

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

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE POROS E DO RAIOS DE GRÃO NA REATIVIDADE  
AO SO<sub>2</sub> DE CALCINADOS DE CALCÁRIOS GAÚCHOS

Sandra Antonella Carello Collar

Tese para obtenção do título de Doutora  
em Engenharia

Porto Alegre  
2001

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

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE POROS E DO RAIO DE GRÃO NA REATIVIDADE  
AO SO<sub>2</sub> DE CALCINADOS DE CALCÁRIOS GAÚCHOS

Sandra Antonella Carello Collar

Químico Tecnológico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre  
2001

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Antônio C. Faria Vilela

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio (Dep.Eng. Química – UFRGS)

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Marla Azário Lansarin (Dep.Eng. Química – UFRGS)

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Magda Beatriz Galant François (CT- UFRGS – ULBRA)

Prof. Dr. Leandro Dalla Zen (CIENTEC – UNISINOS).

Prof. Dr. Jair Koppe  
Coordenador do PPGEM

Para Juliana, Giovanna e Fernanda.



## AGRADECIMENTOS

Ao professor Antônio Vilela pela compreensão e confiança.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao CNPq e à FAPERGS pelo apoio financeiro.

Às pessoas que me incentivaram e valorizaram o meu empenho para a execução deste trabalho.

A minha família.

## SUMÁRIO

	pág.
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	VIII
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	X
<b>RESUMO</b> .....	XI
<b>ABSTRACT</b> .....	XI
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
<b>2.1 Reação Cal-SO<sub>2</sub></b> .....	3
2.1.1 Características.....	3
2.1.1.1 Diagrama Causa e Efeito: Reatividade da Cal ao SO <sub>2</sub> .....	5
2.1.2 Mecanismo da Reação Cal-SO <sub>2</sub> .....	7
2.1.3 Reatividade - Cinética da Reação Cal-SO <sub>2</sub> .....	9
2.1.4 Modelos para a Reação Cal-SO <sub>2</sub> .....	11
<b>2.2 Ativação do Sorvente</b> .....	15
2.2.1 Calcinação - Geração da Estrutura de Poros.....	15
2.2.2 Sinterização.....	17
2.2.2.1 Ação do Ambiente Gasoso.....	19
2.2.2.2 Ação da Temperatura.....	20
<b>2.3 Estrutura de Poros</b> .....	20
2.3.1 Importância da Estrutura de Poros na Reatividade da Cal.....	20
2.3.2 Alterações na Estrutura de Poros em Função das Condições de Calcinação.....	24
2.3.3 Estrutura de Poros e Granulometria.....	25
2.3.4 Modelos de Distribuição de Tamanhos de Poros.....	26
2.3.5 Avaliação da Estrutura de Poros.....	26
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	29
3.1 Materiais e Equipamentos .....	29
3.2 Metodologia.....	30

<b>4 RESULTADOS - ANÁLISE E DISCUSSÃO</b> .....	34
4.1 Caracterização das Matérias-Primas.....	34
4.2 Calcinação e Alterações Estruturais.....	36
4.3 Reatividade e Estrutura de Poros.....	49
4.3.1 Amostra 1 - Dolomito Calcítico.....	50
4.3.2 Amostra 2 - Dolomito.....	53
4.3.3 Amostra 3 - Dolomito Calcítico.....	56
4.3.4 Amostra 4 - Calcário Dolomítico .....	59
4.3.5 Calcinados em Nitrogênio.....	63
4.3.6 Calcinados em N <sub>2</sub> (85,2%) + CO <sub>2</sub> (14,8%) .....	67
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	72
<b>6 SUGESTÕES</b> .....	73
<b>ANEXO I - Avaliação da Estrutura de Poros</b> .....	74
<b>ANEXO II - Curva TG Representativa dos Ensaios de Calcinação</b> .....	83
<b>ANEXO IIIa - Dados Referentes à Calcinação - Amostra 1</b> .....	84
<b>ANEXO IIIb - Dados Referentes à Calcinação - Amostra 2</b> .....	84
<b>ANEXO IIIc - Dados Referentes à Calcinação - Amostra 3</b> .....	85
<b>ANEXO III d - Dados Referentes à Calcinação - Amostra 4</b> .....	85
<b>ANEXO IVa - Dados Referentes à Sulfatação - Amostra 1</b> .....	86
<b>ANEXO IVb - Dados Referentes à Sulfatação - Amostra 2</b> .....	87
<b>ANEXO IVc - Dados Referentes à Sulfatação - Amostra 3</b> .....	88
<b>ANEXO IVd - Dados Referentes à Sulfatação - Amostra 4</b> .....	89
<b>ANEXO Va - Dados Referentes à Análise Estrutural - Amostra 1</b> .....	90
<b>ANEXO Vb - Dados Referentes à Análise Estrutural - Amostra 2</b> .....	91
<b>ANEXO Vc - Dados Referentes à Análise Estrutural - Amostra 3</b> .....	92
<b>ANEXO Vd - Dados Referentes à Análise Estrutural - Amostra 4</b> .....	93
<b>ANEXO VI - Tratamento Estatístico</b> .....	94
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	100

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
FIGURA 1a: Distribuição de tamanhos de poros dos calcários	
Volume acumulado de poros x Raio de poros.....	35
FIGURA 1b: Distribuição de tamanhos de poros dos calcários	
Incremento vol. acumulado de poros x Raio de poros.....	36
FIGURA 2: Perda de CO <sub>2</sub> em função do tempo - Amostra 1.....	38
FIGURA 3: Perda de CO <sub>2</sub> em função do tempo - Amostra 2.....	38
FIGURA 4: Perda de CO <sub>2</sub> em função do tempo - Amostra 3.....	39
FIGURA 5: Perda de CO <sub>2</sub> em função do tempo - Amostra 4.....	39
FIGURA 6: Foto (MEV) - Calcário 1.....	45
FIGURA 7: Foto (MEV) - Calcinado 1N.....	45
FIGURA 8: Foto (MEV) - Calcinado 1C.....	45
FIGURA 9: Foto (MEV) - Calcário 2.....	46
FIGURA 10: Foto (MEV) - Calcinado 2N.....	46
FIGURA 11: Foto (MEV) - Calcinado 2C.....	46
FIGURA 12: Foto (MEV) - Calcário 3.....	47
FIGURA 13: Foto (MEV) - Calcinado 3N.....	47
FIGURA 14: Foto (MEV) - Calcinado 3C.....	47
FIGURA 15: Foto (MEV) - Calcário 4.....	48
FIGURA 16: Foto (MEV) - Calcinado 4N.....	48
FIGURA 17: Foto (MEV) - Calcinado 4C.....	48
FIGURA 18a: Distribuição de tamanhos de poros - Amostra 1	
Volume acumulado de poros x Raio de poros.....	50
FIGURA 18b: Distribuição de tamanhos de poros - Amostra 1	
Incremento vol. acumulado de poros x Raio de poros.....	51
FIGURA 19: Trajetórias de reação dos calcinados 1N e 1C.....	52
FIGURA 20a: Distribuição de tamanhos de poros - Amostra 2	
Volume acumulado de poros x Raio de poros.....	54
FIGURA 20b: Distribuição de tamanhos de poros - Amostra 2	
Incremento vol. acumulado de poros x Raio de poros.....	54
FIGURA 21: Trajetórias de reação dos calcinados 2N e 2C.....	55
FIGURA 22a: Distribuição de tamanhos de poros - Amostra 3	
Volume acumulado de poros x Raio de poros.....	57

FIGURA 22b: Distribuição de tamanhos de poros - Amostra 3	
Incremento vol. acumulado de poros x Raio de poros.....	57
FIGURA 23: Trajetórias de reação dos calcinados 3N e 3C.....	58
FIGURA 24a: Distribuição de tamanhos de poros - Amostra 4	
Volume acumulado de poros x Raio de poros.....	59
FIGURA 24b: Distribuição de tamanhos de poros - Amostra 4	
Incremento vol. acumulado de poros x Raio de poros.....	60
FIGURA 25: Trajetórias de reação dos calcinados 4N e 4C.....	61
FIGURA 26a: Distribuição de tamanhos de poros - Calcinados em Nitrogênio	
Volume acumulado de poros x Raio de poros.....	64
FIGURA 26b: Distribuição de tamanhos de poros - Calcinados em Nitrogênio	
Incremento vol. acumulado de poros x Raio de poros.....	64
FIGURA 27: Trajetórias de Reação - Calcinados em Nitrogênio.....	66
FIGURA 28a: Distribuição de tamanhos de poros -	
Calcinados em N <sub>2</sub> (85,2%) + CO <sub>2</sub> (14,8%)	
Volume acumulado de poros x Raio de poros.....	68
FIGURA 28b: Distribuição de tamanhos de poros -	
Calcinados em N <sub>2</sub> (85,2%) + CO <sub>2</sub> (14,8%)	
Incremento vol. acumulado de poros x Raio de poros.....	69
FIGURA 29: Trajetórias de Reação -	
Calcinados em N <sub>2</sub> (85,2%) + CO <sub>2</sub> (14,8%).....	70

**LISTA DE TABELAS**

	<b>pág.</b>
TABELA 1: Análise Química dos Calcários via Absorção Atômica.....	34
TABELA 2: Propriedades Físicas dos Calcários.....	34
TABELA 3: Temperaturas de Início e de Término da Calcinação dos Calcários nos Diferentes Ambientes Gasosos.....	37
TABELA 4: Tempo de Calcinação e Percentuais de CO <sub>2</sub> Liberados nos Diferentes Ambientes Gasosos.....	38
TABELA 5: Propriedades Físicas dos Calcários e seus Calcinados.....	41
TABELA 6: Contribuição ao Volume Acumulado de Poros.....	44

## RESUMO

O comportamento de calcários gaúchos, como dessulfurantes, foi avaliado levando-se em consideração a influência das características estruturais dos calcinados e de seus precursores. Os materiais, na faixa granulométrica de 53-62 $\mu$ m, foram calcinados em uma termobalança em atmosfera de N<sub>2</sub> (100%) ou de mistura N<sub>2</sub> (85,2%) + CO<sub>2</sub> (14,8%) e posteriormente, submetidos a mistura oxidante contendo dióxido de enxofre. As distribuições de tamanhos de poros (DTP) dos calcinados, mostraram-se dependentes da atmosfera de calcinação e do raio de grão do calcário precursor. A ordem de reatividade, estabelecida pelos calcinados estudados neste trabalho, não apresentou relação com a consideração de uma DTP ótima (maioria de poros acima de 50Å), não sendo portanto este critério válido para seleção de dessulfurantes. Para os calcinados de uma mesma amostra, obteve-se uma relação direta entre tamanho de grão do CaO (área superficial) e reatividade, sendo as trajetórias de reação definidas de maneira combinada entre as suas distribuições de tamanhos de poros e a forma como os poros estão localizados e conectados na estrutura. Entre materiais diferentes, calcinados sob as mesmas condições e que apresentam as mesmas características físicas e de distribuição, as trajetórias de reação foram bastante distintas, demonstrando que essas semelhanças físicas não correspondem a uma mesma capacidade de reação ao longo do tempo. Isto salientou uma possível influência das características intrínsecas de cada material, relacionadas à localização e conexão dos poros na estrutura, em sua capacidade dessulfurante. Entre os calcinados com semelhanças em suas DTP e propriedades físicas, tornou-se possível relacionar a ordem de reatividade ao raio de grão do calcário precursor (determinante da localização e da forma de conexão dos poros na estrutura), sendo os calcinados de precursores de menor raio de grão os mais reativos.



## ABSTRACT

The behaviour of Rio Grande do Sul State limestones as desulfurizing agents was evaluated considering the influence of structural characteristics of the calcined samples and their original rocks. The materials with 53-62 $\mu\text{m}$  were calcinated in a thermobalance under  $\text{N}_2$  (100%) or  $\text{N}_2$  (85,2%) +  $\text{CO}_2$  (14,8%) atmosphere, and afterwards submitted to an oxidizing gas mixture containing sulfur dioxide. The calcine pore size distributions (DTP), were related to the calcination atmosphere and the grain radio of the original limestone. The reactivity order, established for the calcines evaluated in this work, was not connect with the ideal DTP (most of the pore bigger than 50 $\text{\AA}$ ), consequently this criterio not been worth for the select this materials. For the calcines obtained from the same sample, direct relation between the CaO grain size (surface area) and the reactivity results, with the reaction trajectory defined by the arrangement between the size pore distributions and pore connection in the structure. Comparing the reactivity between different samples, calcined in the same conditions and with the same physical and distributions characteristics, this showed different reaction trajectories, proving that these physical correlations don't establish the same reaction capacity. This fact points out a possible influence of the intriniscal characteristics of these materials, related to pore connection and localization in the structure on its desulfuring capacity. Between the calcines with the same physical and distributions characteristics, their reactivity order shows agreement with the original limestone grain radio (which define the pore connection in the structure), and was established that the calcines obtained by original rocks with smaller grain radio present the biggest reactivity.



## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de geração de energia elétrica, tem multiplicado o uso de unidades termelétricas a carvão mineral. Paralelamente ao processo de combustão está a geração de gases tóxicos, como o dióxido de enxofre, que devem ser removidos dos efluentes para a manutenção dos padrões de qualidade de vida e preservação do meio ambiente.

A dessulfuração de gases, via calcário, tem sido alvo de inúmeros trabalhos de pesquisa, praticamente ao longo de duas décadas. Essa grande quantidade de trabalhos deve-se às dificuldades de estabelecer um padrão de comportamento para os agentes dessulfurantes.

As dificuldades de padronização relacionam-se, diretamente, às diferentes origens geológicas dos calcários, às condições em que ocorre a reação de calcinação, às propriedades físicas do calcinado, às condições em que ocorre a reação de sulfatação e, também, ao acúmulo de produto sulfurado na estrutura do sólido reagente.

As diferentes origens geológicas dos calcários permitem a existência de materiais de diferentes texturas que, ao serem calcinados sob determinadas condições, originam materiais com diferentes estruturas de poros, as quais influirão diretamente na capacidade e forma de retenção do dióxido de enxofre.

Como causa básica das variadas capacidades de reação dos calcários, a origem geológica faz com que se torne relevante o estudo do comportamento de calcários brasileiros na retenção do dióxido de enxofre.

Neste trabalho, avaliou-se:

- A influência das condições de calcinação na estrutura de poros dos calcinados;
- As diferenças entre a estrutura de poros dos calcinados e a estrutura de poros original dos calcários;
- A influência das estruturas de poros dos calcinados e dos raios de grão do CaO nucleado na retenção do SO<sub>2</sub>.

Através deste estudo, foi possível um maior entendimento da influência da estrutura de poros e dos raios de grão dos calcinados de calcários sul-brasileiros, nas trajetórias de reação e nos percentuais de conversão a produto sulfurado. Desta forma, este estudo é uma contribuição para a seleção de calcários a serem usados em unidades termelétricas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 REAÇÃO CAL-SO<sub>2</sub>

#### 2.1.1 Características

Calcários e dolomitas são os sorventes comumente usados no controle das emissões de SO<sub>2</sub> presente nos gases efluentes da combustão do carvão, em plantas de geração de energia elétrica. Tanto em geradores de vapor que utilizam o processo de combustão em leito fluidizado quanto nos que utilizam o processo pulverizado, esses sorventes têm sido uma opção viável economicamente, devido a sua ampla disponibilidade.

O processo de dessulfuração envolve a injeção do sorvente em zonas de alta temperatura da caldeira. No ambiente de alta temperatura, o sorvente é rapidamente calcinado formando CaO, o qual seqüencialmente forma CaSO<sub>4</sub>. Apesar de a reação do calcário com SO<sub>2</sub> também ser possível diretamente, a rapidez com que a reação de calcinação ocorre, faz com que a reação seqüencial seja a mais viável (Stouffer e Yoon, 1989).

A reação de sulfatação tem sido amplamente estudada, especialmente em condições aplicáveis a processos de combustão em leito fluidizado (por ex.: Potter, 1969; Borgwardt e Harvey, 1972; Pigford e Sliger, 1973; Hartman e Coughlin, 1974/76; James e Hughes, 1976; Dogu, 1981; Bardakci, 1984; Chang e Thodos, 1984; Ciambelli et alii, 1985). Dados experimentais publicados em muitos desses trabalhos, se limitam à partículas de calcinado relativamente grandes (~1mm), com baixas áreas superficiais (<5m<sup>2</sup>/g) e à baixas temperaturas de reação (~850° C). As taxas de reação, medidas em tais condições, são baixas para serem consideradas significativas para tempos de contato muito curtos (frações de segundo) observáveis em testes em caldeiras (Stouffer e Yoon, 1989).

A etapa de sulfatação representa um complexo agrupamento de fenômenos físicos e químicos, onde verificam-se reações químicas com transporte de massa, através de uma estrutura variável em função do tempo, com o conseqüente fechamento dos poros com o produto da reação. Para entender este sistema reacional, a influência da cinética de reação, da difusão intrapartícula e da evolução da camada de produto, devem ser isoladas e examinadas (Simons et alii, 1987).

