		Início	Término	
DC2	$O_2$	384	804	33
	$12\%CO_2 + ar$	432	840	32,7
	$80\%CO_2 + O_2$	468	918	32,5
C2	$O_2$	654	828	43
	$12\%CO_2 + ar$	765	882	43
	$80\%CO_2 + O_2$	868	953	43
D2	$O_2$	564	810	36,7
	$12\%CO_2 + ar$	636	860	37,9
	$80\%CO_2 + O_2$	660	930	38

O aumento da concentração de  $CO_2$  na atmosfera em TG gera uma microestrutura resultante semelhante para 12 e 80% de  $CO_2$ , e composta por grande porosidade para as amostras DC2, C2 e D2 (Figura 54). Por estas microestruturas, os calcários aqui estudados apresentam bom potencial para sua utilização na dessulfuração.

Figura 54 – MEV dos calcinados com 80% de CO<sub>2</sub>.



a) D2; b) C2.

Em condições de oxidação, a diferença na decomposição térmica para cálcio e magnésio pode gerar calcários e dolomitas total ou parcialmente calcinados, podendo influenciar na conversão a sulfato durante a dessulfuração. Então, a dessulfuração em oxidação deve ocorrer em temperaturas maiores que em condições oxidantes, para garantir a completa calcinação do calcário. Segundo os dados da Tabela 33, a temperatura em oxidação deve ser ~100°C acima da utilizada em combustão.

No entanto, além da sulfatação do calcinado, pode ocorrer a sulfatação direta do carbonato. De acordo com os resultados encontrados por Liu *et al.* (2000), a sulfatação direta pode ser favorável à conversão a sulfato em condições de oxidação. Para estes autores, em uma conversão de 0,45, a taxa de sulfatação direta foi seis vezes mais alta que na sulfatação indireta, e este fato se deve provavelmente à camada porosa de CaSO<sub>4</sub> formada durante a sulfatação direta. O aumento no volume e diâmetro de poros permite a passagem de CO<sub>2</sub> da partícula que ainda está calcinando (Liu *et al.*, 2000). A formação de uma camada porosa devido à sulfatação direta também foi verificada por García-Labiano *et al.* (2011), através do aumento contínuo na conversão a sulfato com o tempo de reação e com a temperatura, em oposição ao rápido bloqueio de poros e queda nas conversões durante a sulfatação indireta.

García-Labiano *et al.* (2011) verificaram microestruturas diferentes para dois calcários calcínicos, uma marcada por porosidade e grãos de CaO pequenos, e a outra pelo desenvolvimento de micro e macrofraturas. De acordo com os autores, o mecanismo de

reação para a sulfatação direta foi semelhante para ambos, mas para a sulfatação indireta o mecanismo de sulfatação foi dependente da microestrutura do calcário após calcinado.

Para a sulfatação indireta, a temperatura empregada deve ser suficientemente alta para promover o desenvolvimento de superfície reativa, e suficientemente baixa para evitar a sinterização dos grãos de CaO. A sinterização que ocorre próximo a 1000°C parece afetar negativamente a retenção de SO<sub>2</sub> independente da composição da atmosfera (em ar ou oxícombustão) (de Diego *et al.*, 2012). Vários trabalhos demonstram a importância da temperatura na sulfatação de sorventes baseados em cálcio. Na realidade, há uma temperatura ótima de reação, na qual ocorre a sulfatação direta ou indireta, e específica para condições convencionais e oxícombustão. Foi mostrado que a retenção de SO<sub>2</sub> em ar aumenta com o aumento da temperatura até em torno de 850-870°C, e acima dessa temperatura a retenção diminui; enquanto para oxícombustão o máximo de retenção é deslocado para 900-925°C (García-Labiano *et al.*, 2011; de Diego *et al.*, 2012). Esses resultados de eficiência de dessulfuração estão de acordo com a caracterização microestrutural e ensaios realizados no presente trabalho: a temperatura deve ser suficiente alta para a calcinação plena e desenvolvimento de porosidade, não obstante, temperaturas mais altas levam à sinterização e fechamento da porosidade.

#### Caracterização das propriedades físico-químicas na sulfatação de DC2, C2 e D2

Os dados da Tabela 34 mostram claramente que a reação de sulfatação causa um aumento da granulometria das partículas, uma redução da área superficial e um aumento da densidade. Isto tudo contribui para a diminuição da reatividade das partículas sulfatadas, o que explica também a necessidade de se utilizar razões molares Ca/S maior que o valor estequiométrico, no processo de dessulfuração dos gases de combustão industrial. As imagens em MEV mostram também o recobrimento das partículas por uma camada de sulfato com o fechamento da porosidade das partículas calcinadas.

É interessante notar que o aumento de diâmetro das partículas sulfatadas altera as condições de fluidização das mesmas. O referido aumento de diâmetro é favorável a um maior tempo de residência em reatores de leito fluidizado. Por outro lado, caso as partículas atinjam velocidades menores que a mínima necessária à fluidização, elas retornariam ao leito e, por atrito, podem sofrer uma redução de diâmetro, vindo a sulfatar partes internas não reagidas da

partícula. Isto, claramente, favorece ao aumento da eficiência de dessulfuração. Vários estudos mostraram a importância da taxa de atrito do calcário no leito (Chen *et al.*, 2012; Montagnaro *et al.*, 2010).

Tabela 34 – Comparação das propriedades físico-química de DC2, C2 e D2 sulfatados a 850°C em forno

Granulometria das amostras ( $\mu\text{m}$ )	DC2 Sulfatado	C2 Sulfatado	D2 Sulfatado
D <sub>10%&lt;</sub>	7,34	17,19	12,04
D <sub>50%&lt;</sub>	47,02	54,74	56,73
D <sub>90%&lt;</sub>	73,54	81,52	84,80
D <sub>médio</sub>	44,41	52,95	53,79
Aesp (m <sup>2</sup> /g)	4,8	3,2	6,3
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,08	2,96	3,09
Ganho de massa (%)	12,25	15,33	17,95
Aumento % de D <sub>médio</sub> em relação ao calcinado (Tabela32)	34,5	41,9	64

obs: Como a sulfatação foi realizada em forno sem controle de atmosfera o ganho de massa contribui para validar o método, mas evita-se uma comparação de valores.

O sulfato de cálcio forma uma fina camada em todas as amostras, DC2, C2 e D2. A presença de poros arredondados após a sulfatação faz supor que as partes mais internas das partículas de sorvente ainda estivessem calcinando quando a sulfatação da superfície ocorreu (Figura 51). O desenvolvimento da formação de camada de sulfato porosa, pode ser bastante favorável à dessulfuração, como referido no trabalho de Liu *et al.* (2000).

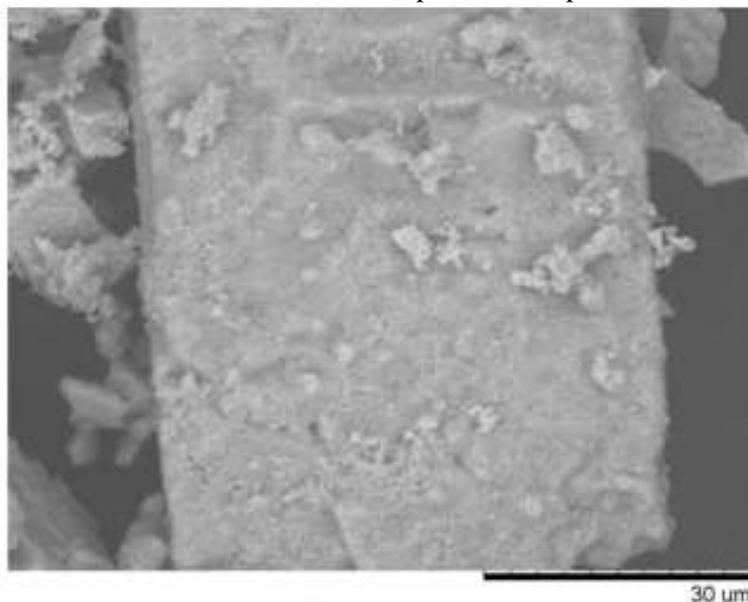
### 5.5.2 Granulometria

Para os diferentes calcários utilizados, foi comparado o efeito da granulometria conforme recebidos e em diâmetro próximo. Uma exceção foi para o calcário calcítico, que foi recebido em granulometria média menor (C1), apresentando como principal diferença para C2 a maior quantidade de partículas finas.