A análise de reações gás-sólido com produto sólido é dificultada, devido à deposição do sólido produzido na superfície do sólido reagente. O reagente gasoso necessita difundir-se através dessa camada, a fim de reagir com o sólido não reagido. Devido à alta resistência difusional na camada de produto, a concentração do reagente gasoso na interface de reação e, conseqüentemente a taxa de reação, não serão uniformes, nas condições de temperatura e concentração, na rede de poros. Como resultado, a conversão não depende somente das propriedades estruturais, mas também das taxas relativas de reação (cinética intrínseca) e transporte de massa na camada de produto (Sotirchos e Yu, 1985).

Um dos mais interessantes aspectos da reação de calcários ou dolomitas calcinadas com o  $\text{SO}_2$ , como uma reação gás-sólido, é a formação de um produto sólido que ocupa, estequiometricamente, maior volume ( $\text{CaSO}_4$  -  $52,2\text{cm}^3/\text{mol}$ ) que o reagente sólido ( $\text{CaO}$  -  $16,9\text{ cm}^3/\text{mol}$ ). Devido a esse fato, a geometria dos poros altera-se fortemente com o andamento da reação (Lee e Georgakis, 1981).

O papel dos depósitos de  $\text{CaSO}_4$ , no processo de sulfatação, tem sido objeto de várias investigações. Devido ao fato de o volume molar do sulfato ser suficientemente grande, os poros do  $\text{CaO}$  irão se fechar antes que a utilização do óxido seja completa. O fechamento dos poros, na camada externa da partícula, é a causa dominante da desativação de partículas maiores, em fornalhas de leito fluidizado (Simons et alli, 1987).

Variações na eficiência de rochas carbonatadas para a dessulfuração, são explicadas pelas propriedades físicas de seus calcinados, as quais se relacionam à estrutura cristalina da rocha original (Borgwardt e Harvey, 1972).

Considerando que a calcinação ocorre segundo o mecanismo do núcleo não-reagido, Milne et alli (1990) descrevem que cada grão é composto por muitas camadas esféricas, com diferentes tempos de exposição após a calcinação, resultando em faixas de área superficial diferentes. Portanto, grãos de diferentes raios na partícula sulfatam com taxas diferentes, devido aos perfis de concentração de  $\text{SO}_2$  no interior da mesma. Também, os grãos de cada camada de calcinado sinterizam independentemente e reagem com o  $\text{SO}_2$ , simulando faixas de área superficial, porosidade e extensão da sulfatação através da partícula.

A fração máxima convertida de  $\text{CaO}$  a  $\text{CaSO}_4$ , diminui com o aumento da temperatura, devido ao fechamento mais rápido da abertura dos poros. A constante de

velocidade da reação diminui exponencialmente com o tempo, em função da formação da camada de  $\text{CaSO}_4$  na superfície do  $\text{CaO}$  (Dogu, 1981).

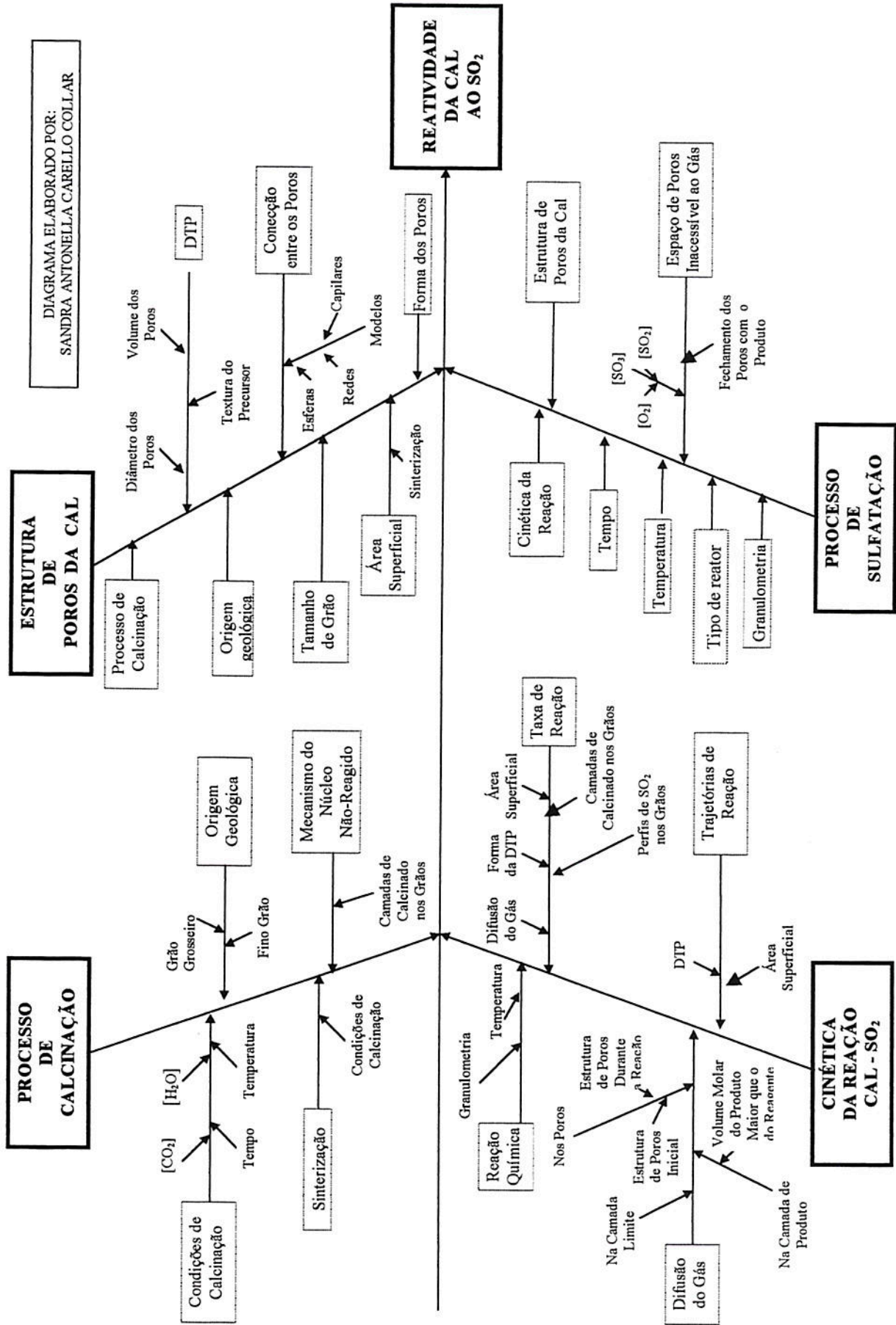
As baixas conversões a produto sulfurado, foram explicadas por Hartman e Coughlin (1974), com base no conceito da teoria de grão introduzida por Szekeley e Evans (1970-71). A teoria considera que, as partículas porosas são compreendidas por grãos separados por poros através dos quais os gases se difundem. A reação inicia na superfície ativa das subpartículas à alta taxa, o produto acumula-se na superfície dos grãos e a resistência difusional aumenta rapidamente, com o decorrer da reação. O volume de cada sub-partícula cresce e a porosidade da partícula diminui. Após algum tempo, a resistência à difusão na camada de produto torna-se tão grande, que o  $\text{SO}_2$  não atinge a superfície ativa do grão de  $\text{CaO}$ . Com base nesta teoria e em dados experimentais, concluíram que as baixas conversões a sulfato se devem à forte resistência à difusão desenvolvida no interior da partícula durante o andamento da reação.

#### **2.1.1.1 DIAGRAMA CAUSA E EFEITO: REATIVIDADE DA CAL AO $\text{SO}_2$**

O diagrama causa e efeito apresentado a seguir, é uma tentativa da autora desta tese, de representar a complexidade de fatores envolvidos no estudo da reatividade da cal ao  $\text{SO}_2$ .

Foram abordados aspectos referentes ao processo de calcinação e à estrutura de poros da cal, bem como da cinética da reação cal- $\text{SO}_2$  e do processo de sulfatação, observando-se a grande dependência existente entre eles.



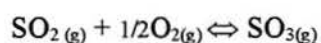


### 2.1.2 Mecanismo da Reação Cal-SO<sub>2</sub>

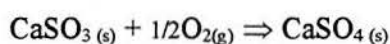
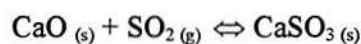
Num processo de auto-inibição da reação, o dióxido de enxofre reage com o óxido de cálcio, formando sulfato de cálcio. Uma das grandes dificuldades no entendimento completo do mecanismo dessa reação, está na identificação das espécies reagentes intermediárias e das rotas pelas quais são produzidas e reagem (Burdett, 1983).

A reação pode ser visualizada como ocorrendo através de uma das seguintes rotas (Burdett, 1983):

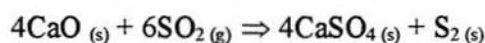
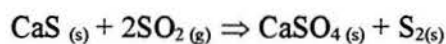
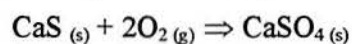
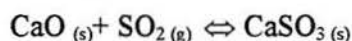
#### Rota 1: Oxidação inicial do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>



#### Rota 2: Formação do CaSO<sub>3</sub>



#### Rota 3: Formação de misturas CaS / CaSO<sub>4</sub>



A taxa de formação do sulfato, via rota 1, é mais rápida que a da via rota 2. A formação do sulfato via oxidação do sulfito da cálcio (rota 2), é lenta e a difusão irá permitir alguma sulfatação ao longo do comprimento dos poros. Já a reação do trióxido de enxofre com a cal sendo mais rápida, consumirá todo o gás próximo a entrada dos poros, onde ocorrerá o depósito do produto e o fechamento dessas aberturas. Portanto, quanto maior a concentração de SO<sub>3</sub>, menores serão os percentuais de conversão obtidos (Fieldes et alli, 1979).

Para o mecanismo que considera o  $\text{SO}_3$  como intermediário (rota 1), a formação do sulfato ocorre a uma taxa dependente da difusão do  $\text{SO}_3$  nos grãos que compõem a partícula. Por sua vez, a concentração de  $\text{SO}_3$  é determinada pela difusão do  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  através dos poros, além dos parâmetros cinéticos para a oxidação. Barreiras à difusão são estabelecidas pela produção do  $\text{CaSO}_4$ , em taxas que dependem da concentração local de  $\text{SO}_3$  e, portanto, variações na conversão final de um sorvente, se relacionam às alterações no perfil de geração de  $\text{SO}_3$  (Burdett, 1983).

Alguns sorventes atingem diferentes percentuais de conversão, quando a concentração de  $\text{O}_2$  é variada no meio gasoso. Com o aumento dessa concentração, tende-se a obter menores conversões. Supõem-se que isso se deva às alterações na localização e na velocidade de formação da barreira difusional. Uma alta concentração de  $\text{O}_2$  infere uma alta concentração de  $\text{SO}_3$  na superfície da partícula, o que provoca um fechamento mais rápido dos poros (Burdett, 1983).

De acordo com o estudo realizado por Burdett (1983), a máxima utilização do sorvente será obtida se a produção de  $\text{SO}_3$ , na superfície da partícula, for minimizada e a taxa de difusão de  $\text{SO}_2$ , no seu interior, for aumentada.

Para a reação segundo a rota 3, sabe-se que a partir de  $300^\circ\text{C}$ , ocorre a captura do  $\text{SO}_2$  pela cal, com a formação de sulfito de cálcio. Essa reação torna-se mais rápida acima de  $400^\circ\text{C}$  (Forster e Kubel, 1924; Boynton, 1967). Acima de  $500^\circ\text{C}$ , o sulfito de cálcio se decompõe formando sulfeto e sulfato de cálcio na proporção de 1:3 (Zawadzki, 1932). Segundo Forster e Kubel (1924), a decomposição do sulfito ocorre parcialmente. Essa estequiometria de reação mantém-se até, aproximadamente,  $900^\circ\text{C}$ . Para temperaturas na faixa de  $900$ - $1150^\circ\text{C}$ , o sulfeto de cálcio, gerado pela decomposição do sulfito de cálcio, e o óxido de cálcio disponível, reagem com o dióxido de enxofre havendo deposição de enxofre (Forster e Kubel, 1924).

Não ocorre a retenção do  $\text{SO}_2$  pelo  $\text{MgO}$ , em temperaturas elevadas, devido a instabilidade do  $\text{MgSO}_4$  acima de  $800^\circ\text{C}$ , o que faz com que esse óxido seja inativo nessas condições (Reid, 1970; Bhatia e Perlmutter, 1981).



### 2.1.3 Reatividade - Cinética da Reação Cal-SO<sub>2</sub>

Com base na teoria do grão, a reação de uma partícula de calcinado com SO<sub>2</sub> envolve as seguintes taxas: difusão do SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> através da camada limite para a superfície da partícula, difusão do SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> através dos poros (vazios intergranulares) para a superfície dos grãos, adsorção das espécies gasosas nas superfícies dos grãos, difusão das espécies reagentes através da camada de produto (CaSO<sub>4</sub>) até a superfície dos grãos e reação química (Stouffer e Yoon, 1989).

A alta sensibilidade da reação CaO/SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à temperatura, tem levado alguns investigadores a concluir que a reação química é controladora da taxa de reação (Borgwardt, 1970; James e Hughes, 1976). Outros aspectos do sistema reacional, analisados por outros pesquisadores, lhes tornaram evidente que a reação é controlada pela difusão do gás, através da camada de produto nos grãos de CaO que compreendem o interior das partículas (Pigford e Sliger, 1973), ou pela combinação da difusão e reação química nos grãos (Bhatia e Perlmutter, 1981/83).

Borgwardt e Bruce (1986) mostraram que, na ausência de resistências à difusão na camada limite e nos poros, a sulfatação é controlada pela difusão na camada de produto até a superfície dos grãos.

Limitações devidas à difusão na camada de produto, antes do preenchimento ou fechamento dos poros, são mais pronunciadas em camadas espessas de produto, formadas nos poros maiores de partículas grandes (Simons, 1988).

Hartman e Trnka (1980), Bhatia e Perlmutter (1983) e Borgwardt et alli (1986), sugerem que os dados experimentais são mais coerentes com a difusão iônica das espécies reagentes, como um processo preferencial limitante da taxa de reação, em relação à difusão nos poros ou reação química.

Stouffer e Yoon (1989) basearam-se no modelo do núcleo não reagido (Levenspiel, 1972; Szekely, 1976), com a difusão na camada de produto como resistência limite, para calcular a taxa de reação intrínseca do CaO (taxa na ausência de resistência difusional na fase gasosa). Com base na ordem de reação calculada e na alta sensibilidade da reação à temperatura, concluíram que a difusão na camada de produto ocorre através de um processo de difusão iônica no estado sólido.

Considerando os calcinados como um agrupamento de grãos de CaO, contornados por espaços intergranulares, ou como um sólido contínuo que é ao acaso penetrado por poros, Borgwardt et alli (1987) afirmam que, quando essas partículas reagem com um gás, a taxa de reação é influenciada por dois processos principais: difusão do gás através dos espaços intergranulares (ou estrutura porosa) e pela reação na superfície do grão. O último processo é dominado pela etapa química ou pela etapa de difusão na camada de produto.

Resultados obtidos por Borgwardt (1970) sugerem que, alguma reação ocorre no interior da estrutura do sólido e que a importância da reação interna torna-se maior com a diminuição da granulometria.

A sensibilidade da taxa de reação, às alterações de granulometria, foi diferente para cada calcinado de dois calcários semelhantes química e mineralogicamente (Borgwardt e Harvey, 1972). Para partículas de diâmetro menor que 500  $\mu\text{m}$ , a taxa de reação não se mostrou dependente da granulometria (Borgwardt, 1970).

O decaimento exponencial da taxa de reação foi característico para todos os calcinados, em conversões próximas a 50%. Com a variação da granulometria, foram obtidos três tipos de respostas distintas para a taxa de reação, dependendo do tamanho de seus poros: (a) uma linha reta a partir da origem (poros de 0,2 - 0,7  $\mu\text{m}$ ); (b) uma linha horizontal (poros  $>0,7\mu\text{m}$ ) e (c) uma curva exponencial (poros  $<0,2\mu\text{m}$ ) (Borgwardt e Harvey, 1972).

A reação química é a única resistência limitante da sorção de  $\text{SO}_2$ , para partículas menores que 100  $\mu\text{m}$ , com poros maiores que 0,1  $\mu\text{m}$  e conversões de 50% a 980°C. Para conversões maiores, os poros de partículas pequenas são completamente preenchidos com o produto e o mecanismo limitante muda de químico para difusão no sólido (Borgwardt e Harvey, 1972). Para partículas  $<100\mu\text{m}$ , não há resistência a difusão do  $\text{SO}_2$  nos poros, sendo a reação química controladora da taxa inicial de reação (Borgwardt e Harvey, 1972; Simons et alli, 1987), seguindo-se o controle pela difusão na camada de produto (Bhatia e Perlmutter, 1981; Borgwardt e Bruce, 1986; Borgwardt et alli, 1987; Hsia et alli, 1993).