A distribuição granulométrica do calcário calcítico (C1 e C2) não variou significativamente com a calcinação a 850°C (Tabelas 32 e 35). O calcário calcítico, por ter sido recebido em granulometria média mais fina, não sofreu decrepitação em TGA, e portanto é de se esperar que a diâmetro médio não varie tanto. O maior efeito notado durante a calcinação de C1 e C2 foi o aumento de diâmetro dos finos (D<sub>10%</sub>) e a diminuição de partículas < 1  $\mu\text{m}$ . Com relação à textura, a amostra C2 após calcinada a 850°C apresentou uma grande área específica, enquanto para C1 o aumento foi muito mais discreto. Portanto,

neste caso, a amostra C2 seria mais adequada à dessulfuração. O aumento da área específica para C1 e C2 está ligado à porosidade uniforme desenvolvida por esta amostra, e microfraturas presentes na superfície (Figura 55).

Figura 55 - MEV do calcário C1 calcinado a 950°C apresentando porosidade uniforme na superfície.



Os testes de calcinação em TGA mostraram que a decrepitação ocorre nas amostras DC1 e D1, em todas as atmosferas utilizadas. A fratura de calcários dolomíticos está ligada com a grande pressão interna causada pela liberação dos gases durante a decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio. Porém não foi verificada a ocorrência de decrepitação para a amostra C1, pelo pequeno diâmetro médio da partícula conforme recebida. Para DC2, C2 e D2 a decrepitação não ocorreu, portanto, para partículas com diâmetro  $D_{90\%} < \sim 83 \mu\text{m}$  a fragmentação de partículas não foi importante em TGA.

A fratura de partículas para DC1 e D1 ocorreu em forno, com grandes reduções de granulometria média e relativa, e foi mais intensa com o aumento da temperatura, devido à maior descarbonatação, representada pela perda de massa das amostras (Tabela 35). Para DC2 e D2 a redução de granulometria também ocorreu, mas em menor intensidade (Tabela 32). A variação de área específica foi bem maior do que para partículas maiores.

Para DC1 o calcinado em forno mostra o aumento do  $D_{10\%}$  a 1000°C, comparado a 950°C, temperatura a qual a calcinação completa é obtida. Este fato pode estar ligado à agregação dos finos nesta amostra. Este efeito não foi significativo para D1. C1, por ser tratar

de um calcário fino, mostrou uma forte tendência ao aumento de diâmetro com o aumento de temperatura.

A microestrutura foi bastante diferente para os 3 calcários em baixas temperaturas de calcinação, porém a 1000°C a microestrutura tende ao crescimento de grãos de CaO e da porosidade. Conforme a literatura, com o aumento do tamanho de grão reduz-se a área específica da amostra, conforme foi observado para DC1 e D1. Para C1 a área específica aumentou até 1000°C.

Tabela 35 - Distribuição de tamanho de partícula para calcinados em diferentes temperaturas de calcinação para DC1, D1 e C1.

Amostra	Temperatura (°C)	Aesp (m <sup>2</sup> /g)	Perda de Massa (%)	Granulometria (µm)			
				D <sub>10%</sub>	D <sub>50%</sub>	D <sub>90%</sub>	D <sub>médio</sub>
DC1	750	9,7	6,2	17,87	211,04	782,33	332,84
	850	9,9	23,3	9,74	44,45	172,75	67,66
	950	11,4	30,2	6,34	32,26	69,29	36,22
	1000	7,1	30,8	11,11	31,11	60,28	33,78
D1	750	4,4	3,82	19,27	165,66	695,57	277,85
	850	9,9	23,6	11,09	45,72	212	75,66
	950	10,6	36,6	9,12	35,95	68,87	38,31
	1000	7,2	36,4	8,32	28,25	55,53	30,66
C1	750	3,3	3,32	5,26	23,13	52,60	26,56
	850	3,7	16,6	6,75	26,93	51,70	28,52
	950	5,6	42,3	8,58	25,25	45,93	26,44
	1000	6,7	43,2	14,85	47,63	92,07	51,20

A granulometria do calcário empregado na dessulfuração é um parâmetro fundamental a ser estudado, pois a área reativa do calcário está intimamente relacionada com a distribuição de tamanho de partícula gerada durante a calcinação.

Quando os pós são moídos a tamanhos suficientemente finos, muitos poros fechados serão expostos. Quando fraturas na superfície rompem poros fechados, a parte interna das superfícies até então inacessíveis são expostas como parte externa da superfície das partículas (Dinger, 2005). A sulfatação indireta pode ser favorecida pela fratura das partículas dentro do reator, aumentando a área reativa e favorecendo as conversões a sulfato. O efeito do tamanho de partícula na eficiência de dessulfuração já foi amplamente estudado, e sabe-se que partículas menores são favorecidas durante a fase controlada pela difusão intrapartícula através da camada de CaSO<sub>4</sub> (García-Labiano *et al.*, 2011). Para a fase controlada pela reação química na superfície ou difusão nos poros a reação independe do tamanho da partícula, porém, para tempos maiores de reação o tamanho da partícula exerce grande influência,

indicando que o passo limitante é a resistência difusional intrapartícula (García-Labiano *et al.*, 2011).

A calcinação de partículas menores (DC2, C2 e D2) a 850°C em forno resultou em partículas com área específica muito maior do que aquela encontrada para as partículas conforme recebidas e calcinadas. Porém, o padrão de microestrutura apresentado para as partículas em menor granulometria média e calcinadas foi semelhante às amostras maiores. O calcário calcítico apresentou principalmente poros na superfície, enquanto os demais apresentaram principalmente fraturas. No trabalho de García-Labiano *et al.* (2011), verificou-se um comportamento diferente no mecanismo de sulfatação indireta para calcários com microestruturas diferentes após calcinados.

A microestrutura gerada durante a calcinação do calcário em diferentes temperaturas é um fator indispensável no estudo do comportamento do sorvente durante a sulfatação. Já foi demonstrado que há uma clara correlação entre os poros, fraturas e o tamanho do grão gerado durante a calcinação e o mecanismo de sulfatação do calcário (Laursen *et al.*, 2000).

A decrepitação causa diferenças de perda de massa em TGA, porém, em condições usuais de dessulfuração em reatores de leito fluidizado, este fenômeno pode ser benéfico por aumentar a população de finos e como consequência, a superfície reativa. Assim, a curva de calcinação para partículas de diferentes diâmetros médios em TGA é semelhante, mas está sujeita à ação da pressão interna na partícula, provocada pela liberação dos gases durante a calcinação. Então, a granulometria inicial das partículas tem grande efeito na distribuição granulométrica final, e na superfície reativa para sorção de SO<sub>2</sub>.

Estudos em choque térmico para o calcário dolomítico mostram que, independente da granulometria inicial, D1 e D2 tendem a uma distribuição granulométrica próxima, e a área específica é semelhante.

## 6 CONCLUSÕES

### Quanto à caracterização dos calcários *in natura*

Os três calcários analisados *in natura* apresentaram baixa porosidade, conforme a caracterização ao MEV. A área específica apresentou valores distintos, mesmo para granulometrias aproximadas, o que prova a importância da textura superficial e porosidade natural.

Não houve relação entre as propriedades físicas dos calcários *in natura* em relação a dos calcinados, principalmente quanto à porosidade e textura superficial.

### Quanto a caracterização em testes em forno de resistência elétrica

A composição química do calcário não interfere na distribuição granulométrica resultante da calcinação a 850°C, para DC2, C2 e D2. Mesmo com áreas específicas iniciais diferentes, a área específica tende a aumentar após a calcinação, obtendo-se valores próximos para DC2, C2 e D2.

A microestrutura resultante da calcinação até 950°C é semelhante para calcários dolomíticos e diferente para o calcário calcítico. A 1000°C essas diferenças diminuem, e a porosidade e crescimento de grãos predominam.