Aumentando a temperatura de sulfatação, tem-se conversões maiores para partículas pequenas (53-62  $\mu\text{m}$ ), pois impede-se o completo fechamento dos poros na superfície externa. As conversões maiores, portanto, se devem ao aumento da

contribuição de poros maiores, devido ao aumento da reatividade local com a temperatura (Zarkanitis e Sotirchos, 1989).

#### **2.1.4 MODELOS PARA A REAÇÃO CAL-SO<sub>2</sub>**

A extensão pela qual as emissões de dióxido de enxofre podem ser controladas, depende de variáveis de projeto como: razão cálcio-enxofre, tempo de residência do gás, velocidade de fluidização, distribuição granulométrica do dessulfurante, taxas de atrito e de elutriação das partículas e, principalmente, do tipo de dessulfurante utilizado (Lee e Georgakis, 1981).

A demora no desenvolvimento de modelos de dessulfuração mais completos, se deve à dificuldade de incorporar, de forma detalhada, fenômenos de reação e de difusão que ocorrem em uma única partícula, num modelo global com o reator onde também se considerem, para os fluxos de sólido e de gás, os fenômenos de transferência de calor e a dinâmica dos fluidos no leito (Lee e Georgakis, 1981).

Apesar do sucesso obtido nos modelamentos de muitos dados experimentais, os fundamentos dos processos limitantes da velocidade de reação não são completamente entendidos (Borgwardt et alli, 1986).

O fator de maior dificuldade, no modelamento matemático de reações gás-sólido não-catalíticas, é a evolução da estrutura de poros do sólido, devido às alterações físico-químicas verificadas no sólido reagente (Sotirchos e Yu, 1985).

Modelos matemáticos iniciais, para simular reações gás-sólido não-catalíticas envolvendo a formação de produtos sólidos, têm considerado a forma da interface de reação, pela utilização do modelo de núcleo não-reagido, discutido em detalhes por Szekely et alli (1976). Modelos de grão mais avançados, apresentados por Szekely e Evans (1970-71), Calvelo e Smith (1971) e Wen e Ishida (1973) e modelos de poros de Szekely e Evans (1970) e Chu (1972), foram os primeiros modelos a incorporar as propriedades estruturais do sólido como parâmetros do modelamento. No entanto, esses modelos não incorporam as alterações nas propriedades estruturais com a extensão da reação (Apud Christman e Edgar, 1983).

Borgwardt (1970a,b, 1972), apresentou o primeiro modelo que relacionou as mudanças na taxa de reação com o tempo. Para tanto, assumiu que a taxa de reação



diminui com a formação de sulfato de cálcio. Os tempos de reação examinados foram curtos, se comparados ao tempo de residência das partículas no leito fluidizado. Para tempos longos, o modelo mostrou-se incapaz de prever o término da reação antes da completa conversão do sorvente. De forma semelhante, o modelo difusional de Pigford e Sliger (1973), baseou-se em conversões muito pequenas e na ausência de alterações na porosidade da partícula. Hartman e Coughlin (1976) verificaram que, a porosidade do calcário diminui com a extensão da reação e incorporaram este efeito em um modelo de grão modificado (Apud Christman e Edgar, 1983).

Ramachadran e Smith (1977) também modificaram o modelo de poro único, levando em consideração as mudanças nos diâmetros dos poros com a extensão da reação. Chrostowski e Georgakis (1978), através de um modelo de poro único, desenvolveram um modelo de fechamento de poros, no qual o fechamento da abertura destes se deve ao acúmulo de produto, podendo ocorrer em um tempo finito calculado analiticamente. Georgakis et alli (1979) estenderam essa idéia em seu modelo de grão modificado, verificando que a perda de porosidade se deve ao aumento no tamanho de grão com a extensão da reação. Nos modelos de Chrostowski e Georgakis (1978) e de Georgakis et alli (1979) discutiu-se que, quando as aberturas dos poros são preenchidas com o produto da reação, um percentual considerável do interior dos poros torna-se inacessível aos reagentes gasosos, podendo interromper o andamento da reação. Esse fenômeno de fechamento de poros foi caracterizado, definindo-se a variável tempo de fechamento de poro como o instante no qual um tamanho médio de poro se fecha. Além disso, calculou-se que esse tempo é inversamente proporcional a concentração de  $SO_2$  no meio (Apud Lee e Georgakis, 1981).

Ramachadran e Smith (1977) e Ranade e Harrison (1979) estenderam o modelo de grão para incluir os efeitos de sinterização com o decorrer da reação. Bhatia e Perlmutter (1980,1981a, 1981b) desenvolveram um modelo "random" de poros que considera a intersecção entre os poros e as alterações na estrutura dos mesmos (Apud Christman e Edgar, 1983).

Lee e Georgakis (1981) desenvolveram um modelo semi-analítico de partícula, propondo uma expressão simplificada para a taxa de reação gás-sólido. Posteriormente, utilizaram esse modelo simplificado e a teoria de fluidização duas-fases (bolha e emulsão), para desenvolver um modelo global de dessulfuração no reator e prever a

quantidade de enxofre que pode ser retida. Neste modelo global, foi utilizado um tamanho médio para todas as partículas do leito.

Todos os modelos acima mencionados, consideram a estrutura do sólido com um tamanho médio de poro ou grão. Essa consideração é limitante em modelos onde a estrutura do sólido varia com o andamento da reação. Em geral, a evolução de um tamanho médio de poro ou grão não é representativa da evolução da distribuição dos tamanhos de poro ou de grão (Christman e Edgar, 1983). Alguns modelos também negligenciam a influência da curvatura da superfície de reação e a sobreposição de poros ou grãos (Sotirchos e Yu, 1985).

Modelos, que acompanham a evolução de uma distribuição completa de poros com o andamento da reação, têm sido apresentados por Schechter e Gidley (1969), Hashimoto e Silveston (1973a, 1973b) e por Simons e Finson (1979) e Simons (1979). Esses modelos se referem à reações onde não há deposição de produto sólido com o decorrer da reação. Simons e Finson (1979) aproximaram a distribuição de tamanhos de poros a uma distribuição unimodal, para estudar a reação de gaseificação do carvão e Simons e Rawlins (1980) aplicaram uma técnica similar, para estudar a reação de sulfuração da cal. Esses estudos no entanto, não consideram a influência da formação do produto na superfície dos poros (Apud Christman e Edgar, 1983).

O modelo estrutural de poros utilizado por Simons (1982), foi identificado como poro-árvore, onde a estrutura de poros do sorvente é descrita como um grupo de árvores com ramificações de diferentes tamanhos, localizadas na superfície da partícula. Os ramos de cada árvore e o início destes descrevem uma progressão de raios de poros (Apud Christman e Edgar, 1983). Outros modelos de sulfatação têm sido propostos considerando a estrutura de poros do sólido como uma estrutura tipo árvore (Simons e Garman, 1986, Simons et ali, 1987).

Christman e Edgar (1983) utilizaram um modelo de poros distribuídos, como uma tentativa inicial, para caracterizar a estrutura sólida em uma reação gás-sólido com fechamento de poros.

Para Sotirchos e Yu (1985), o modelo mais refinado de poros aleatórios foi apresentado por Gavalas (1980). Nesse modelo, Gavalas considera que as superfícies de poros e de reação podem ser geradas, à qualquer instante, por uma população de



cilindros co-axiais que se sobrepõe, pelo crescimento ou contração de capilares aleatoriamente distribuídos que representam a estrutura inicial de poros.

Baseados no modelo de Gavalas, Sotirchos e Yu (1985) desenvolveram dois modelos estruturais, que podem ser usados com qualquer tipo de distribuição de tamanhos de poros e, para qualquer sistema gás-sólido que apresente uma cinética de reação de primeira ordem, com respeito a concentração do gás. Juntamente com esses modelos, desenvolveram um modelo para uma única partícula, para o estudo do comportamento de partículas porosas, sob condições de reação com forte resistências difusionais externa e intrapartícula.

Para Yu e Sotirchos (1987), devido à formação do produto sólido, deve-se considerar uma série de processos no desenvolvimento de modelos de partículas, em sistemas de reação gás-sólido, além da difusão intrapartícula e da reação química. Por exemplo, a estrutura do sólido reagente deve ser descrita por duas superfícies que se envolvem temporariamente e espacialmente: a superfície de reação (interface sólido reagente/produto sólido) e a superfície de poros. Yu e Sotirchos (1987) desenvolveram um modelo de evolução da estrutura de poros, para reações gás-sólido com fechamento de poros. Consideraram a sobreposição de grãos e o seu crescimento não uniforme, com acompanhamento da formação do volume inacessível de poros no interior das partículas.

Outros modelos considerando a sobreposição de grãos também foram desenvolvidos por Lindner e Simonson (1981), Sotirchos (1987), Milne et alli (1990a,b) e Alfvors e Svedberg (1992) com um modelo de esferas parcialmente sinterizadas.

Mahuli et alli (1999), desenvolveram um modelo matemático considerando simultaneamente, os fenômenos de calcinação, sinterização e sulfatação para partículas pequenas de  $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ . O modelo baseou-se no conceito grão-subgrão e incluiu a cinética de primeira ordem para a calcinação, alterações estruturais devido a sinterização térmica e promovida por  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  e pela reação de sulfatação. O modelo incorporou o mecanismo de difusão na camada de produto (difusão iônica para a superfície externa de reação dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  juntamente com  $\text{O}^{-2}$ , ao mesmo tempo em que íons  $\text{SO}_4^{-2}$  se deslocam internamente através da camada de produto) proposto por Hsia et alli (1993,1995).

## 2.2 ATIVAÇÃO DO SORVENTE

### 2.2.1 Calcinação - Geração da Estrutura de Poros

A decomposição térmica do carbonato de cálcio tem sido objeto de várias investigações por muitos anos. Sabe-se que o  $\text{CaCO}_3$ , quando calcinado, sofre inicialmente uma decomposição superficial que avança em direção ao centro do material (Fischer, 1955).

O processo de calcinação é tratado como ocorrendo em etapas, originando uma zona de camadas de  $\text{CaO}$ . Cada camada é homogênea e, admite-se que, as propriedades físicas variem de uma camada para outra, com um gradiente de concentração de  $\text{CO}_2$  através da camada de  $\text{CaO}$  (Milne et alli, 1990; Silcox et alli, 1989).

Considera-se que a decomposição do carbonato de cálcio, na forma esférica, ocorra com o início da reação na superfície externa do grão e continue em direção ao centro, numa zona esférica relativamente estreita. A taxa de reação observada é, provavelmente, determinada pela interrelação entre as taxas de transferência de calor, transferência de massa e de reação química (processo associado com a decomposição: taxa de nucleação ou natureza da superfície na interface de reação), (Satterfield e Feakes, 1959).

Nos cristais de calcita, cada átomo de carbono é contornado por três átomos de oxigênio. Dois desses átomos de oxigênio estão próximos à superfície de clivagem, enquanto que o terceiro está próximo à superfície ou ao interior. A remoção de um átomo de carbono e dois de oxigênio a ele adjacentes, destrói a simetria do arranjo da superfície (Fischer, 1955).

A decomposição do sólido, provavelmente, inicia-se na periferia dos cristais nos contornos de grão. Numa matriz sólida de grãos grandes (“coarse-grain”), o  $\text{CO}_2$  gerado é transportado para as superfícies das partículas através da camada porosa de óxido que contorna o núcleo não reagido dos grãos. Nas partículas obtidas de sólidos de grãos pequenos (“fine-grain”), o  $\text{CO}_2$  pode escapar também através do espaço intercrystalino (Sotirchos e Zarkanitis, 1992).

Na decomposição de uma partícula esférica de  $\text{CaCO}_3$ , tem-se uma reação muito rápida inicialmente na superfície externa da partícula. O  $\text{CaO}$  formado contrae-se e formam-se fissuras na camada externa. Desta forma, nova camada de carbonato é



exposta e a reação é facilitada. Entretanto, a camada de óxido formada tem dimensões radiais determinadas pela camada de carbonato subjacente e, conseqüentemente, com o prosseguimento da reação, continua a contração na zona de reação e as fissuras na camada externa se fecham. Se a contração for considerada como ocorrendo a altas temperaturas, o interior da esfera será parcialmente esvaziado e irregularmente fissurado (Satterfield e Feakes, 1959).

A existência de uma alta área superficial, imediatamente após a calcinação do  $\text{CaCO}_3$ , foi discutida por Mayer e Stowe (1964), considerando a ocorrência de rearranjos moleculares na unidade celular do cristal quando o  $\text{CaO}$  é formado.

Tanto numa matriz sólida de grãos grandes, como numa de grãos pequenos, os poros são formados devido à contração da fase sólida durante a decomposição. Entretanto, se os poros formados nos contornos de grão do sólido original, são maiores que os formados no interior dos grãos, espera-se que a estrutura de poros dos calcinados de precursores fino grão, tenha uma extensa rede de poros grandes, altamente interconectados indicando que calcários com grãos finos produzem calcinados com estruturas de poros de menor resistência difusional. (Sotirchos e Zarkanitis, 1992).

Resultados obtidos por Sotirchos e Zarkanitis (1992), mostram um aumento na reatividade dos calcinados com a diminuição do tamanho de grão da rocha precursora. Esta afirmação é qualitativamente semelhante a obtida por Hartman e Pata (1979), os quais afirmam que, calcinados de precursores de grãos grosseiros (“coarse-grain”) atingem conversões finais menores do que calcinados de precursores de grãos finos (“fine-grain”).

Esses resultados levaram Sotirchos e Zarkanitis (1992) à conclusão de que, a textura petrográfica das rochas precursoras realiza um importante papel na distribuição de tamanhos de poros do sólido e nos fatores topológicos da estrutura de poros do calcinado (conecção dos poros). Com o aumento do tamanho de grão há uma diminuição da conexão entre os poros do calcinado.

Rochas de vários tipos geológicos, produzem calcinados com estruturas porosas distintas, que apresentam grandes diferenças tanto na taxa de reação, quanto na capacidade de sorção de  $\text{SO}_2$  (Borgwardt e Harvey, 1972).

A porosidade da rocha é mantida no processo de calcinação, originando produtos com volume de poros maior que o teórico. As rochas perfeitamente cristalinas, mais



grosseiramente granuladas, desenvolvem estruturas com poros pequenos, as quais podem se fechar rapidamente com o  $\text{CaSO}_4$  (Borgwardt e Harvey, 1972).

A alta reatividade das dolomitas se deve ao pequeno tamanho de grão do componente  $\text{CaO}$ , o qual cristaliza independentemente do  $\text{MgO}$  durante a calcinação. Esta estrutura resulta em um  $\text{CaO}$  de alta área superficial, fornecendo suficiente volume de poros para acomodar o produto sulfurado (Borgwardt e Harvey, 1972). O  $\text{MgO}$  e, possivelmente, um alto teor de sílica, contribuem para gerar um calcinado de alta área superficial (Mulligan et al, 1987). Segundo Boynton (1980), o  $\text{MgO}$  é mais refratário que o  $\text{CaO}$  evitando a sinterização.

A DTP (Distribuição de Tamanhos de Poros) de dolomitas é pouco afetada pelas condições de calcinação (Ulerich et alli, 1977). As condições de calcinação afetam, fortemente, a textura (volume de poros, raio de poros e área superficial) de calcários mas não de dolomitas (Rubiera et alli, 1991).

As partículas de calcário e de dolomitas têm, usualmente, baixa porosidade. Devido à diferença entre os volumes molares do  $\text{CaCO}_3$  ( $36,9\text{cm}^3/\text{mol}$ ) e do  $\text{CaO}$  ( $16,9\text{cm}^3/\text{mol}$ ), durante a calcinação há a geração de uma cal com porosidade de 54% e com volume de poros de  $\sim 0,36\text{ cm}^3/\text{g}$  (Hartman e Coughlin, 1974).

A calcinação de uma partícula de  $\text{CaCO}_3$ , inicialmente não porosa, produz uma partícula de  $\text{CaO}$  de mesma dimensão com 54% de seu volume como espaço de poros. 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 (Borgwardt et alli, 1987).

Segundo Hartman et alli (1978), a porosidade natural persiste durante a calcinação. As rochas originalmente porosas são, em geral, mais adequadas à sulfatação do que rochas mais densas. Para ser adequado à sorção do  $\text{SO}_2$ , o calcário deve ter uma porosidade original de mais de 30% (antes da calcinação), para permitir a acomodação de todo o sulfato formado pela reação.

### 2.2.2 Sinterização

O processo de sinterização consiste em uma eliminação gradual dos vazios que estão inicialmente presentes entre as partículas. A sinterização é usualmente dividida nos

seguintes estágios: (a) união inicial entre as partículas; (b) crescimento das junções entre os grãos; (c) fechamento dos canais dos poros; (d) arredondamento dos poros; (e) densificação ou contração dos poros e (f) formação de poros rugosos (Dullien, 1979).