Para calcinação de calcários dolomíticos (DC1 e D1), o aumento da temperatura intensifica a fratura de partículas, mas para o calcário calcítico (C1) a sinterização dos finos provoca o aumento da granulometria. A fratura de partículas para os calcários dolomíticos foi mais intensa para partículas maiores, por aquecimento gradual e por choque térmico.

A maior quantidade de impurezas presentes em DC1 não mostrou efeito na calcinação. Isto deve-se ao fato delas não estarem associadas às partículas de dolomita, como é o caso do quartzo.

A microestrutura de calcários dolomíticos calcinados é marcada por micro e macro fraturas, e alguns poros; e para o calcário calcítico é marcada por porosidade na superfície e microfraturas. Porém, durante a sulfatação dos mesmos, as características da camada de sulfato e propriedades do produto parecem similares para os três calcários. A medição da granulometria mostra que a sulfatação leva ao aumento do diâmetro médio das partículas, provando que a mesma é um fenômeno de superfície externa. O mesmo pode-se concluir com a análise em microscópio eletrônico, na qual se observa o recobrimento da superfície externa

das mesmas. O mapeamento por EDS mostra uma distribuição de enxofre em toda superfície das partículas sulfatadas analisadas.

A sulfatação dos três calcários gera uma camada de produto com poros arredondados na superfície, resultado da difusão do  $\text{CO}_2$  pela calcinação incompleta. A formação de uma camada de  $\text{CaSO}_4$  na superfície externa da partícula provoca redução na área específica da mesma, quando comparada à sua maior área específica originada durante a calcinação.

O aumento da granulometria em decorrência da sulfatação, pode influenciar os cálculos relativos a fluidização, considerando tempo de residência das partículas no leito. Inclusive podem favorecer a um maior atrito das partículas, o que aumentaria a eficiência de dessulfuração.

A granulometria de D1 calcinado por choque térmico foi menor em relação à calcinação por aquecimento gradual.

### Testes em TG

A decrepitação ocorre em todas as atmosferas em TGA para DC1 e D1 pelo tamanho de partícula médio de  $\sim 500\mu\text{m}$ . Para C1 o tamanho inicial de partícula não ocorreu a decrepitação. No tamanho de partícula para DC2, C2 e D2 ( $D_{90\%} < \sim 83\mu\text{m}$ ) não há decrepitação.

A decomposição dos carbonatos de magnésio e cálcio é claramente distinguida para calcários dolomíticos com o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera de queima. A presença de  $\text{CO}_2$  durante a calcinação causa um atraso na calcinação do  $\text{CaCO}_3$ , mas não do  $\text{MgCO}_3$ , e os picos DTA separam-se. A separação dos picos de calcinação presentes na dolomita fica clara com 80% de  $\text{CO}_2$ . Nota-se também um atraso na calcinação da calcita, apresentando o pico de calcinação em  $\sim 900^\circ\text{C}$ . Isto pode levar a uma diferenciação no comportamento entre calcários dolomíticos e calcíticos na sulfatação. Para condições de maior concentração de  $\text{CO}_2$ , como na oxidação, dependendo do tipo de calcário, o estudo em TGA/DTA indica que a máxima eficiência de dessulfuração seja em  $950^\circ\text{C}$ , em vez de  $850^\circ\text{C}$ , normalmente encontrada em combustores fluidizados convencionais. Somente em temperaturas mais altas as amostras estão 100% calcinadas. Para um calcário dolomítico, o aumento na concentração de  $\text{CO}_2$  causa um aumento no tempo total de decomposição.

A calcinação do  $\text{CaCO}_3$  inicia praticamente na mesma temperatura, mesmo para os calcários de diferente composição química com 80% de  $\text{CO}_2$ .

A perda de massa foi maior para o calcário calcítico, seguido do dolomítico e do dolomito calcítico, explicado pela diferença na pureza entre eles. A perda de massa não variou significativamente com relação às diferentes atmosferas, para todos os calcários.

Com 12 e 80% de CO<sub>2</sub> na atmosfera de calcinação, há uma tendência de fratura de partículas maiores que ~200µm, desenvolvimento de grãos de maior tamanho e aumento da porosidade, provavelmente devido ao atraso na calcinação, em relação a atmosfera oxidante. A diferença de microestrutura tende a reduzir para os diferentes calcários em oxicomustão.

Com 80% de CO<sub>2</sub>, e queima até 800°C para DC2 e D2, apenas o carbonato de magnésio calcina, e a microestrutura apresenta-se apenas com alguns poros grandes na superfície, não ocorre à fratura intensa de partículas.

Em condições de oxicomustão, a decomposição térmica pode não ser completa, ficando os calcários parcialmente calcinados, o que pode influenciar na conversão a sulfato durante a dessulfuração. Portanto, a dessulfuração em oxicomustão deve ocorrer em temperaturas maiores que em condições oxidantes, para garantir a completa calcinação do calcário, considerando-se a sulfatação indireta. Isto foi comprovado pelo MEV em calcinação a 800°C.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, outras possibilidades de trabalhos futuros são sugeridas:

- Testes de sulfatação direta e/ou indireta em oxidcombustão, com diferentes calcários (dolomítico e calcítico) e análise da microestrutura gerada pela calcinação parcial ou total do calcário.
- Análise da eficiência de dessulfuração para calcários calcíticos e dolomíticos com relação à microestrutura gerada durante a calcinação, em atmosfera de ar e em oxidcombustão.
- Efeito da decrepitação em TG/DTA para calcário calcítico em diferentes atmosferas.
- Calcinação em TG/DTA em diferentes atmosferas com aumento do tempo de residência, e análise da microestrutura gerada.
- Microestrutura durante a sulfatação indireta em diferentes temperaturas.
- Testes em leito fluidizado e/ou simulador de leito fluidizado.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AR, I.; DOGU, G. Calcination kinetics of high purity limestones. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 83, p. 131-137. 2001.

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

BARBA, Antônio; BELTRÁN, Vicente; FELÍU, Carlos; GARCÍA, Javier; GINÉS, Fernando; SÁNCHEZ, Enrique; SANS, Vicente. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. 2° Ed. Castellón: *Instituto de Tecnología Cerámica*. España. 2002.

BRAGANÇA, Saulo Roca. Dessulfuração do gás de combustão do carvão candiota em Leito Fluidizado: influência da razão molar Ca/S, granulometria e composição química do sorbente. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre, 1996.

BRAGANÇA, S. R.; CASTELLAN, J. L. FBC desulfurization process using coal with low sulfur content, high oxidizing conditions and metamorphic limestones. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 26, n° 02. Abril/Junho, 2009.

BRAGANÇA, S. R.; JABLONSKY, A.; CASTELLAN, J. L. Desulfurization kinetics of coal combustion gases. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 20, n°2. São Paulo, Abril/Junho 2003.

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*. Vol. 31, p. 283–307. 2005.

CARELLO, S. A. ; VILELA, A. C. F. Evaluation of the reactivity of South Brazilian limestones in relation to pure SO<sub>2</sub> through thermoanalysis and scanning electron microscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 32, p. 3135-3142. 1993.

CHENG, Jun; ZHOU, Junhu; LIU, Jianzhong; ZHOU, Zhijun, HUANG, Zhenyu; CAO, Xinyu, ZHAO, Xiang; CEN, Kefa. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 29, p. 381–405. 2003.

CHEN, C.; ZHAO, C.; LIANG, C.; PANG, K. Calcination and sintering characteristics of limestone under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion atmosphere. *Fuel Processing Technology*. Vol. 88, p. 171-178. 2007.

CHEN, Juan; YAO, Hong; ZHANG, Lian. A study on the calcinations and sulphation behavior of limestone during oxy-fuel combustion. *Fuel*, 2012. Article in press.

COLLAR, S. C. Influência da Estrutura de Poros e do Raio de grão na reatividade ao SO<sub>2</sub> de calcinados de Calcários Gaúchos. *Tese de Doutorado*. UFRGS. 2001.

CRNKOVIC, P. M.; POLITO, W. L.; SILVA FILHO, C. G.; MILIOLI, F. E.; PAGLIUSO, J. D. O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e de carvão. *Química Nova*. Vol. 27, n° 1, p. 58-61. São Carlos, SP, 2004.