Pela difusão ou através de processos de fluxo viscoso, ocorre a transferência de material para regiões de alta área superficial na estrutura granular, inicialmente na área de junção dos grãos. O processo de sinterização influencia dois aspectos estruturais da partícula: área superficial e porosidade (Milne et alii, 1990).

Com o início da sinterização, ocorre o desenvolvimento e o crescimento de junções (“necks”) em cada ponto de contato entre os grãos. O crescimento dessas junções, resulta na redução da distância entre os centros dos grãos, devido ao deslocamento de matéria por difusão no retículo. Assim, o arranjo de grãos se contrai e o volume total de microporos entre os grãos é reduzido. No estágio intermediário da sinterização, após a contração dos aglomerados de grãos e o desaparecimento dos microporos, inicia o crescimento dos aglomerados fundidos. Durante este estágio, também os macroporos são eliminados, fazendo com que a porosidade diminua e as dimensões totais da partícula se reduzam devido à contração (Borgwardt, 1989).

A influência da sinterização, na estrutura de poros, se dá através da redução da área superficial. Isto provoca uma fraca diminuição no volume de poros e, portanto, na porosidade (Gullett e Bruce, 1987).

Com o progresso da coalescência (sinterização) dos microgrãos do CaO, a área superficial específica e a porosidade da partícula são reduzidas, com a formação de um menor número de grãos de tamanho maior. Essa redução de área superficial, resulta da transferência de matéria durante o crescimento das junções nos pontos de contato dos grãos (Borgwardt, 1989).

A sinterização dos grãos de CaO é, muitas vezes, quantificada por medidas de perda de área superficial com o tempo, em função da temperatura e concentração de espécies gasosas que catalisam o processo ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). Sabe-se que, aumentando a temperatura ou as concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , acelera-se a taxa de perda de área superficial (Borgwardt et alii, 1986; Mai, 1987). Segundo Newton (1987), a sinterização também é promovida pelo  $\text{SO}_2$ .

A taxa global de sinterização, em um ambiente de combustão, é a soma de três tipos de sinterização: (a) térmica; (b) promovida pela  $H_2O$  e (c) promovida pelo  $CO_2$ , onde cada uma é ativa em faixas específicas de temperatura (Newton et alli, 1989).

#### 2.2.2.1 Ação do Ambiente Gasoso

O estudo da influência do  $CO_2$  e  $H_2O$  na sinterização, mostrou que esses agentes catalisam fortemente o processo e que seus efeitos combinados são aditivos (Borgwardt, 1989).

Essas espécies gasosas promovem a sinterização do CaO pela formação de compostos de curto tempo de residência [ $CaCO_3$ ] ou [ $Ca(OH)_2$ ], os quais criam “pontes” entre os cristais de CaO adjacentes. Quando a espécie gasosa sai da estrutura do cristal, a molécula de CaO se reorganiza numa estrutura que minimiza a energia livre. A sinterização, ativada pelo  $CO_2$  ou  $H_2O$ , ocorrerá somente em uma faixa limitada de temperaturas. Para temperaturas elevadas, a ocorrência da espécie formadora de pontes será termodinamicamente instável (Newton et alli, 1989).

O dióxido de carbono residual acumula-se na estrutura de poros, onde catalisa o processo de sinterização (Borgwardt et alli, 1986). O  $CO_2$  gerado na interface  $CaCO_3$ -CaO, difunde-se para a camada externa da partícula. Enquanto ocorre a difusão, o  $CO_2$  acelera a sinterização do CaO formado e, conseqüentemente, ao final do processo de calcinação, a área superficial específica das partículas do CaO será menor que a do CaO nascente (Rubiera et alli, 1991).

Com relação à reação com o  $SO_2$ , Gullett e Bruce (1987) afirmam que este gás atua reduzindo o volume de poros ao longo de toda a distribuição de tamanhos. Como a distribuição altera-se para poros de maior tamanho com o decorrer da reação, supõem-se que haja uma reação de sinterização ou de oclusão, preferencialmente, nos poros menores (até  $\sim 150 \text{ \AA}$ ).

Altas áreas superficiais resultam da sinterização em presença de gás inerte. Valores menores, resultam da sinterização com um gás contendo  $CO_2$  (Silcox et alli, 1989).

A redução da área superficial do CaO é mais sensível do que a do MgO à ação do vapor d'água. Esta redução se deve ao crescimento cristalino e não à aglomeração e fechamento dos poros (Anderson et alii, 1965).

#### **2.2.2.2 Ação da Temperatura**

A sinterização térmica é um processo onde muitos cristais pequenos crescem dentro de poucos cristais maiores, reduzindo a área superficial específica do calcinado (Murray, 1956).

A sinterização dos grãos, à altas temperaturas, é governada por forças capilares associadas com a curvatura das superfícies (Fischer, 1955). Com o aumento da temperatura aumenta a taxa de sinterização, evidenciada pela coalescência dos poros e alguma perda de área superficial, mas sem diminuição aparente da porosidade. A 1100°C, a taxa de sinterização torna-se importante em relação a taxa de calcinação, resultando em um rápido crescimento dos cristalitos de CaO (McClellan, 1970).

Considera-se que as perdas de porosidade, em relação ao valor teórico, sejam resultado de um mecanismo de sinterização térmica induzido (Newton et alii, 1989).

Aumentando a temperatura, ocorre uma diminuição da área superficial e um aumento no tamanho de grão, afetando adversamente a distribuição de tamanho de poros e a fração de vazios do sólido (McClellan e Eades, 1970).

Segundo Gullett e Bruce (1987), a sinterização de calcários a 800°C, durante 10min, não exerce influência no aumento da porosidade ou da conversão a CaSO<sub>4</sub>.

### **2.3 ESTRUTURA DE POROS**

#### **2.3.1 Importância da Estrutura de Poros na Reatividade da Cal**

Apesar de as reações de calcinação e de sulfatação terem sido intensamente estudadas, existe a necessidade de obtenção de dados, que não sejam ambíguos, sobre a influência da DTP dos calcinados na reatividade ao SO<sub>2</sub> (Zarkanitis e Sotirchos, 1989).

Um calcinado de alta área superficial, fornece um volume de poros suficiente para acomodar a expansão de 173% do espaço de poros, que ocorre quando os grãos



individuais de  $\text{CaO}$  são convertidos completamente a  $\text{CaSO}_4$ , sem fechar a estrutura à difusão do  $\text{SO}_2$  (Borgwardt e Harvey, 1972).

O volume de poros e a distribuição de tamanhos de poros são consideradas como características fundamentais da estrutura de poros e da reatividade do calcinado. A reatividade de partículas pequenas, nas quais a reação ocorre igualmente através da estrutura, sob condições isotérmicas, é determinada pelo volume total de poros disponível para o acúmulo do produto (Borgwardt e Harvey, 1972).

Tanto os dados experimentais quanto a teoria sugerem que, o volume de poros dos carbonatos e de seus calcinados, é o parâmetro físico de maior importância na reatividade (Hartman et ali, 1978).

Numa base molar, o volume de poros consumido, com a formação do  $\text{CaSO}_4$ , é maior que o volume de poros desenvolvido pela calcinação. Esta análise sugere que, devido a diminuição na porosidade, pode ocorrer no interior da partícula, uma considerável resistência difusional durante a exposição ao gás contendo  $\text{SO}_2$ , com possível conversão incompleta (Hartman e Coughlin, 1974).

Segundo Potter (1969), a conversão máxima na sulfatação correlaciona-se ao volume de poros dos calcinados não sulfatados.

Ulerich et ali (1978) confirmaram, experimentalmente, que a distribuição do volume de poros e a granulometria são os fatores que determinam a utilização da cal.

Fatores estruturais como a distribuição de tamanho de poros, área superficial, tamanho de grão e volume de poros das partículas reagentes, têm forte influência na sorção de  $\text{SO}_2$  (Potter, 1969; Falkenberry e Slack, 1969; McClellan et ali 1970; Borgwardt e Harvey, 1972).

A estrutura inicial de poros do reagente sólido e, as variações na estrutura de poros durante as reações gás-sólido, têm um papel fundamental na cinética de tais reações. A DTP inicial do reagente sólido ( $\text{CaO}$ ) determina as alterações na resistência à difusão do reagente gasoso ( $\text{SO}_2$ ), através dos poros e da área superficial ativa do sólido (Dogu, 1981).

Simulações, através do modelo de Sotirchos e Yu (1985), mostraram que a taxa de reação depende, fortemente, da forma da DTP. Verificaram que somente a determinação das propriedades iniciais do sólido (porosidade e área superficial) é

insuficiente para projetos de reatores e testes de modelos. Várias estruturas de poros, caracterizadas com os mesmos valores de porosidade e área superficial, podem levar a trajetórias de reação completamente diferentes.

Yu e Sotirchos (1987) afirmam que, calcários caracterizados com os mesmos valores para suas propriedades físicas, além de apresentarem comportamentos diferentes de evolução da conversão, também atingirão valores finais de conversão diferentes.

A avaliação de calcários como sorventes para o  $\text{SO}_2$ , está baseada na distribuição de tamanhos de poros e interconecção dos poros dos calcinados e, não somente, nas suas propriedades estruturais (porosidade e área superficial interna), (Zarkanitis e Sotirchos, 1989).

Com o decorrer da reação, a principal perda de porosidade se deve à reação nos poros menores ( $<0,1 \mu\text{m}$ ), os quais estão em regime de difusão Knudsen. Para tempos de reação mais longos, os poros maiores se fecham ao ponto em que o regime de difusão “bulk”, neles existente, passa para o regime Knudsen, (Christman e Edgar, 1983).

Para Borgwardt e Harvey (1972), as variações na reatividade entre calcários se devem às diferenças nas propriedades físicas do calcinado obtido. O tamanho de poros, desenvolvido pela calcinação, tem um efeito crítico na taxa e na capacidade final de sorção de  $\text{SO}_2$ . Poros pequenos resultam em alta taxa de reação, mas se as partículas são grandes, sua capacidade é baixa. Poros grandes apresentam taxas menores, mas aumentam a reatividade.

Partículas menores que  $100 \mu\text{m}$ , com poros maiores que  $0,1 \mu\text{m}$ , reagem através de sua estrutura interna de poros, numa taxa diretamente proporcional à área superficial BET. A conversão final de partículas pequenas, é determinada pelo volume de poros disponível para o acúmulo do produto, havendo o decaimento exponencial da taxa de reação, até que os poros sejam preenchidos (Borgwardt e Harvey, 1972).

Os poros maiores, próximos à parte externa da partícula, controlam a taxa de difusão em níveis de conversão mais elevados. Os picos de taxa de reação ocorrem devido aos efeitos combinados entre os perfis de concentração de gás e os perfis locais de conversão. Esses fatos demonstram as diferenças nos comportamentos de materiais com diferentes DTP (Christman e Edgar, 1983). Calcinados com maioria de poros menores são mais afetados negativamente, pelo fechamento de suas aberturas (Christman e Edgar, 1983; Stouffer e Yoon, 1989).



A relação direta entre taxa de reação e área superficial BET sugere que, calcinados com pequenos tamanhos de poros terão uma maior taxa de reação. Neste caso, a superfície total de poros de uma dada massa de calcinado é inversamente proporcional ao diâmetro de poros ou tamanho de grão de CaO, (Mayer e Stowe, 1964; Borgwardt, 1970; Bhatia e Perlmutter, 1981; Cole et al, 1985).

A capacidade final de conversão de partículas pequenas é determinada pelo volume de poros disponível para o acúmulo do produto (Falkenberry e Slack, 1969; Potter, 1969; Borgwardt, 1970; Rubiera et al, 1991).

Os resultados obtidos por Sotirchos e Zarkanitis (1992) mostram que, a capacidade final de conversão de calcinados é fortemente influenciada pela formação de um espaço inacessível de poros. Este espaço inacessível é determinado pela distribuição de tamanhos de poros e pela forma com que os mesmos estão conectados na estrutura.

Devido ao forte controle da difusão nos poros e influência do fechamento da abertura dos poros, a granulometria e a DTP do calcinado são as propriedades mais importantes na determinação do desempenho do sorvente na retenção do SO<sub>2</sub> (Stouffer e Yoon, 1989; Rubiera et al, 1991).

O entendimento de como os mecanismos de fechamento de poros, de difusão na camada de produto e sinterização se relacionam, torna necessária a obtenção de maiores informações sobre a estrutura do sólido e como esta se altera durante a reação (Marsh e Ulrichson, 1985).

Evidências experimentais demonstram que a DTP do calcinado exerce forte influência na reatividade global dos sólidos (Borgwardt e Harvey, 1973; Wen e Ishida, 1973; Hartman e Coughlin, 1974/76; Ulerich et al, 1977; Simons e Garman, 1986; Gullet e Bruce, 1987; Zarkanitis e Sotirchos, 1989; Sotirchos e Zarkanitis, 1992).

A existência de uma fração maior de poros, na faixa de 50-200Å de raio e, uma fração menor de poros abaixo de 50Å, representa uma DTP ótima para o sorvente, a qual fornece área superficial suficiente para a reação, sem causar o rápido fechamento dos poros ou de suas aberturas, evitando o término prematuro da reação (Gullet e Bruce, 1987; Mahuli et al, 1997).

### 2.3.2 Alterações na Estrutura de Poros em Função das Condições de Calcinação

Para Borgwardt e Harvey (1972), a porosidade inicial da rocha não é destruída pelo processo de calcinação, sendo mantida ao longo do mesmo, produzindo calcinados com volume de poros maior que o teórico.

A calcinação à temperaturas abaixo de 1100°C, geralmente ocorre sem alterações significativas nas dimensões das partículas. Este fato, juntamente com a diferença na densidade absoluta entre CaCO<sub>3</sub> (2,71 g/cm<sup>3</sup>) e CaO (3,32 g/cm<sup>3</sup>), define um volume específico de 0,660 cm<sup>3</sup>/g para um calcinado que não sofreu contração. O volume específico de poros teórico correspondente é de 0,33 cm<sup>3</sup>/g, significando que mais da metade da partícula é ocupada por poros (Borgwardt e Harvey, 1972).

Para temperaturas abaixo de 950°C, o calcinado atinge a sua porosidade teórica, enquanto que acima de 950°C, a porosidade decresce linearmente com a temperatura (Dogu, 1981).

A ativação do sorvente devido à calcinação é rápida (<100ms), em temperaturas de aproximadamente 1100°C, na zona de troca de calor radiante em geradores de vapor, que utilizam o processo de combustão de carvão pulverizado, resulta num aumento da porosidade devido a liberação do CO<sub>2</sub> das partículas (Cole et alli 1985).

Cole et alli (1985) consideram que temperaturas de pico, durante a calcinação, governam o desenvolvimento da área superficial. Em experimentos realizados com a injeção do sorvente na zona de combustão de geradores de vapor a carvão pulverizado (1200°C), observaram que esta temperatura de calcinação não é ótima para o controle do SO<sub>2</sub>. Também verificaram que, um aumento significativo na reatividade do sorvente será obtido pela calcinação em temperaturas abaixo de 1200°C.

Para Chan et alli (1970), o aumento na temperatura de calcinação faz com que haja uma redução na área superficial do calcinado, com um correspondente aumento no tamanho de poros.

A DTP do CaO é afetada pela temperatura de calcinação. A curva de distribuição de tamanhos de poros altera-se, para uma maioria de poros de maior diâmetro, com o aumento da temperatura de calcinação, na faixa de 750-950°C. Por outro lado, a porosidade total permanece, quase que inalterada, até 950°C. Acima de 950°C, há uma



diminuição da porosidade, devido a sinterização e também, uma diminuição no raio médio dos poros (Dogu, 1981).

A porosidade de partículas calcinadas, praticamente, não é afetada pela temperatura de calcinação, na faixa de 800-900°C (Hartman et alli, 1978; Hartman e Pata, 1979). Entretanto, aumentando a temperatura, altera-se a distribuição de tamanhos de poros com aumento no raio dos microgrãos (Fischer, 1955).

A área superficial da cal pode ser alterada, através do controle da sinterização, que precede a exposição do sólido ao gás reativo: (1) pela interrupção da sinterização; (2) pela sinterização com um gás inerte; (3) pela sinterização com um gás contendo concentrações controladas de CO<sub>2</sub>, (Borgwardt et alli, 1986).

A área superficial específica é reduzida pela presença de CO<sub>2</sub>. A influência desse gás pode ser explicada pela sua ação na taxa de calcinação: calcinação lenta resulta na formação de poros maiores (Borgwardt, 1985).

Ulerich et alli (1978) afirmam que calcinados obtidos em ambiente gasoso com 15% de CO<sub>2</sub> apresentam poros de maior diâmetro que os obtidos em N<sub>2</sub>.

A calcinação lenta em presença de CO<sub>2</sub> otimiza a capacidade de calcários como sorventes (O'Neill et alli, 1976).

Newton (1987) supõem que a sinterização irá gerar estruturas de poros nas quais, o tamanho de poros aumenta com o aumento da temperatura. Entretanto, o diâmetro médio de poros não varia com o tempo. Isto indica que a sinterização, responsável por essas variações na estrutura de poros, ocorre rapidamente num período curto de tempo inicial (<35ms) e continua a uma taxa mais lenta, para tempos maiores.