DALLA ZEN, L.; GOMES, G. M. F.; VILELA, A.; OSÓRIO, E. Utilização do processo de oxi-combustão em planta piloto de combustão em leito fluidizado borbulhante visando a recuperação de CO<sub>2</sub>. *II Congresso do Carvão*. Gramado – RS. 2011.

DAVINI, P. Properties and reactivity of reactivated calcium-based sorbents. *Fuel*. Vol. 81, p. 763-770. Pisa, Italy, 2002.

de DIEGO, L. F.; RUFAS, A.; GARCÍA-LABIANO, F.; de LAS OBRAS-LOSCERTALES, M.; ABAD, A.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J. Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions. *Fuel*, 2012. Article in press.

DINGER, R. DENNIS. *Characterization Techniques for Ceramists*. 1° ed., Morris publishing, 271pg. United States, 2005.

DUAN, L.; ZHAO, C.; ZHOU, Q.; QU, C.; CHEN, X. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion characteristics in a 50kWth circulating fluidized bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Vol. 5, p. 770-776. 2011.

DUO, Wenli; LAURSEN, Karin; LIM, Jim; GRACE, John. Crystallization and fracture: formation of product layers in sulfation of calcined limestone. *Powder Technology*. Vol. 111, p. 154-167. 2000.

FUERTES, A. B.; VELASCO, G.; ALVAREZ, T.; FERNANDEZ, M. J. Sulfation of dolomite particles at high CO<sub>2</sub> partial pressures. *Termochimica Acta*. Vol. 254, p. 63-78. 1995.

FUERTES, A. B.; VELASCO, G.; FERNANDEZ, M. J.; ALVAREZ, T. Analysis of the direct sulfation of calcium carbonate. *Termochimica Acta*. Vol. 242, p. 161-172. 1994.

GARCÍA-LABIANO, F.; RUFAS, A.; de DIEGO, L. F.; de las OBRAS-LOSCERTALES, M.; GAYÁN, P.; ABAD, A.; ADÁNEZ, J. Calcium-based sorbents behaviour during sulphation at oxy-fuel fluidised bed combustion conditions. *Fuel*. Vol. 90, p. 3100–3108. 2011.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, surface and porosity*. 2°ed. Academic Press, 1982.

HAN, K.; LU, C.; CHENG, S.; ZHAO, G.; WANG, Y.; ZHAO, J. Effect of characteristics of calcium-based sorbents on the sulfation kinetics. *Fuel*. v. 84, p. 1933–1939, 2005.

HAYASHI, A. M. Estudo do Efeito dos Parâmetros físicos e químicos de adsorvente sólido no processo de adsorção de SO<sub>2</sub> em calcário. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Campinas - SP, 1996.

HSIA, C.; St. PIERRE, G. R.; RAGHUNATHAN, K.; FAN, L. S. Diffusion through CaSO<sub>4</sub> formed during the reaction of CaO with SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *American Institute of Chemical Engineers*. Vol. 39, n° 4, p. 698-700. Abril, 1993.

HU, G.; DAM-JOHANSEN, K.; WEDEL, S.; HANSEN, J. P. Review of the direct sulfation reaction of limestone. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 32, p. 386–407. 2006.

HU, G.; DAM-JOHANSEN, K.; WEDEL, S. Oriented nucleation and growth of anhydrite during direct sulfation of limestone. *Cristal Growth & Design*. Vol. 8, n° 4, p. 1181-1185. 2008.

KELLER, J.; STAUDT, R. *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*. Universität Siegen Germany. Springer. Boston, 2005.

LAURSEN, K.; DUO, W.; GRACE, J. R.; LIM, J. Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones. *Fuel*. Vol. 79, p. 153–163. Canada, 2000.

LIU, H.; KATAGIRI, U.; OKAZAKI, K. Sulfation behavior of limestone under high CO<sub>2</sub> concentration in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion. *Fuel*. Vol. 79, p. 945-953. 2000.

LÚCIO, Alvaro. *Físico-Química Metalúrgica*. Vol. 2. Universidade Federal de Minas Gerais, 1981.

LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando A. Freitas. Rochas & minerais industriais: usos e especificações. 720p. Rio de Janeiro : Centro de Tecnologia Mineral, 2005.

MAKARYTCHEV, S. V.; CEN, K. F.; LUO, Z. Y.; LI, X. T. High-temperature sulphur removal under fluidized bed combustion conditions – A chemical interpretation. *Chemical Engineering Science*. Vol. 50, n°9, p. 1401-1407. 1995.

MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J.; LONCAREVIC, D. SO<sub>2</sub> Retention by CaO-Based Sorbent Spent in CO<sub>2</sub> Looping Cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 48, p. 6627–6632. 2009.

MONTAGNARO, Fabio; SALATINO, Piero; SCALA, Fabrizio. The influence of temperature on limestone sulfation and attrition under fluidized bed combustion conditions. *Experimental Thermal and Fluid Science*. Vol. 34, p. 352-358. 2010.

MORAES, F. C., Caracterização geológica dos mármore gaúchos visando seu uso como agente dessulfurante dos gases da combustão de carvão. Dissertação de Mestrado. UFRGS. 1996.

MORAES, F. C., BRAGANÇA, S. R., JABLONSKI, A. Use of SEM for the analysis of the physical characteristics of carbonatic rocks. In: *Fifth International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production – SWEMP '98*. p. 647-651. Rotterdam, 1998.

PETTIJOHN, F. J. Sedimentary Rocks. New York: Harper and Brothers, 1957.

REED, J. S. *Principles of Ceramic Processing*. 2° ed. Wiley interscience. New York, 1995.

RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA. Ministério de Minas e Energia. Exercício de 2010 (Preliminar). Maio de 2011.

Disponível em: <http://www.mme.gov.br/spe/menu/publicacoes.html>

RIBEIRO, Ana Paula Rodrigues Alves. Influência da qualidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termelétrica. *Dissertação de Mestrado*. UFSC, Santa Catarina, 2002.

RUBIERA, F.; FUERTES, A. B.; PIS, J. J.; ARTOS, V.; MARBÀN, G. Changes in textural properties of limestone and dolomite during calcination. *Termochimica Acta*. Vol. 179, p. 125-134. 1991.

RYU, Ho-J.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. Simultaneous CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Capture Characteristics of Three Limestones in a Fluidized-Bed Reactor. *Energy & Fuels*. Vol. 20, p. 1621-1628. 2006.

SANTANA, E. R. R. Caracterização e Reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcário e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira. *Tese de Doutorado*. UFRGS. Porto Alegre, 2002.

SCHEFFKNECHT, Günter; AL-MAKHADMED, Leema; SCHNELL, Uwe; MAIER, Jörg. Oxy-fuel coal combustion – A review of the current state-of-art. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Vol. 5S, p. S16-S35. 2011.

SINTON, C.W. Raw materials for glass and ceramics, John Wiley & sons, New Jersey (2006).

SOLTAN, A. M. M. S.; KAHL, W. A.; HAZEM, M. M.; WENDSCHUH, M.; FISHER, R. X. Thermal microstructural changes of grain- supported limestones. *Miner Petrol*. Springer-Verlag 2011. DOI 10.1007/s00710-011-0151-0.

STEWART, M. C; MANOVIC, V.; ANTONY, E. J.; MACCHI, A. Enhancement of Indirect Sulphation of Limestone by Steam Addition. *Environmental Science & Technoogyl*. Vol. 44, p. 8781–8786. 2010.

UEMYIA, Shigeyuki; KOBAYASHI, Toshihide; KOJIMA, Toshinori. Desulfurization behavior of Ca-based absorbents under periodically changing condition between reducing and oxidizing atmosphere. *Energy Conversion and Management*. Vol. 42, p. 2029-2041. 2001.

VAN VLACK, L. H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. Tradução: Cid Silveira e Shiroyuki Oniki. Ed. Da Universidade de São Paulo: Edgard Blucher. 13° reimp. São Paulo, 1973.

ZHONG, Q; BJERLE, I. Calcination kinetics of limestone and the microstructure of nascent CaO. *Thermochimica Acta*. Vol. 223, p. 109-120. 1993.

WANG, Chunbo; JIA, Lufei; Tan, Yewen; Anthony, E. A. Carbonation of fly ash in oxy-fuel CFB combustion. *Fuel*. Vol. 87, p. 1108-1114. 2008.

WANG, C.; JIA, L.; TAN, Y.; ANTHONY, E. J. The effect of water on the sulphation of limestone. *Fuel*. Vol. 89, p. 2628–2632. 2010.

YE, Z.; WANG, W.; ZHONG, Q.; BJERLE, I. High temperature desulfurization using fine sorbent particles under boiler injection conditions. *Fuel*. Vol. 74, n° 5, p. 743-750. 1995

YRJAS, P.; LISA, K.; HUPA, M. Limestone and dolomite as sulfur absorbents under pressurized gasification conditions. *Fuel*. Vol. 75, n°. 1, p. 89-95. 1996.

**ANEXO 1**  
**CALCÁRIO DOLOMITO CALCÍTICO**

Figura 1a. DC1 calcinado em TG a 1200°C com 80% de CO<sub>2</sub>.

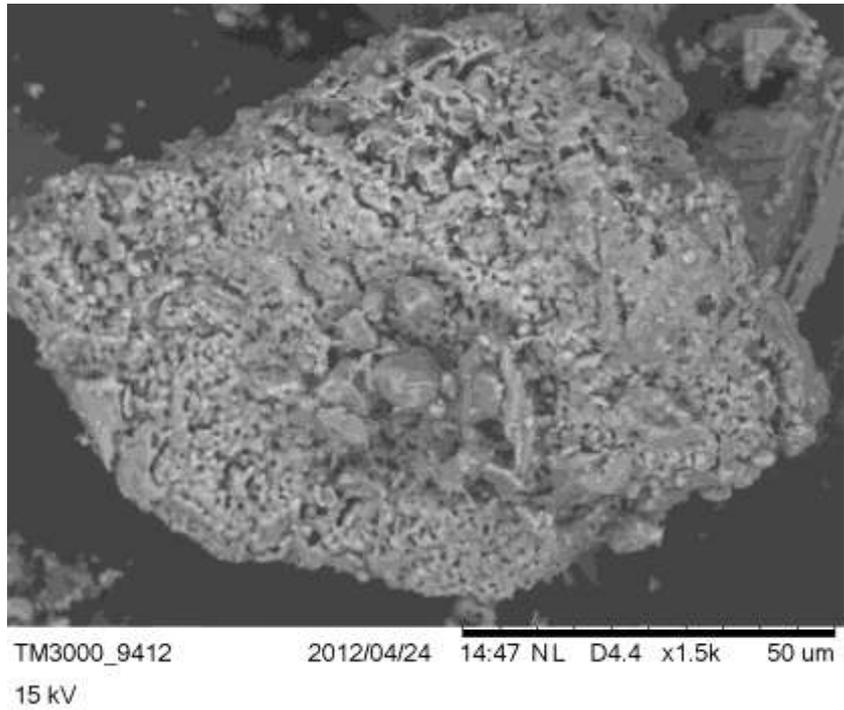


Figura 1b. DC1 calcinado em TG a 1200°C com 80% de CO<sub>2</sub>.

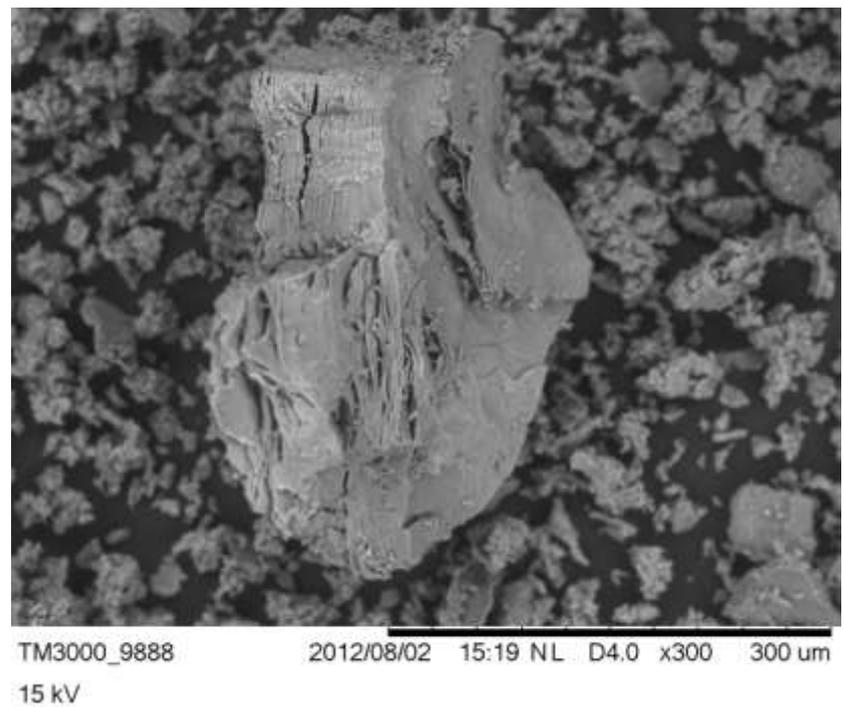


Figura 1c. DC1 calcinado em TG a 1200°C com 12% de CO<sub>2</sub>.

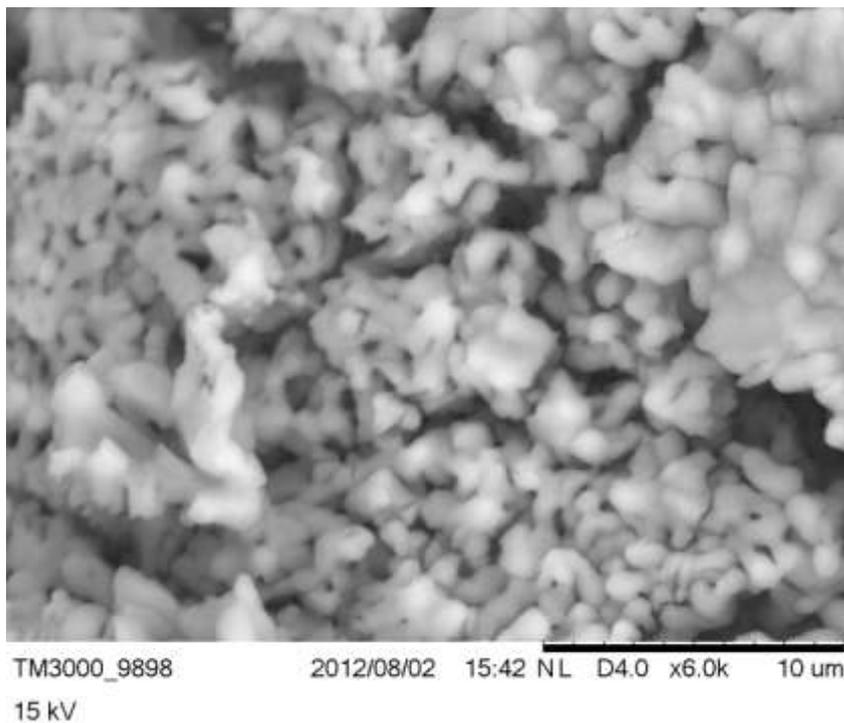
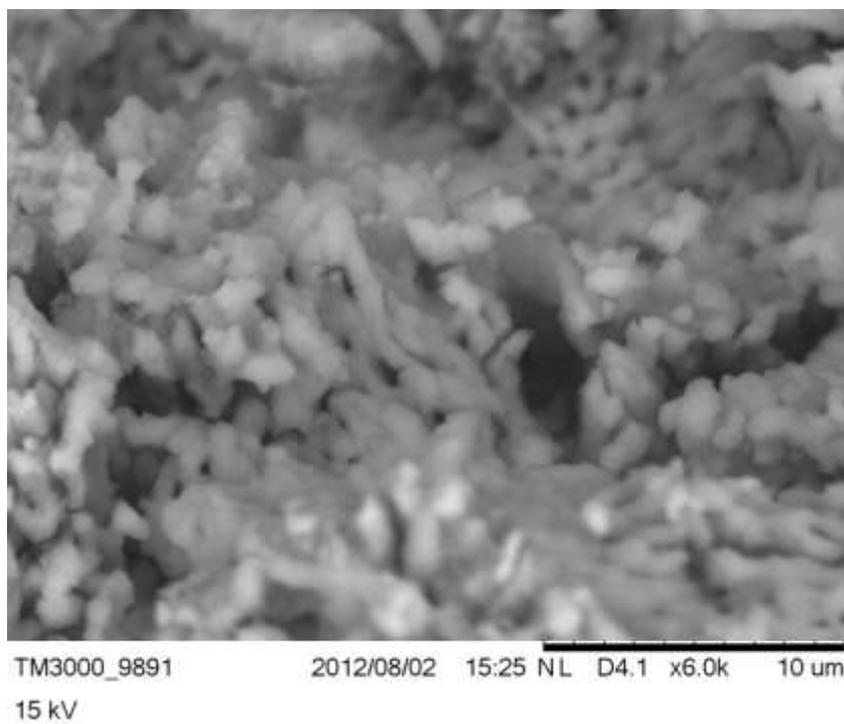
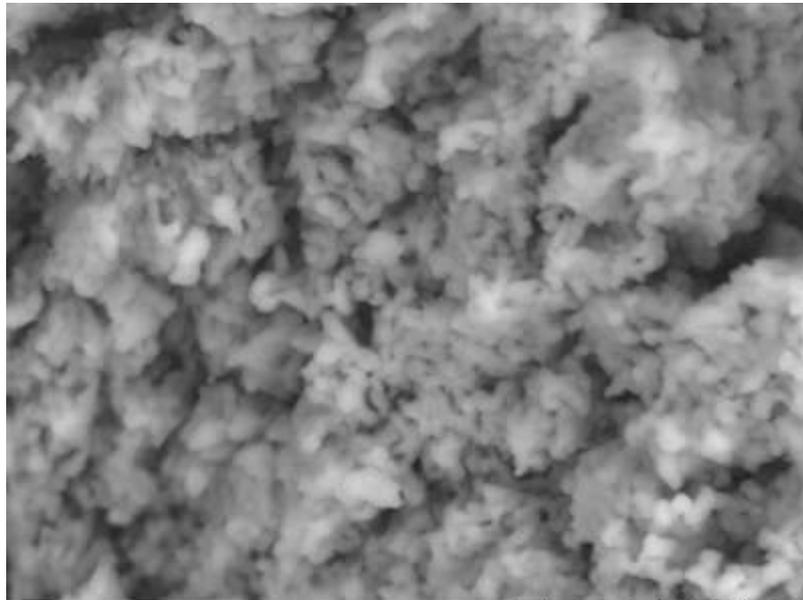