### **2.3.3 Estrutura de Poros e Granulometria**

Segundo Borgwardt e Harvey (1972) e Hartman, Pata e Coughlin (1978) a estrutura de poros independe da granulometria.

A estrutura de poros de um determinado calcinado, não apresentou dependência da granulometria das partículas analisadas tanto por porosimetria de mercúrio ou observações ao MEV. Partículas de 100 µm de diâmetro apresentaram áreas superficiais

levemente superiores (cerca de  $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) em relação as de  $1300 \text{ }\mu\text{m}$  (Borgwardt e Harvey, 1972).

#### **2.3.4 Modelos de Distribuição de Tamanhos de Poros**

Christman e Edgar (1983), através de um modelo de poros distribuídos, mostram que as diferenças no comportamento cinético de calcários ao  $\text{SO}_2$ , com diferentes DTP, podem ser atribuídas as suas diferentes estruturas de poros. Incluíram no modelamento, resistências à transferência de massa através da camada de contorno, através do meio poroso e através do produto sólido.

Sotirchos e Yu (1985) desenvolveram modelos estruturais de poros aleatórios, que podem ser usados para qualquer tipo de DTP, em condições de reação gás-sólido controladas pela cinética e difusão na camada de produto. Foram consideradas as influências da sobreposição de poros na difusão na camada de produto e da evolução das superfícies de poros e de reação. Afirmaram que, sorventes com distribuição bimodal de tamanho de poros terão menores capacidades sortivas do que sorventes com distribuição unimodal de tamanho de poros.

Uma versão simplificada do modelo foi desenvolvida por Sotirchos e Yu (1985), para ser usada em casos onde as diferenças nas taxas de crescimento dos poros, de diferentes curvaturas é pequena.

Yu e Sotirchos (1987) desenvolveram um modelo de evolução da estrutura de poros, para reações gás-sólido com fechamento de poros. Utilizaram uma rede de poros cilíndricos para representar o meio poroso, para distribuições discretas e contínuas de tamanhos de poros. Nesse modelo, é levado em consideração o “overlapping” de poros e o seu crescimento não uniforme, com acompanhamento da formação do volume inacessível no interior das partículas.

#### **2.3.5 Avaliação da Estrutura de Poros**

A determinação da área superficial e da estrutura de poros de adsorventes é de fundamental importância para reações que dependem da superfície ativa do sólido. Apesar de a maioria das substâncias porosas apresentarem estruturas muito complicadas para completa descrição, a distribuição de tamanhos de poros pode ser usada para

caracterizar, parcialmente, uma estrutura. Essa avaliação geralmente é realizada pela utilização de métodos de adsorção (Anderson, 1968).

Quando as partículas de um sólido, finamente dividido (partículas primárias), unem-se, de forma mais ou menos firme, pela ação de forças superficiais, originam-se as partículas secundárias. Os vazios entre as partículas primárias e as secundárias, juntamente com os existentes entre as partículas secundárias e suas vizinhanças, constituem um sistema de poros no qual os poros individuais tenderão a relacionar-se, tanto na forma como no tamanho, às partículas primárias ou secundárias conforme o caso (Gregg e Sing, 1982).

A forma detalhada dos poros dependerá da distribuição de tamanhos das partículas constituintes e de sua forma de compactação. Os sistemas de poros dos sólidos são de muitos tipos diferentes. Os poros individuais variam muito, tanto na forma como no tamanho num dado sólido, como entre um sólido e outro (Gregg e Sing, 1982).

A estrutura porosa de um sólido é irregular e de geometria variada, porém em muitos casos, pode assemelhar-se a uma forma física seja cilíndrica, esférica, plana, etc., o que facilita o seu estudo (Droguett, 1983).

Um fator de especial interesse é a distância "d" entre os poros, isto é, o diâmetro de um poro cilíndrico ou a distância entre os lados de um poro com forma de fenda. A classificação oficialmente adotada pela "International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC", é mostrada a seguir:

Denominação	Distância
Microporos	Menor que $\sim 20 \text{ \AA}$
Mesoporos	Entre 20 e $500 \text{ \AA}$
Macroporos	Maior que $500 \text{ \AA}$

A área superficial de sólidos porosos pode ser externa ou interna. A superfície externa inclui todas as proeminências e toda a superfície das fendas, poros e cavidades as quais são mais amplas que profundas. A superfície interna compreende as paredes de todas as fendas, poros e cavidades nas quais a profundidade é maior que a sua abertura.

Baseados em análises ao MEV, Laursen et ali (2000), consideram a porosidade total das partículas de calcário como a soma de quatro tipos de vazios:

**Microporos:** vazios irregulares e interconectados entre os grãos individuais. Com base em análises visuais ao MEV, variam de virtualmente não-visíveis ( $<0,01\mu\text{m}$ ) até  $3\mu\text{m}$ .

**Macroporos:** vazios irregulares interconectados separando grupos de grãos. Tem diâmetros  $>0,5\mu\text{m}$ .

**Micro-fraturas:** pequenas fraturas com aberturas  $<0,3\mu\text{m}$  e comprimento de 5- $10\mu\text{m}$ .

**Macro-fraturas:** fraturas grandes que se estendem através de grande parte das partículas, com comprimento de 10- $100\mu\text{m}$ .

O anexo I apresenta as teorias e os métodos para avaliação da estrutura de poros e do volume total de poros e raio médio de poros.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Neste estudo foram utilizadas quatro amostras calcárias do Estado do Rio Grande do Sul, sendo as amostras 1 e 4 provenientes de Caçapava do Sul, a amostra 3 de Cachoeira do Sul e a amostra 2 de Pantano Grande.

A granulometria das amostras foi de +0,053-0,062 mm (53-62 $\mu$ m).

A moagem das amostras foi realizada com o uso de moinho de bolas.

Os gases utilizados na etapa de calcinação foram os seguintes:

-N<sub>2</sub> (100%) ou mistura N<sub>2</sub> (85,2%) + CO<sub>2</sub> (14,8%). Gases fornecidos pela White Martins.

Na etapa de reatividade, os calcinados foram testados em atmosfera de:

-SO<sub>2</sub> (0,3%) + O<sub>2</sub> (2,0%) + CO<sub>2</sub> (15,2%) + N<sub>2</sub> (82,5%). Esta mistura padrão calibração foi fornecida pela White Martins com os teores mais próximos possíveis de serem obtidos devido a limitações técnicas, de N<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub> aos da mistura utilizada durante a calcinação das amostras.

Os ensaios de calcinação e de reatividade foram conduzidos em uma termobalança NETZSCH STA-409.

A textura dos calcários e de seus calcinados foi observada em microscópio eletrônico de varredura PHILLIPS XL20.

As determinações de área superficial BET, raio médio de poros, volume acumulado de poros e distribuição de tamanhos de poros dos calcários e dos calcinados, foram realizadas com o uso de um analisador de área superficial QUANTACHROME - NOVA 1000.

A análise química dos calcários foi realizada via espectroscopia de absorção atômica VARIAN.

O tratamento estatístico dos dados foi realizado com o uso do programa Statistica.



### 3.2 METODOLOGIA

As amostras foram moídas na faixa granulométrica de +0,053 -0,062 mm (53-62 $\mu$ m) e quarteadas para os ensaios de caracterização (análise química, calcinação, estrutura de poros, textura) e de reatividade. A decrepitação de alguns materiais em estudo, durante análise térmica, impossibilitou o uso de granulometrias mais elevadas. Segundo Boynton (1966), é recomendável na operação de um leito fluidizado, que no mínimo 75% da carga de dessulfurante esteja abaixo de 74 $\mu$ m. De acordo com Stouffer e Yoon (1989), a faixa granulométrica aplicável para injeção do sorvente em caldeiras é de 8-115 $\mu$ m. Hu e Scaroni (1996), consideram que as frações granulométricas, 53-75 $\mu$ m e 38-53 $\mu$ m, não se fragmentam sob condições de injeção na zona de combustão.

A estrutura de poros independe da granulometria (Borgwardt e Harvey, 1972; Hartman, Pata e Coughlin, 1978). Partículas abaixo de 100 $\mu$ m, não oferecem resistência à difusão intrapartícula (Borgwardt e Harvey, 1972). Estudos realizados por Zarkanitis e Sotirchos (1989), com partículas de 53-62 $\mu$ m, indicaram a ausência de fortes limitações difusionais intrapartícula. Para Dastidar et alli (1996) e Mahuli et alli (1997), usando-se sorventes com granulometrias onde as limitações difusionais intrapartícula não são significativas, tem-se que os parâmetros que influenciam a sulfatação, estão associados a estrutura interna do calcinado. O uso de granulometrias que não ofereçam resistência à difusão, permite que seja realmente avaliada a influência do tamanho de grão (medido como área superficial) na cinética da reação de sulfatação (Borgwardt et alli, 1986). De acordo com os objetivos deste trabalho, o uso de materiais de 53-62 $\mu$ m, permite avaliar a influência da estrutura de poros e do tamanho de grão do CaO na reatividade dos calcinados.

Os ambientes de calcinação selecionados, visaram identificar as possíveis alterações nas estruturas de poros dos calcários estudados, quando calcinados em presença de 14,8% de CO<sub>2</sub> (percentual típico existente nos gases de combustão de carvões que exigem excesso de ar entre 10 e 30%) em relação a atmosfera inerte de nitrogênio.

As amostras calcárias foram identificadas como: 1, 2, 3 e 4.

As amostras calcinadas em atmosfera de N<sub>2</sub> (100%) foram identificadas como: 1N, 2N, 3N e 4N.

As amostras calcinadas em atmosfera de  $N_2$  (85,2%) +  $CO_2$  (14,8%) foram identificadas como: 1C, 2C, 3C e 4C.

Os calcários foram aquecidos até 850 °C, sob taxa de aquecimento de 50°C/min, e mantidos nos ambientes de calcinação  $N_2$  (100%) ou mistura  $N_2$  (85,2%) +  $CO_2$  (14,8%), por 10 minutos após o registro de peso constante. Através de observação ao MEV, Carello e Vilela (1998) constataram que o tempo de calcinação de 10 min não provoca alterações na textura dos calcinados, em relação a que foi desenvolvida imediatamente após o término da calcinação. O tempo de calcinação não altera a porosidade (Newton et ali, 1989) e a área superficial do calcinado é máxima, para o tempo de 10min após término da calcinação na faixa de 700-900°C (Silcox et ali, 1989; Stouffer e Yoon, 1989). Para Hartman e Coughlin (1976), a 850°C a cal permanece "soft-burned", ou seja pouco sinterizada.

A reatividade dos calcários foi avaliada, após a sua calcinação em  $N_2$  (100%) ou mistura  $N_2$  (85,2%) +  $CO_2$  (14,8%), substituindo-se o ambiente gasoso pela mistura oxidante  $SO_2$  (0,3%) +  $O_2$  (2,0%) +  $CO_2$  (15,2%) +  $N_2$  (82,5%) por 10 minutos. A temperatura de ensaio foi de 850 °C, sendo esta temperatura considerada por Moss (1972) como a de máxima retenção de enxofre pela cal.

Os ensaios de calcinação e de reatividade foram realizados, com a execução de no mínimo três vias, utilizando-se 30mg de amostra. O sólido foi espalhado sobre um cadinho de alumina, tipo prato, evitando-se desta forma, problemas de difusão dos gases até a superfície da amostra.

A vazão dos gases foi definida por Carello (1990), sendo de 175ml/min durante a calcinação com nitrogênio ou mistura contendo dióxido de carbono e de 50ml/min nos ensaios de reatividade com mistura oxidante. Essas vazões garantiram a execução dos experimentos sem arraste do sólido da superfície do cadinho e com difusão dos gases até a superfície externa dos grãos.

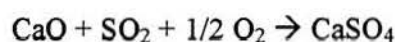
Através da termogravimetria (TG), obtém-se as curvas de perda de massa referentes a liberação de dióxido de carbono durante a calcinação dos calcários (Anexo II). Os valores lidos permitem o cálculo dos percentuais de calcinação e de CaO disponível para a reação de sulfatação. Estudos realizados por Carello e Vilela (1998), indicaram que as curvas termogravimétricas dos materiais calcinados em nitrogênio, apresentaram somente um pico de perda de massa, não

permitindo o cálculo dos percentuais de calcinação de cada um dos carbonatos presentes. Por outro lado, as curvas TG dos calcinados em mistura contendo dióxido de carbono, permitiram a distinção das perdas de massa relativas aos carbonatos de cálcio e de magnésio, devido ao registro de dois picos.

Devido a impossibilidade de cálculo do percentual de CaO, referente ao carbonato de cálcio, a partir das curvas TG dos calcinados em nitrogênio, utilizou-se como padrão, para os cálculos de conversão a produto sulfurado, o percentual de CaO determinado pela análise química.

A conversão dos calcinados a produto sulfurado, foi calculada considerando-se somente a formação de sulfato de cálcio. De acordo com a análise térmica das amostras sulfuradas, quando aquecidas a 1200°C em atmosfera inerte, Carello e Vilela (1998) comprovaram que nas condições de ensaio utilizadas, não há formação de sulfato de magnésio. Segundo Reid (1970), Jonke e Vogel (1972) e Denis e Hayhurst (1986), o MgO não forma produtos estáveis com o dióxido de enxofre, a partir de 780°C, fazendo com que o MgO seja inativo nessas condições.

Os cálculos de conversão basearam-se na estequiometria da reação:



A preparação das amostras dos calcinados para caracterização de suas estruturas de poros, exigiu a execução de no mínimo quatro calcinações, para obtenção de 1g de material.

Os ensaios para caracterização da estrutura de poros, foram executados por adsorção de nitrogênio líquido. Para incluir os poros maiores, existentes intrapartícula, nas medidas de volume de poros, é necessário obter a condensação do N<sub>2</sub>, numa pressão parcial próxima a pressão de saturação. A medida do volume de poros é feita numa pressão relativa de 0,96, para a qual a equação de Kelvin prevê que, os poros acima de 252Å de raio, sejam preenchidos (Mahuli et al, 1997). Todos os cálculos basearam-se no fato de que, os poros dos calcinados de carbonatos tenham geometria cilíndrica, de acordo com estudo de Gullet e Bruce, (1987).

O equipamento utilizado para esses ensaios, considerou dez tamanhos de poros e análise de 23 pontos (13 de adsorção e 10 de dessorção), para avaliação do



volume acumulado de poros, cálculo de área superficial BET (método descrito na revisão bibliográfica) e raio médio de poros. Através de seu programa de análise de dados, determinou as distribuições de tamanhos de poros, usando o método BJH (método descrito na revisão bibliográfica). A partir dos valores obtidos experimentalmente, foi calculado o incremento ao volume acumulado de poros, relativo a cada raio de poros avaliado. Também foi determinada, experimentalmente, a densidade das amostras (valor fornecido pelo medidor de área superficial).

As distribuições de tamanhos de poros (DTP) foram apresentadas e analisadas como volume acumulado de poros em função dos raios de poros e como incremento ao volume acumulado de poros em função dos raios de poros.

O raio de grão dos materiais calcários e dos calcinados, foi calculado usando-se (Borgwardt e Bruce, 1986):

$$r_g = \frac{3}{S_p C}$$

onde: S-área superficial;  $\rho C$ -densidade  $\text{CaO} = 3,34 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{CaCO}_3 = 2,71 \text{ g/cm}^3$  ou  $\text{CaCO}_3$ .  $\text{MgCO}_3 = 2,87 \text{ g/cm}^3$ .

A contração das partículas de calcário durante a calcinação foi avaliada utilizando-se a equação de Boynton (1980):

$$S_r = 100[1 - (1 - L_i)d_i/d_c]$$

onde:  $S_r$ -contração;  $L_i$ - Perda ao fogo;  $d_i$ - densidade do calcário;  $d_c$ - densidade do calcinado.

A textura dos calcários e suas alterações nos calcinados foi observada ao microscópio eletrônico de varredura, após a metalização dos materiais com ouro.

O tratamento estatístico dos dados permite que seja avaliada a existência de diferenças significativas entre valores experimentais médios. Devido a este fato, esse tratamento estatístico somente foi realizado para os valores de conversão a produto sulfurado obtidos pela análise térmica. Como descrito anteriormente, a análise estrutural resulta da leitura de vinte e três pontos, em condições experimentais pré-fixadas e de correlações matemáticas, não fornecendo valores médios, o que impossibilitou o tratamento estatístico.

## 4 RESULTADOS - ANÁLISE E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Os calcários utilizados apresentaram a seguinte composição química:

**TABELA 1:** Análise química dos calcários via absorção atômica

AMOSTRA	CaO (%)	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
1	28,52	19,35	0,65	6,63	0,50
2	19,30	24,87	1,34	12,24	0,93
3	26,90	12,46	2,83	11,66	1,49
4	42,59	2,79	1,08	3,00	0,54

De acordo com a classificação de Pettijohn (1957), onde a denominação dos calcários se dá em função do teor de MgO, as amostras receberam a seguinte identificação:

Amostra 1 - Dolomito Calcítico

Amostra 2 - Dolomito

Amostra 3 - Dolomito Calcítico

Amostra 4 - Calcário Dolomítico

A tabela 2 apresenta os valores das propriedades físicas para as quatro amostras calcárias estudadas.

**TABELA 2:** Propriedades físicas dos calcários

AMOSTRA	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vol. Acumulado de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Raio Médio de Poros(Å)	Raio de Grão(Å)	Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )
1	7,7	0,020	44	1437	0,92
2	10,2	0,023	37	1025	1,00
3	1,9	0,004	37	5826	1,92
4	1,8	0,004	36	6150	2,10

Em função dos resultados apresentados na tabela 2, as amostras podem ser divididas em dois grupos:

Amostras 1 e 2: -Áreas superficiais e volumes de poros maiores;

-Raios de grão e massas específicas menores.

Amostras 3 e 4: -Áreas superficiais e volumes de poros menores;

-Raios de grão e massas específicas maiores.

As figuras 1a e 1b mostram as distribuições de tamanhos de poros (DTP) para os calcários 1, 2, 3 e 4.

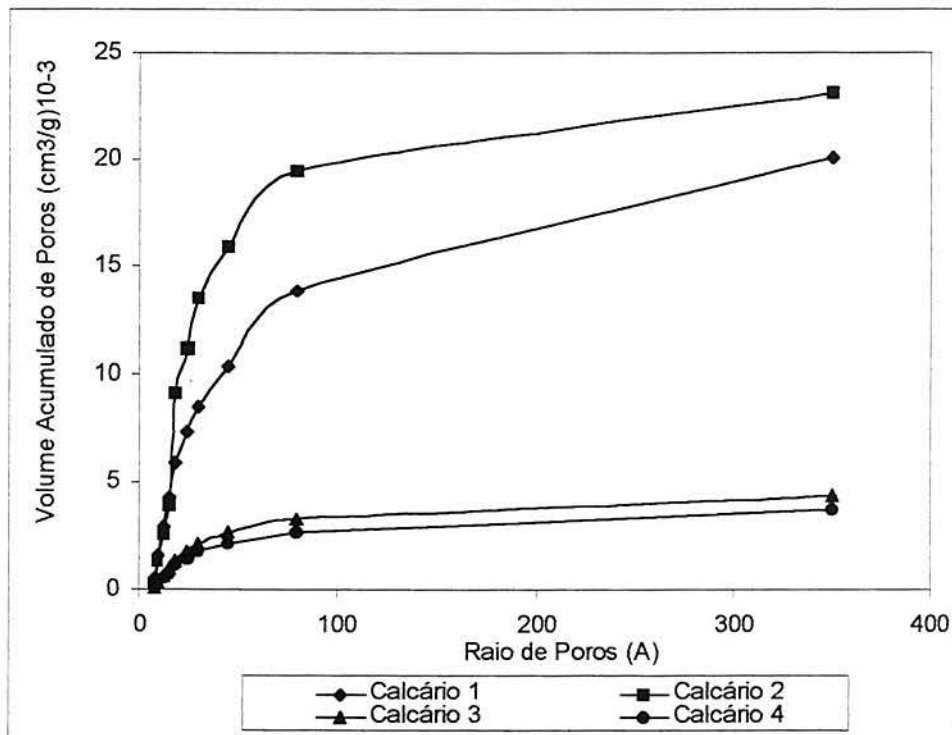


Fig. 1a: Distribuição de Tamanhos de Poros dos Calcários

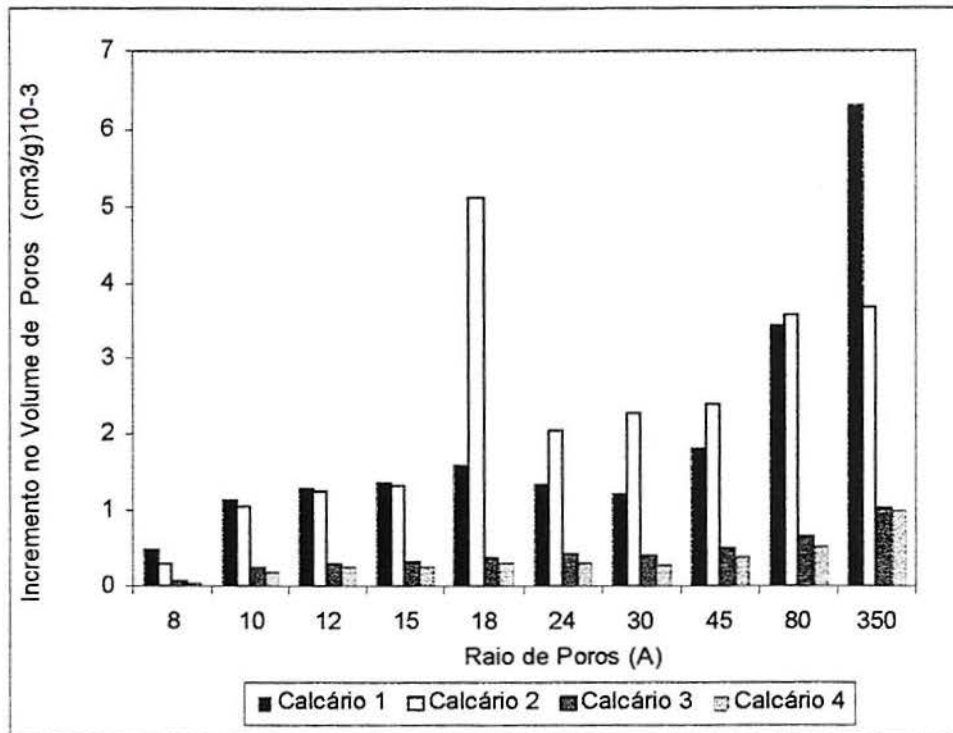


Fig.1b: Distribuição de Tamanhos de Poros dos Calcários

Os calcários 1 e 2, apesar de seus volumes acumulados de poros serem próximos, 0,020 e 0,023  $\text{cm}^3/\text{g}$  respectivamente (tab.2), distinguem-se estruturalmente, em função de alguns poros contribuírem com diferentes incrementos ao volume acumulado de vazios do material. Nota-se na fig.1b que, o calcário 1 apresenta um incremento máximo devido aos poros de 350Å, representando 31% do volume acumulado, enquanto que o calcário 2 apresenta um incremento máximo devido aos poros de 18 Å, representando 22% de seu volume acumulado. Os valores referentes à análise estrutural das amostras encontram-se nos anexos Va, Vb, Vc e Vd,.

Os calcários 3 e 4 (figuras 1a e 1b) apresentam DTP qualitativa e quantitativamente semelhantes, com seus volumes acumulados de 0,004 $\text{cm}^3/\text{g}$  (tab.2).



## 4.2 CALCINAÇÃO E ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS

As alterações estruturais verificadas nos calcinados, em função das condições de calcinação, serão analisadas buscando-se correlacionar a influência das propriedades físicas dos calcários precursores com a cinética de decomposição.

A tabela 3 apresenta as temperaturas de início e de término da calcinação das amostras, nos ambientes gasosos  $N_2$  (100%) ou  $N_2$  (85,2%) +  $CO_2$  (14,8%). A presença de dois valores de temperatura de início da calcinação, em atmosfera com 14,8% de  $CO_2$  se deve, respectivamente, à calcinação do  $MgCO_3$  e do  $CaCO_3$ .

**TABELA 3:** Temperaturas de início e de término da calcinação dos calcários nos diferentes ambientes gasosos.

AMOSTRA	TEMPERATURA DE INÍCIO DA CALCINAÇÃO (°C)		TEMPERATURA DE TÉRMINO DA CALCINAÇÃO (°C)	
	N	C	N	C
1	425	435 <sup>(a)</sup> 830 <sup>(b)</sup>	830	820 <sup>(a)</sup> 850 <sup>(b)</sup>
2	360	385 <sup>(a)</sup> 830 <sup>(b)</sup>	820	820 <sup>(a)</sup> 850 <sup>(b)</sup>
3	640	730 <sup>(a)</sup> 830 <sup>(b)</sup>	820	815 <sup>(a)</sup> 850 <sup>(b)</sup>
4	640	720 <sup>(a)</sup> 810 <sup>(b)</sup>	820	780 <sup>(a)</sup> 850 <sup>(b)</sup>

N - Atmosfera de  $N_2$  (100%)  
 C - Atmosfera de  $N_2$  (85,2%) +  $CO_2$  (14,8%)      <sup>(a)</sup> $MgCO_3$ ; <sup>(b)</sup>  $CaCO_3$

A tabela 4 apresenta os tempos de calcinação, necessários para os materiais atingirem peso constante e os percentuais de  $CO_2$  liberados. Os anexos IIIa, IIIb, IIIc e IIId apresentam os valores de perda de massa lidos nas curvas TG e os percentuais de  $CO_2$  liberados, calculados estequiometricamente, referentes à calcinação nos dois ambientes gasosos estudados.

**TABELA 4:** Tempo de calcinação e percentuais de CO<sub>2</sub> liberados pelos calcários nos diferentes ambientes gasosos

AMOSTRA	TEMPO DE CALCINAÇÃO (min)		PERDA DE CO <sub>2</sub> CONTIDO NA AMOSTRA (%)	
	N	C	N	C
1	8,5	13,5	85,4	83,9
2	8,8	13,5	69,0	56,4
3	4,0	8,5	82,2	78,4
4	4,0	15,5	100,00	100,00

N - Atmosfera de N<sub>2</sub> (100%)  
C - Atmosfera de N<sub>2</sub> (85,2%) + CO<sub>2</sub> (14,8%)

As perdas percentuais de CO<sub>2</sub> em função do tempo de calcinação são apresentadas nas figuras 2 a 5.

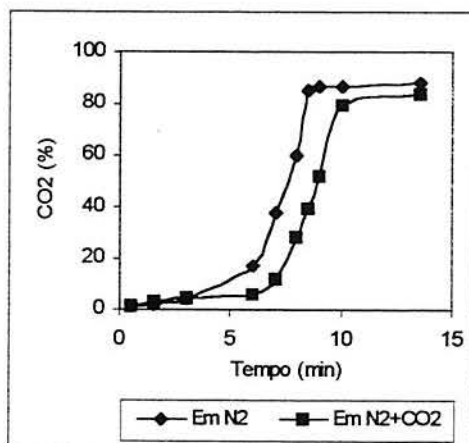


Fig.2: Perda de CO<sub>2</sub> em função do tempo- Amostra 1

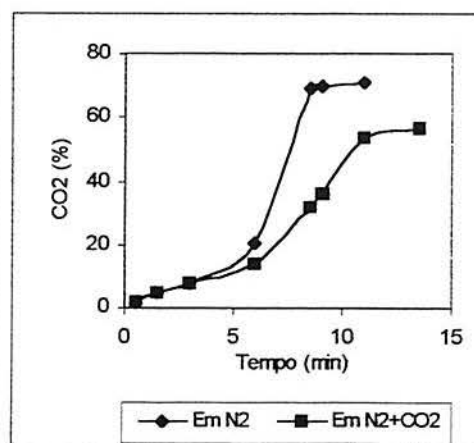


Fig.3: Perda de CO<sub>2</sub> em função do tempo- Amostra 2

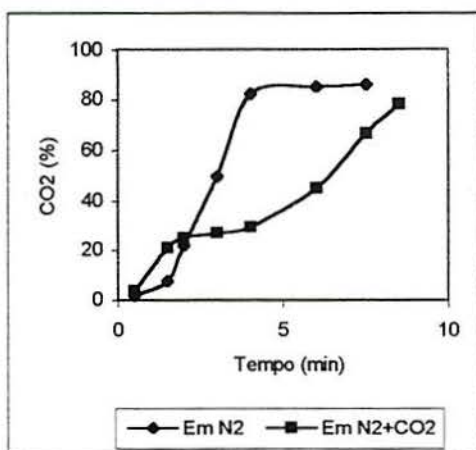


Fig. 4: Perda de CO<sub>2</sub> em função do tempo- Amostra 3

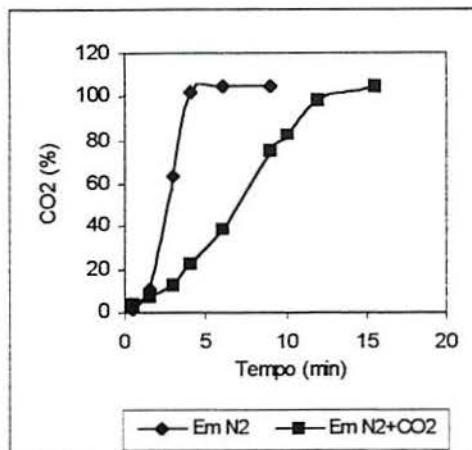


Fig. 5: Perda de CO<sub>2</sub> em função do tempo- Amostra 4

Observa-se na tabela 3, que as amostras 1 e 2 apresentam diferenças de 10 e 25°C para as temperaturas de início da calcinação, quando calcinadas em mistura em relação à calcinação em nitrogênio, enquanto que para os materiais 3 e 4 verifica-se um acréscimo de 90 e de 80°C para o início da calcinação, respectivamente, quando há a presença de CO<sub>2</sub> no ambiente gasoso

Tem-se na tabela 4 um aumento nos tempos de calcinação, quando o ambiente gasoso é modificado de nitrogênio para mistura nitrogênio/dióxido de carbono. Com relação aos percentuais de CO<sub>2</sub> liberados pelas amostras, nota-se que esses valores são muito próximos nessas duas atmosferas de calcinação, com exceção feita ao calcário 2.

A análise dos resultados, de forma comparativa nos dois ambientes gasosos, tanto no que se refere ao aumento na temperatura de início da decomposição quanto ao aumento do tempo de calcinação, evidencia a influência do dióxido de carbono na cinética da reação de decomposição dos calcários. Segundo Ulerich et al, (1978) o CO<sub>2</sub> influencia a taxa de calcinação, devido ao aumento da resistência à difusão do gás, para a parte externa dos grãos.

As amostras 1 e 2 iniciaram sua calcinação em temperaturas inferiores às de início do processo nas amostras 3 e 4, nos dois ambientes de calcinação (tab.3), enquanto que os tempos de calcinação em nitrogênio, para as amostras 1 e 2 foram superiores aos das amostras 3 e 4 (tab.4). Estes fatos podem ser explicados em



função dos materiais 1 e 2 possuem áreas superficiais maiores (menores raios de grão), juntamente com seus maiores volumes de poros (tab.2), os quais permitem que o  $\text{CO}_2$  gerado na decomposição, seja liberado mais facilmente de suas estruturas. Já os materiais 3 e 4, por apresentarem áreas superficiais menores (maiores raios de grão) e menores volumes de poros, caracterizam-se como estruturas de maior resistência difusional, necessitando de maiores temperaturas para o início da calcinação, com conseqüente aumento da pressão interna de  $\text{CO}_2$  nos grãos, fazendo com que estes entrem em colapso para favorecerem a liberação do gás e a partir daí, calcinem mais rapidamente que os materiais 1 e 2. Esta hipótese é sustentada pelas considerações de Nicholson (1965), o qual afirma que se o processo de difusão dos gases na partícula é dificultado, ocorre inicialmente uma explosão da mesma e posteriormente, uma decomposição rápida.

Apesar de ser observável alguma semelhança entre as superfícies de aspecto denso das amostras 1, 3 e 4, de acordo com as fotos obtidas com o MEV (fig. 6, 12 e 15), constata-se que esses materiais não apresentam o mesmo comportamento frente ao processo de calcinação, conforme discutido anteriormente, salientando a importante influência do tamanho de grão (área superficial) e do volume de poros desses materiais no andamento da calcinação.

Durante o processo de calcinação ocorre um rearranjo estrutural decorrente da nucleação e crescimento dos grãos de  $\text{CaO}$ , da contração ou expansão dos grãos e/ou da partícula, refletindo-se em mudanças nas propriedades físicas dos calcinados em relação aos seus precursores. Essas modificações serão analisadas a seguir, tomando-se como referência os dados das tabelas 5 e 6 e as fotos obtidas com o MEV.

Na tabela 5 encontram-se os valores de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), volume acumulado de poros ( $V_p$ ), raio médio de poros ( $R_p$ ) e massa específica ( $\rho$ ), determinados experimentalmente, para os materiais calcários e seus calcinados. Também estão os valores calculados de raio de grão ( $R_g$ ) e contração ( $S_r$ ) dos calcinados, conforme descrito na metodologia.