Figura 1d. DC1 calcinado em TG a 1200°C com 80% de CO<sub>2</sub>.



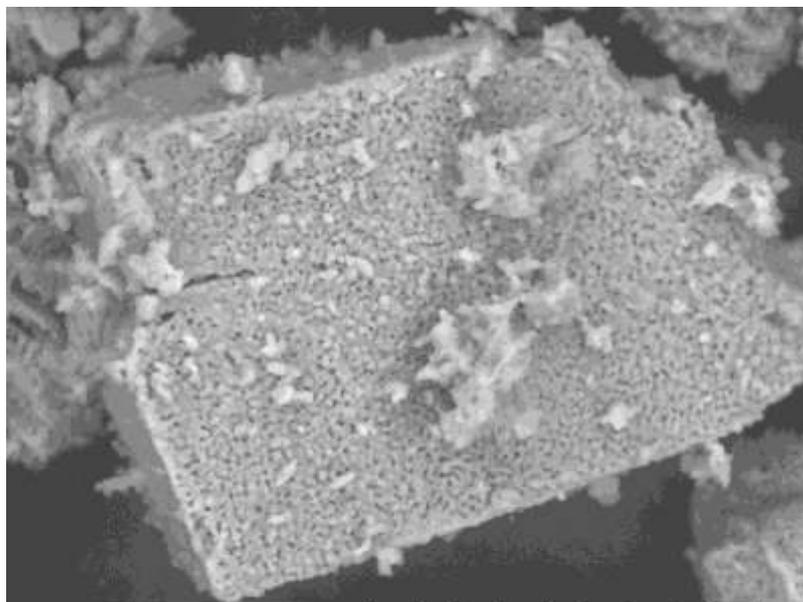
**ANEXO 2**  
**CALCÁRIO CALCÍTICO**

Figura 2a. C1 calcinado em TG a 1200°C com 12% de CO<sub>2</sub>.



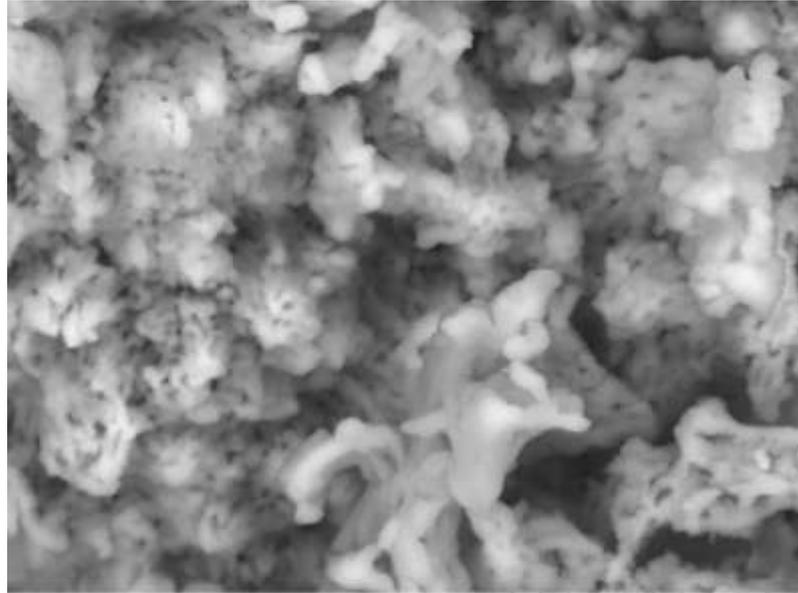
TM3000\_9885 2012/08/02 15:11 NL D4.2 x6.0k 10 um  
15 kV

Figura 2b. C1 calcinado em TG a 1200°C com 12% de CO<sub>2</sub>.



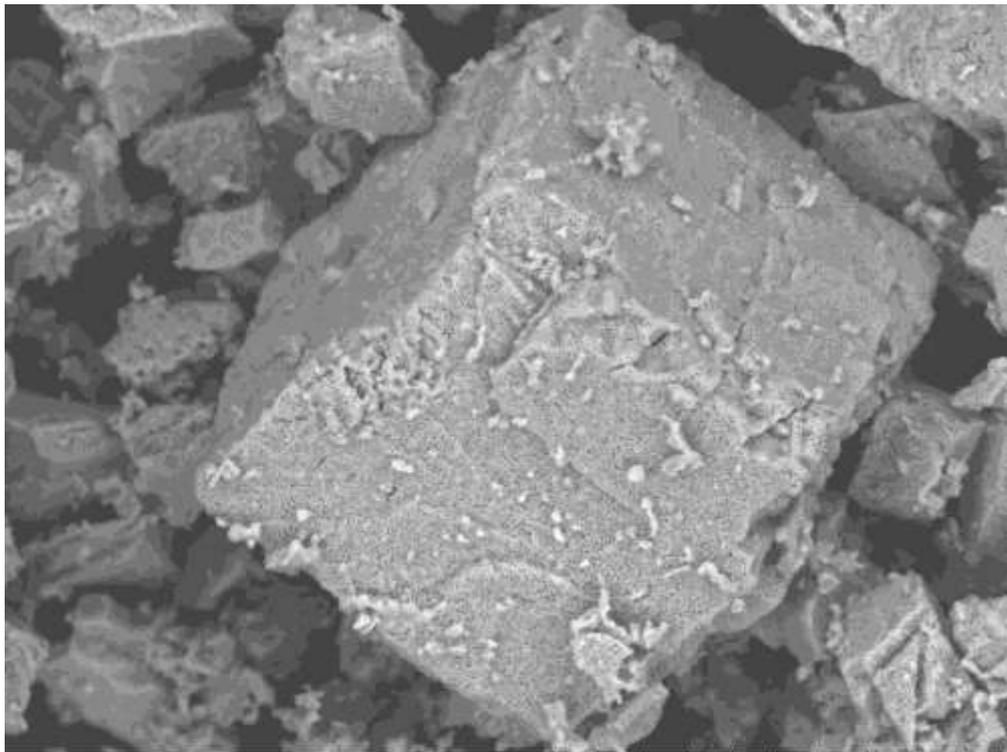
TM3000\_9403 2012/04/24 14:26 NL D4.3 x3.0k 30 um  
15 kV

Figura 2c. C1 calcinado em TG a 1200°C com 80% de CO<sub>2</sub>.