**TABELA 5:** Propriedades físicas dos calcários e seus calcinados

AMOSTRA	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$R_p$ ( $\text{Å}$ )	$R_g$ ( $\text{Å}$ )	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	$S_r$ (%)
N(Calcinados em Nitrogênio); C(Calcinados em Mistura)						
1	7,7	0,020	44	1437	0,92	---
1N	6,0	0,013	34	1515	0,91	35,3
1C	16,9	0,049	50	538	0,43	-36,0
2	10,2	0,023	37	1085	1,00	---
2N	5,4	0,010	27	1683	0,82	14,6
2C	6,0	0,025	76	1515	2,05	65,7
3	1,9	0,004	37	5826	1,92	---
3N	6,2	0,021	58	1466	1,09	-25,7
3C	8,4	0,018	34	1082	0,82	-65,5
4	1,8	0,004	36	6150	2,10	---
4N	7,5	0,021	47	1212	1,09	-20,7
4C	6,9	0,013	28	1317	0,68	-88,4

A análise das alterações nos valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) dos calcinados em relação aos de seus precursores (tab.5), permite constatar que somente nos calcinados 1N, 2N e 2C esses valores diminuem, ou seja, ocorre sinterização. Segundo Nicholson (1965) e Gullett e Bruce (1987), a influência da sinterização na estrutura se dá através da redução da área superficial.

Durante a sinterização ocorre um crescimento das junções entre os grãos com a formação de aglomerados de grãos e contração destes, fazendo com que se verifiquem, dependendo da forma com que esses arranjos se contraem, alterações ou não no volume de poros (Borgwardt, 1989). Esta diversidade de comportamentos dos calcinados foi realçada neste trabalho, para o caso das amostras 1N, 2N e 2C, onde observa-se também na tab.5, através dos valores de contração calculados ( $S_r$ ), que somente esses calcinados apresentam contração em suas estruturas, mas com comportamentos distintos nas modificações em seus volumes de poros ( $V_p$ ). Os calcinados 1N e 2N, além da redução de área superficial também apresentam reduções no volume acumulado de poros (tab.5), sugerindo uma contração em todos os aglomerados de grãos através da partícula.

Por outro lado, supõem-se que essa contração não ocorra na totalidade dos aglomerados de grãos no calcinado 2C, pois não se verifica alteração do volume de poros em relação ao do precursor. Essas considerações são sustentadas por Borgwardt (1989), o qual afirma que haverá contração no volume da partícula com redução no volume de poros e da área superficial se a contração dos arranjos de grãos ocorrer em toda a extensão da partícula.

A observação das fotografias obtidas com o MEV não permitiu a visualização dessas modificações estruturais resultantes da contração dos arranjos de grãos no calcinado 1N (fig.7). Por outro lado, para o calcinado 2N percebe-se uma compactação da superfície (fig.10), com o desaparecimento de vazios presentes inicialmente no calcário 2 (fig.9). Com relação ao calcinado 2C (fig.11), nota-se um arredondamento dos grãos, em relação ao calcário original (fig.9), com crescimento das junções entre os mesmos, tornando evidente o processo de sinterização.

Para os demais calcinados (1C, 3N, 3C, 4N e 4C) verifica-se um aumento tanto na área superficial quanto no volume de poros (tab.5), com conseqüente expansão da estrutura, não ocorrendo sinterização nem contração dos aglomerados de grãos, tendo-se somente a contração nos grãos individuais devido ao rearranjo cristalino ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$ ). Para Borgwardt (1989), quando não há redução no volume da partícula, a contração ocorre nos grãos individuais com aumento da área superficial.

A observação da textura do calcinado 1C ao MEV (fig.8), demonstra que a expansão na estrutura do material foi resultante da formação de uma superfície muito fragmentada com a presença de muitas micro-fraturas, inexistentes no calcário precursor (fig.6).

O aumento no volume de poros nos calcinados dos precursores 3 e 4, é coerente com o colapso de suas estruturas durante a calcinação e com afirmações de Nicholson (1965) para o qual é possível um aumento da área superficial, quando a calcinação torna-se rápida devido a fragmentação da estrutura do calcário em função das limitações difusionais internas (conforme discutido anteriormente). Para os calcinados 3N e 3C, esse aumento no volume de poros e da área superficial (com diminuição do tamanho de grão), pôde ser visualizado através das fotografias obtidas com o MEV (fig.13 e 14, respectivamente), onde a



textura desses calcinados apresenta micro-fraturas e um grande número de poros em relação a do calcário original (fig.12). As fotografias ao MEV mostram para o calcinado 4N (fig.16) uma grande modificação em relação ao calcário 4 (fig.15), com a formação de um material frágil resultante da presença de pequenos grãos e de muitos vazios entre esses, coerente com o aumento no volume de poros verificado (tab.5). O calcinado 4C (fig.17), apresenta vazios entre os aglomerados de grãos e em superfícies mais densas, realçando a alteração estrutural com relação ao aumento no volume de poros (tab.5) devido à calcinação.

De acordo com a tabela 5, verifica-se um aumento no volume de poros de todos os calcinados em  $\text{CO}_2$ , em relação ao volume de poros de seus precursores, com aumento no raio médio de poros para os calcinados 1C e 2C e redução no raio médio de poros para 3C e 4C. Este fato relaciona-se ao maior tempo necessário para a calcinação, anteriormente analisado (tab. 4), quando o processo é conduzido em atmosfera contendo  $\text{CO}_2$ . O comportamento verificado para os calcinados 1C e 2C é concordante com a afirmação de O'Neill et al, (1976); Ulerich et al, (1978); Lyngfelt e Leckner, (1989) de que a calcinação mais lenta, permite que o retículo de CaO cresça e se consolide, com a coalescência dos poros pequenos formando poros maiores. Por outro lado o comportamento dos calcinados 3C e 4C, nos quais verifica-se um colapso em suas estruturas durante a calcinação (discutido anteriormente) é explicado por Borgwardt (1970), o qual considera que rochas com áreas superficiais menores (grãos maiores) desenvolvem estruturas com maioria de poros menores.

A tabela 6 apresenta as alterações nas contribuições percentuais e em volume, ao volume total de poros dos calcinados, em relação aos seus precursores, devido às condições de calcinação. Um maior detalhamento sobre a tabela 6 e a discussão sobre os percentuais de conversão dos calcinados e as suas distribuições de tamanhos de poros (DTP) será apresentada nos itens que se seguem.

Os valores calculados, relativos ao incremento ao volume acumulado de poros para cada raio de poros, são apresentados nos anexos Va, Vb, Vc e Vd.

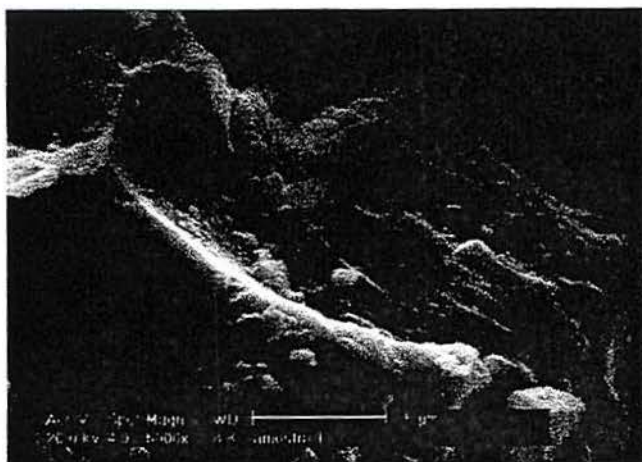
**TABELA 6:** Contribuição ao volume acumulado de poros e percentuais de conversão a sulfato de cálcio

AMOSTRA	Volume Acumulado de Poros				Conversão	
	Raio de Poros		Raio de Poros		Raio de Poros	
	8 - 45Å	80 e 350Å	8- 45Å	80 e 350Å	300 s	600 s
1	51,4	48,6	0,010	0,010	----	----
1N	65,9	34,1	0,008	0,005	12,3	24,5
1C	49,5	50,5	0,024	0,025	14,7	26,2
2	68,5	31,5	0,015	0,008	----	----
2N	78,2	21,8	0,008	0,002	20,6	33,9
2C	33,6	66,4	0,009	0,016	20,6	38,7
3	61,3	38,7	0,003	0,001	----	----
3N	38,0	62,0	0,008	0,013	15,6	27,8
3C	63,6	36,4	0,011	0,007	17,3	31,2
4	58,5	41,4	0,002	0,002	----	----
4N	47,3	52,7	0,009	0,012	11,5	21,9
4C	74,4	25,6	0,010	0,003	10,4	20,3

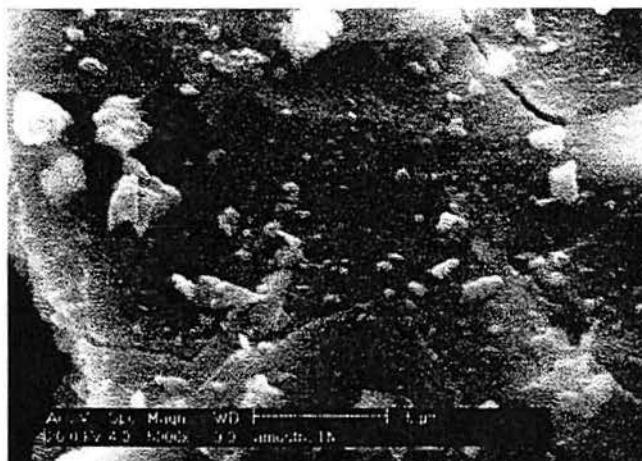
Pela observação dos valores apresentados na tabela 6, fica evidente o rearranjo estrutural nos materiais estudados em função da atmosfera de calcinação. As alterações com relação ao raio médio dos poros dos calcinados é realçada pela observação das contribuições das faixas de raios de poros ao volume acumulado de poros. Relacionando-se essas contribuições aos valores de área superficial dos precursores (tab.5), pode-se considerar que os precursores (amostras 1 e 2) com áreas superficiais maiores (raios de grão menores), quando calcinados em nitrogênio, geram estruturas com DTP de maior contribuição ao volume acumulado, relativa aos poros com raios <80Å, sendo que os calcinados em presença de CO<sub>2</sub>, tem maior contribuição ao volume acumulado, devida aos poros de 80 e 350Å. Para os calcários (amostras 3 e 4) com áreas superficiais menores (raios de grão maiores), nota-se efeito oposto em função dos ambientes de calcinação (em N<sub>2</sub> resulta DTP com maior contribuição de poros com raios de 80 e 350Å; em CO<sub>2</sub> resulta DTP com maior contribuição de poros com raios <80Å).



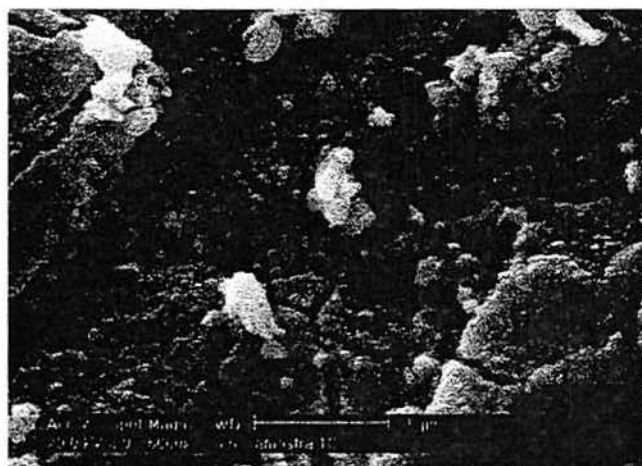
As figuras 6, 7 e 8 ilustram as texturas típicas do calcário 1 (dolomito calcítico) e dos calcinados 1N e 1C.



**Fig.6:** Calcário 1 - Superfície lisa, densa, com pequenos grãos sobrepostos.

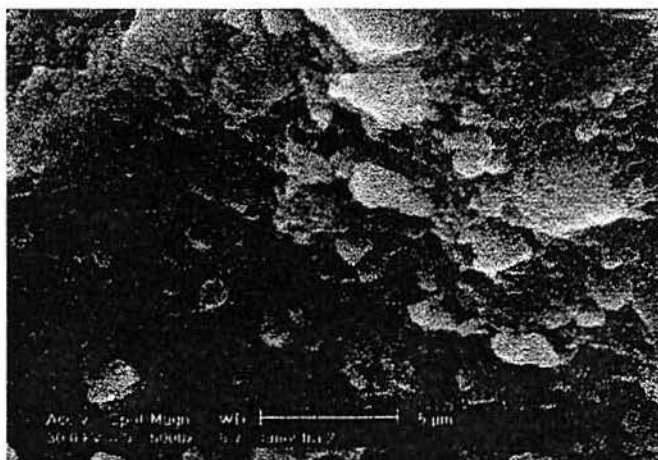


**Fig.7:** Calcinado 1N - Superfície densa com pequenos grãos sobrepostos. Presença de micro-fraturas em toda a extensão da superfície lisa.

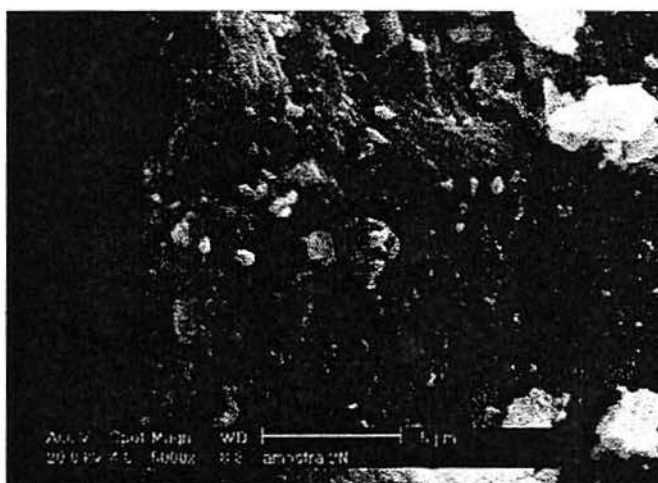


**Fig.8:** Calcinado 1C - Superfície muito fragmentada formada por placas de pequenos grãos esféricos aglomerados. Presença de micro-fraturas entre as placas .

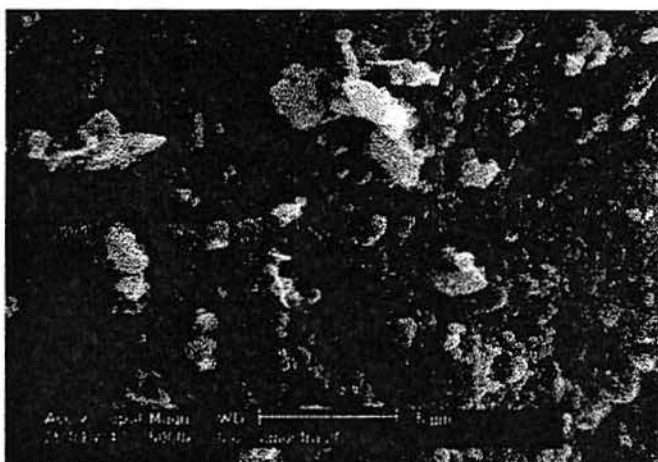
As texturas típicas do calcário 2 (dolomito) e dos calcinados 2N e 2C podem ser observadas nas fig.9, 10 e 11.



**Fig.9:** Calcário 2 - Superfície de aspecto granular formada por aglomerados de grãos disformes.



**Fig.10:** Calcinado 2N - Superfície densa com aspecto granular. Presença de grãos esféricos decorrentes da nucleação do CaO



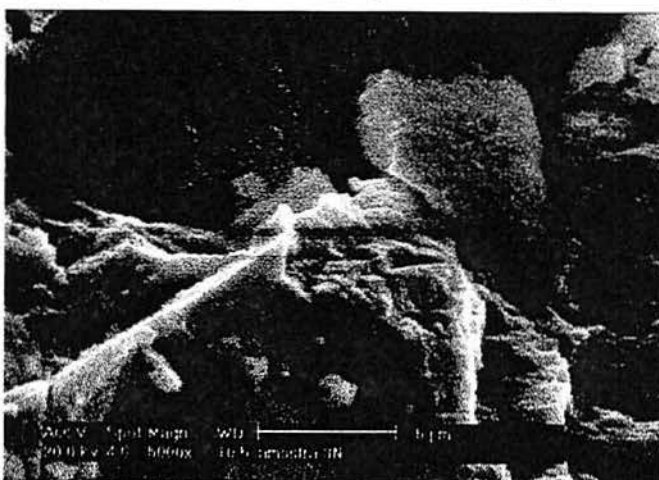
**Fig.11:** Calcinado 2C - Superfície fragmentada. Evidência do processo de sinterização pela observação da coalescência dos grãos.



As figuras 12, 13 e 14 mostram as texturas típicas do calcário 3 (dolomito calcítico) e dos calcinados 3N e 3C.



**Fig.12:** Calcário 3 - Superfície densa com presença de grãos irregulares sobrepostos. Presença de regiões formadas pela sobreposição de lamelas (aspecto escalonado).