TM3000\_9903 2012/08/02 15:53 NL D3.9 x6.0k 10 um  
15 kV

Figura 2c. C1 calcinado em TG a 1200°C com 80% de CO<sub>2</sub>.



TM3000\_9416 2012/04/24 14:55 NL D4.5 x1.5k 50 um  
15 kV

Figura 2d. C1 calcinado em forno a 1000°C

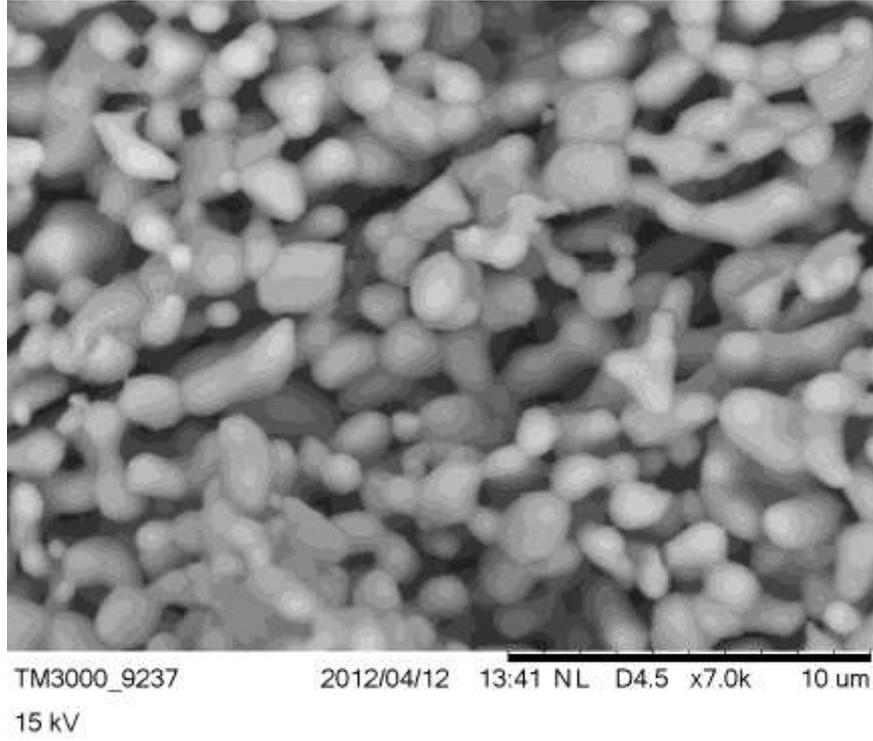
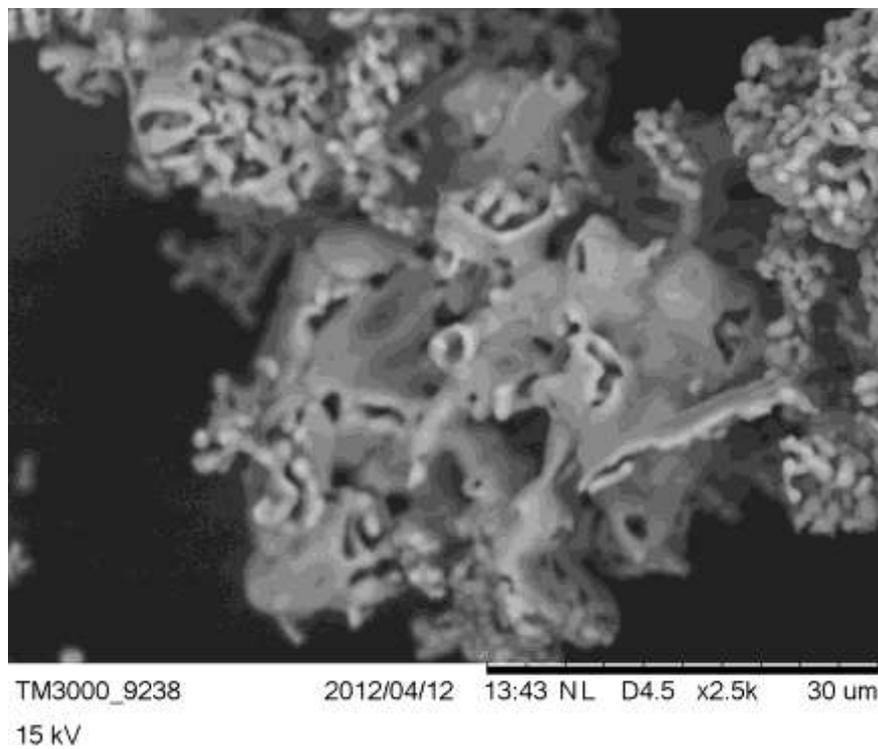


Figura 2e. C1 calcinado em forno a 1000°C



**ANEXO 3**  
**CALCÁRIO DOLOMÍTICO**

Figura 3a. D1 calcinado em TGA a 1200°C em O<sub>2</sub>

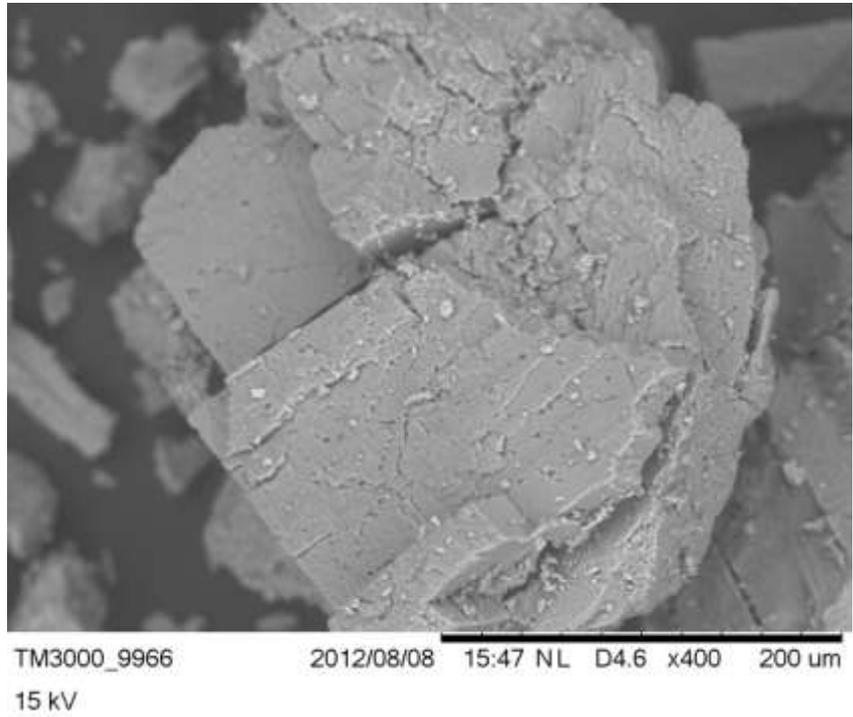


Figura 3b. D1 calcinado em TGA a 1200°C em O<sub>2</sub>

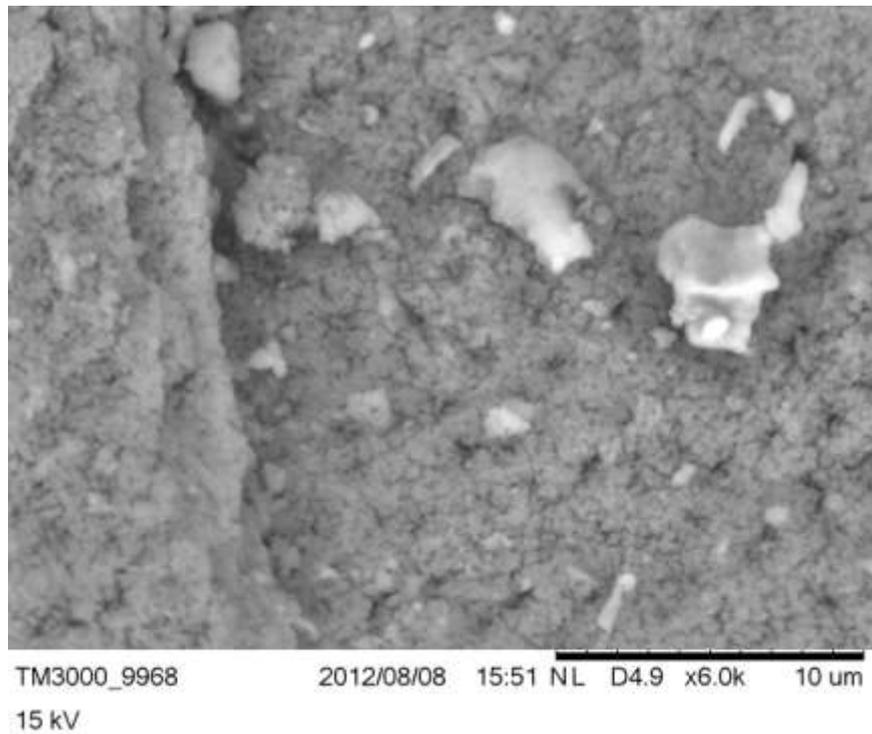


Figura 3c. D1 calcinado em TGA com 12% de CO<sub>2</sub>

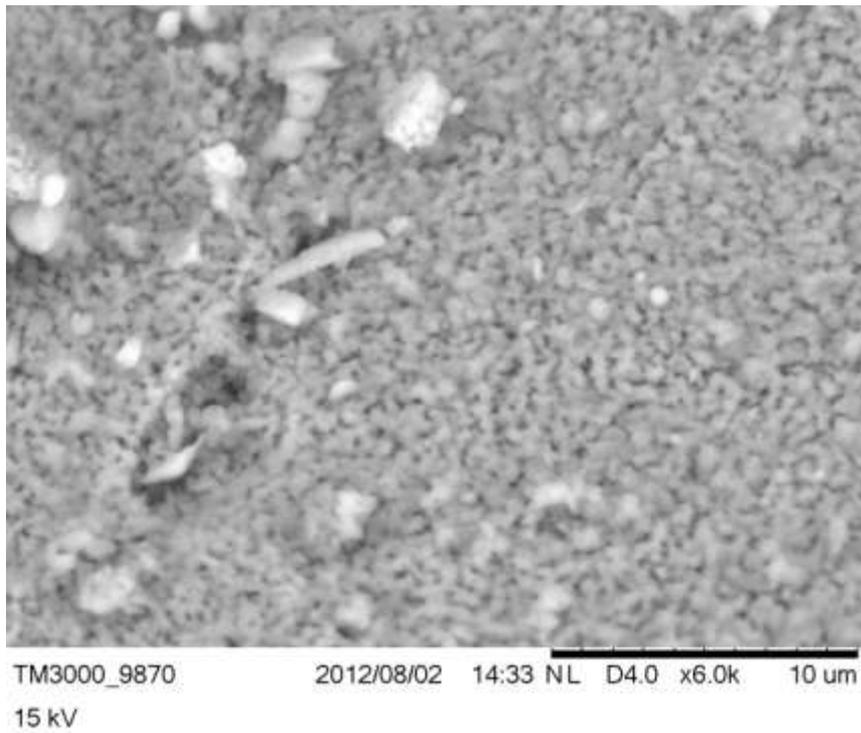


Figura 3d. D1 calcinado em TGA com 80% de CO<sub>2</sub>

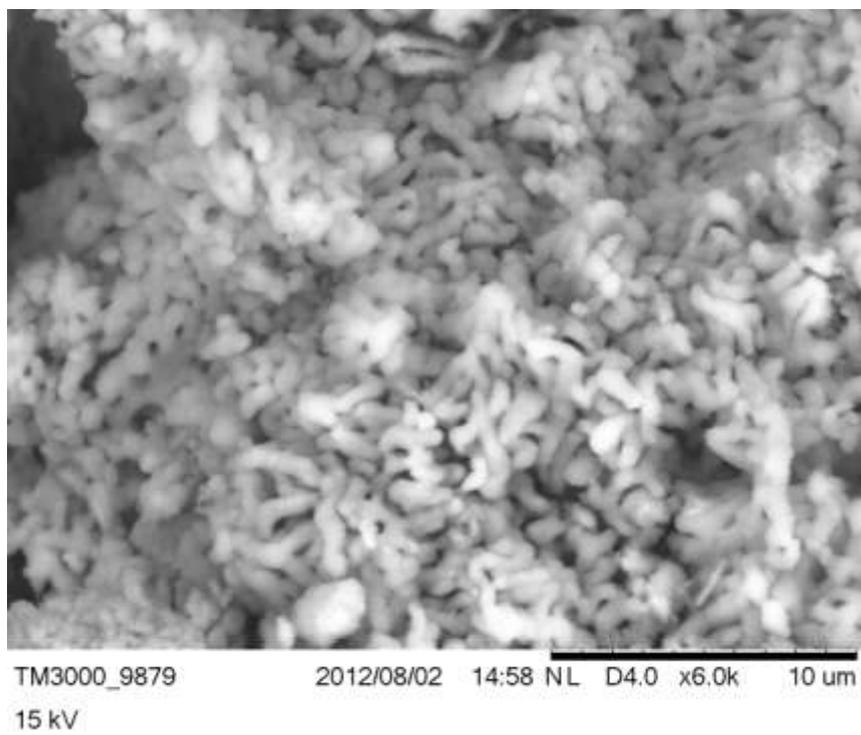
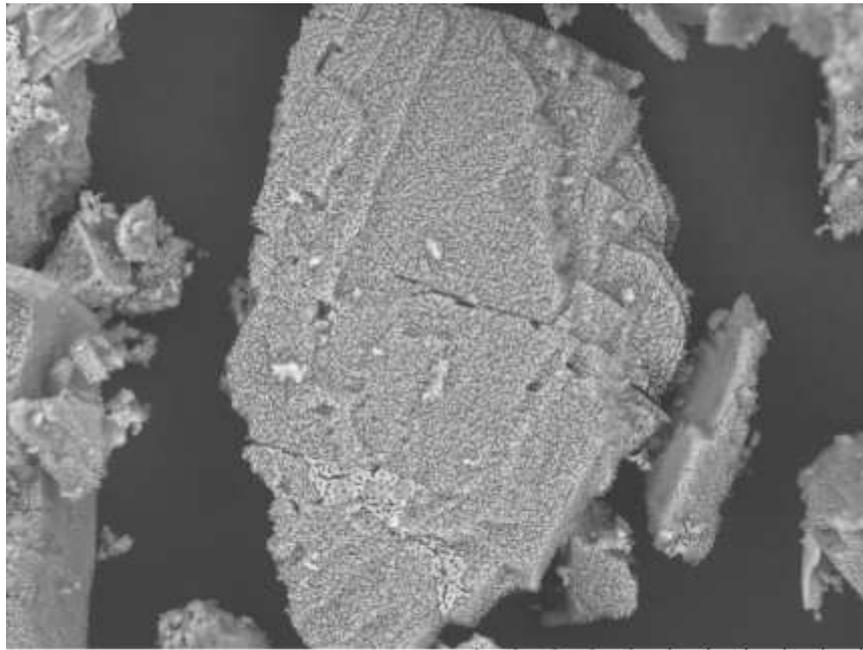


Figura 3e. D1 calcinado em TGA com 80% de CO<sub>2</sub>



TM3000\_9421 2012/04/24 15:14 NL D4.4 x1.5k 50 um  
15 kV