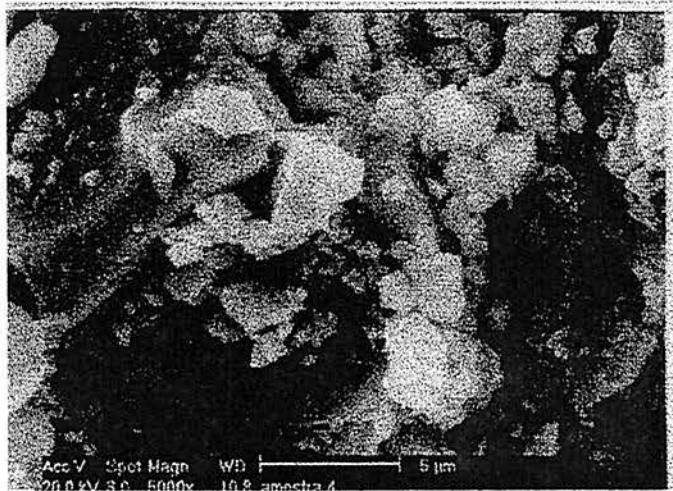


**Fig.13:** Calcinado 3N - Superfície de aspecto rugoso com muitos vazios. Presença de micro-fraturas em fragmentos de aspecto mais denso.

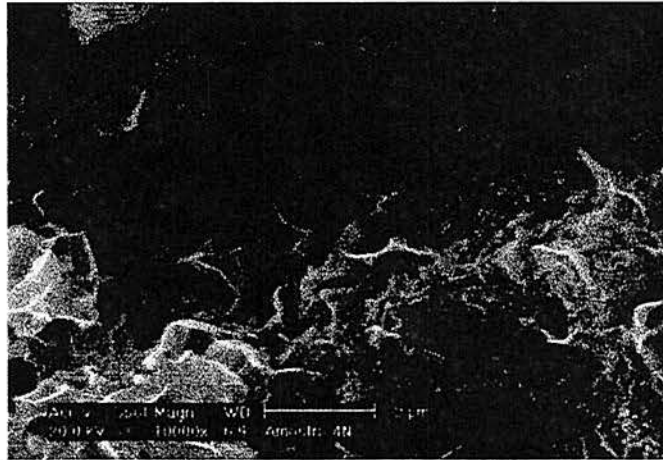


**Fig.14:** Calcinado 3C - Aglomeração de pequenos grãos com regiões pouco rugosas no material. Presença de micro-fraturas.

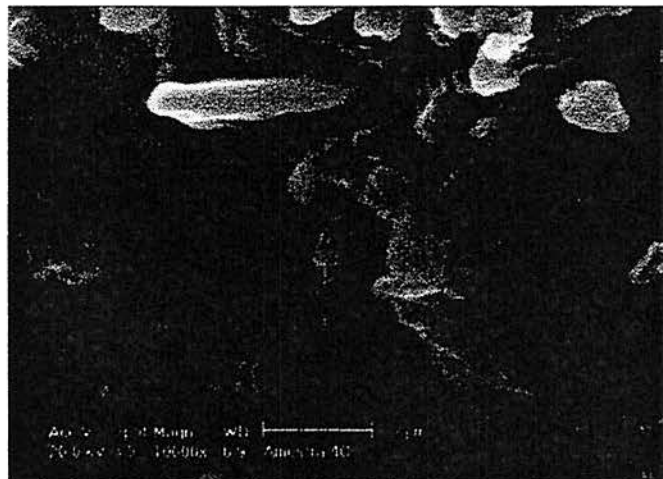
As texturas típicas do calcário 4 (calcário dolomítico) e dos calcinados 4N e 4C são apresentadas nas figuras 15, 16 e 17.



**Fig.15:** Calcário 4- Superfície formada por regiões de aspecto liso e por regiões de grãos disformes sobrepostos.



**Fig.16:** Calcinado 4N - Superfície com a presença de pequenos grãos aglomerados. Material de aspecto frágil com a presença de estruturas laminares disformes em toda a superfície.



**Fig.17:** Calcinado 4C - Presença de grande número de vazios resultante da aglomeração dos grãos. Presença de fragmentos de maior tamanho com grande número de poros.



### 4.3 REATIVIDADE E ESTRUTURA DE POROS

Os rearranjos estruturais, observados nos calcários em função das condições de calcinação, reforçam a importância do estudo dessas modificações, avaliadas através de suas propriedades físicas, no comportamento dos calcinados frente ao  $\text{SO}_2$ .

A influência dessas modificações estruturais, nas trajetórias de reação de sulfatação e nos percentuais de conversão a sulfato de cálcio, será analisada para cada amostra nos dois ambientes de calcinação estudados, e entre os calcinados de amostras diferentes num mesmo ambiente de calcinação, nos itens que se seguem.

Nos anexos IVa, IVb, IVc e IVd, estão os valores de ganho de massa, lidos nas curvas TG, os valores calculados para a massa de CaO convertida e dos percentuais de conversão, referentes à etapa de sulfatação. Salienta-se que as diferenças entre os percentuais de conversão mostraram-se significativas, com base no tratamento estatístico realizado (anexo VI).

Para essa análise serão utilizadas as tabelas 5 e 6. Como mencionado anteriormente, a tabela 6 apresenta as alterações nas contribuições percentuais e em volume ao volume total de poros dos calcinados, em relação aos seus precursores, devido às condições de calcinação bem como os percentuais de conversão a sulfato de cálcio para os tempos de reação de 300 e 600 segundos. As faixas de raios de poros, que constam na tabela, foram selecionadas de acordo com (Gullett e Bruce, 1987; Mahuli et al, 1997), segundo os quais, a existência de uma fração maior de poros na faixa de 50-200Å de raio e uma fração menor de poros abaixo de 50Å, representa uma DTP (distribuição de tamanhos de poros) ótima para o sorvente. Neste estudo houve uma adaptação dos valores de raios de poros medidos experimentalmente, com as faixas indicadas pela literatura, ressaltando-se que a faixa de poros de 8 - 45Å, usada na tabela, abrange oito raios de poros diferentes.

#### 4.3.1 Amostra 1- Dolomito Calcítico

Nas figuras 18a e 18b têm-se as DTP do calcário 1 e de seus calcinados 1N e 1C.

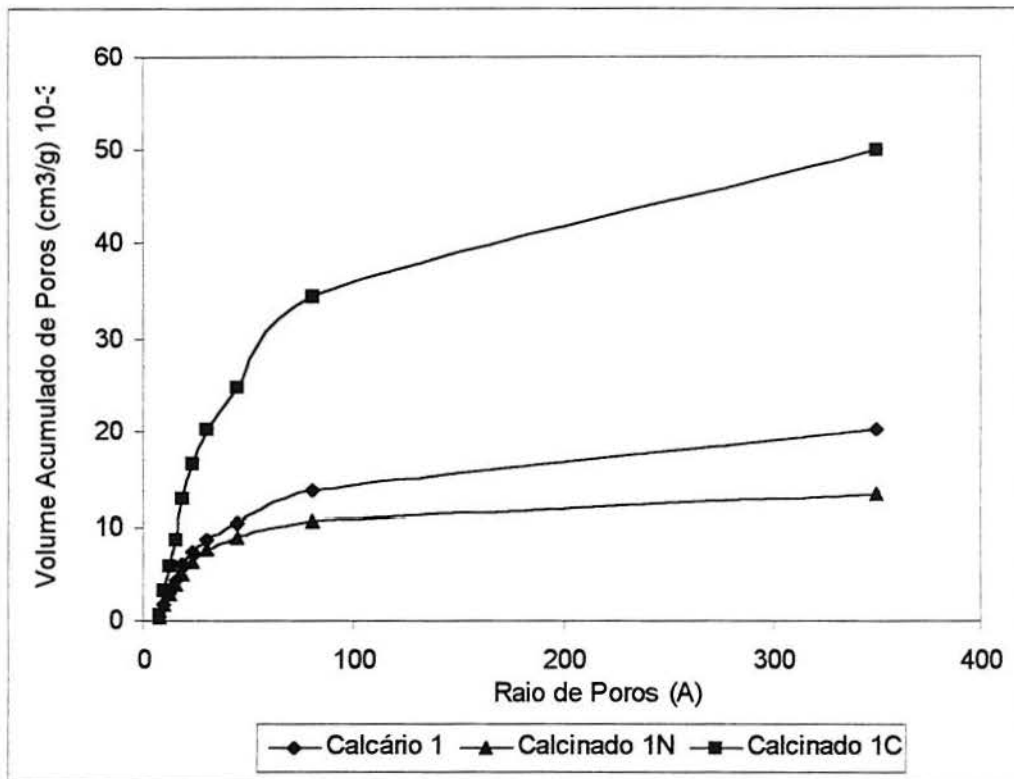


Fig. 18a: Distribuição de Tamanhos de Poros - Amostra 1

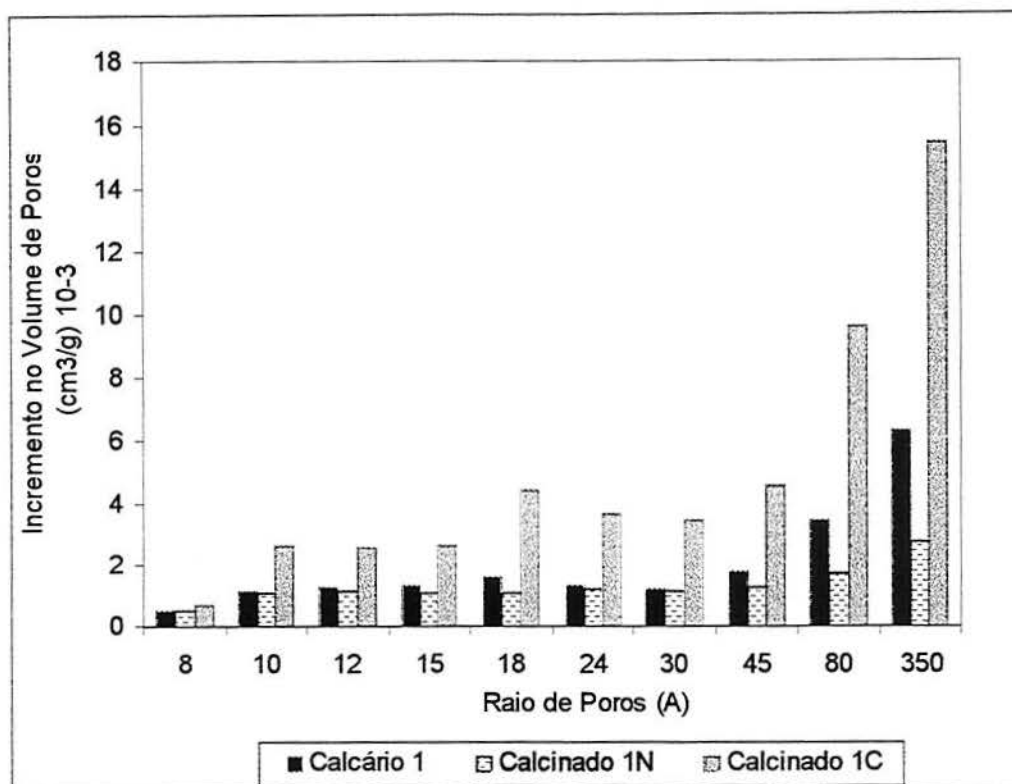


Fig. 18b: Distribuição de Tamanhos de Poros - Amostra 1

A calcinação em nitrogênio provocou uma redução, tanto na área superficial quanto no volume acumulado e raio médio de poros, em relação aos valores dessas propriedades do calcário original (tab.5). Verifica-se, através da DTP do calcinado 1N (fig.18b), que também há uma redução no incremento ao volume acumulado de poros, principalmente para os poros de 80 e 350Å de raio.

Por outro lado, a calcinação em mistura contendo  $\text{CO}_2$  provocou um aumento de área superficial BET, volume acumulado e raio médio de poros, em relação ao calcário original (tab.5), em relação ao calcário 1, verificando-se um acréscimo no volume de poros do calcinado 1C, em toda a extensão de raios de poros analisados, sendo mais acentuada para os poros de 80 e 350Å de raio (fig.18b).

O calcinado 1N apresenta uma DTP (fig.18b) com incrementos constantes ao volume acumulado, ao longo de toda a distribuição. Verifica-se que os incrementos ao volume acumulado, referentes ao calcinado 1C, são superiores aos do 1N para todos os raios de poros analisados, com incrementos máximos para os poros de 80 e

350Å (os valores experimentais da análise estrutural e os calculados estão no anexo Va).

As trajetórias de reação dos dois calcinados são apresentadas na figura 19.

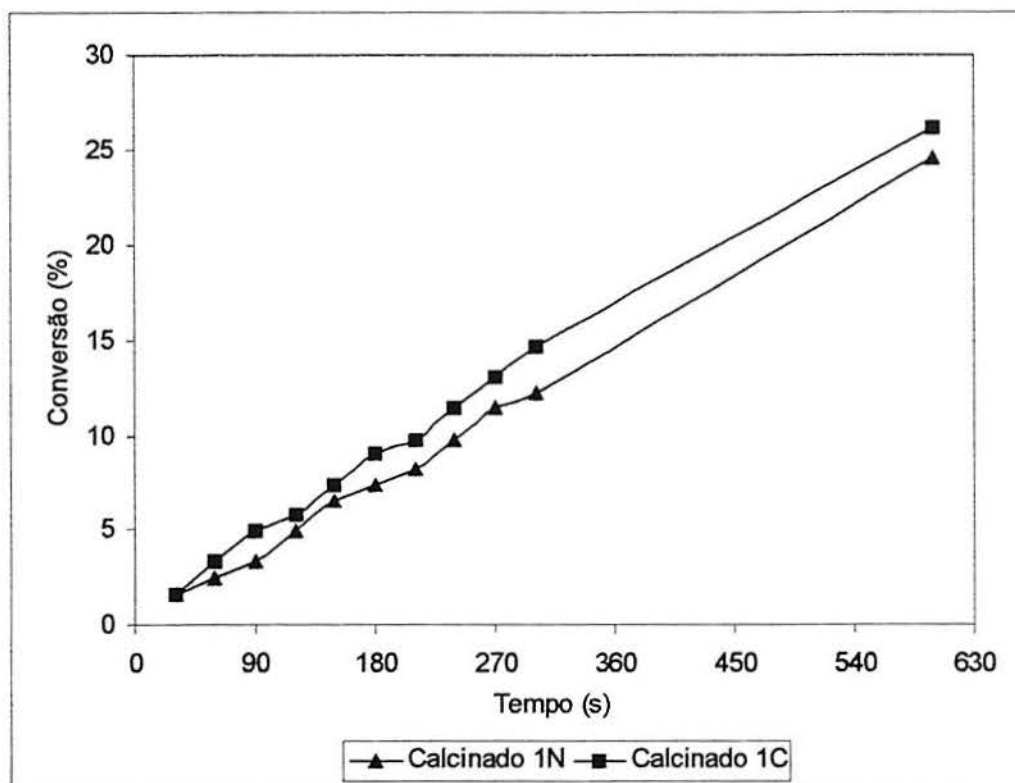


Fig.19: Trajetórias de Reação dos Calcinados 1N e 1C

Os percentuais de conversão do calcinado 1C (anexo IVa), são superiores (significativos de acordo com análise estatística - anexo VI) aos do 1N, dos 60 aos 600s de reação (fig.19). Este comportamento indica que o maior volume de poros menores que 80Å (tab.6) presentes no 1N, não corresponde a uma estrutura que lhe confira uma capacidade inicial de reação superior a do 1C, também sugerindo uma dificuldade de acesso aos poros maiores devido a sua localização e forma de conexão na estrutura. Para Sotirchos e Zarkanitis (1989), esta possibilidade existe quando poros pequenos, alimentadores de aglomerados de poros maiores, se fecham com o produto sólido, ocorrendo a formação de um espaço de poros inacessível.

Ao longo de toda a curva de conversão, o 1C mostra-se mais reativo, evidenciando que além da contribuição dos poros maiores (tab.6), que melhoram sua



capacidade de reação, há provavelmente a interferência da forma de conexão entre os poros e como estes estão organizados na estrutura, exercendo influência no comportamento do dessulfurante. Segundo Zarkanitis e Sotirchos (1989), a reatividade da cal baseia-se na forma da DTP e na interconexão dos poros. Observa-se que a DTP e a estrutura presentes no calcinado 1C são mais adequadas para a sulfatação. Comparativamente, o calcinado 1C apresenta maioria do volume de poros acima de  $50\text{\AA}$ , constituindo-se segundo (Gullett e Bruce, 1987; Mahuli et al, 1997), num material com DTP ótima, ou seja, mais reativo.

Em relação ao 1N, o calcinado 1C apresenta menor raio de grão do CaO (tab.5), o que lhe confere maior área superficial, sendo portanto o mais reativo.

#### 4.3.2 Amostra 2 - Dolomito

Em ambas as atmosferas de calcinação, houve redução na área superficial BET para os calcinados em relação ao calcário original (tab.5). O volume acumulado e o raio médio de poros do calcinado 2N, também foram reduzidos, enquanto que os valores dessas propriedades para o calcinado 2C, aumentaram em relação as do calcário original (tab.5).

As DTP do calcário 2 e dos calcinados 2N e 2C estão nas figuras 20a e 20b.

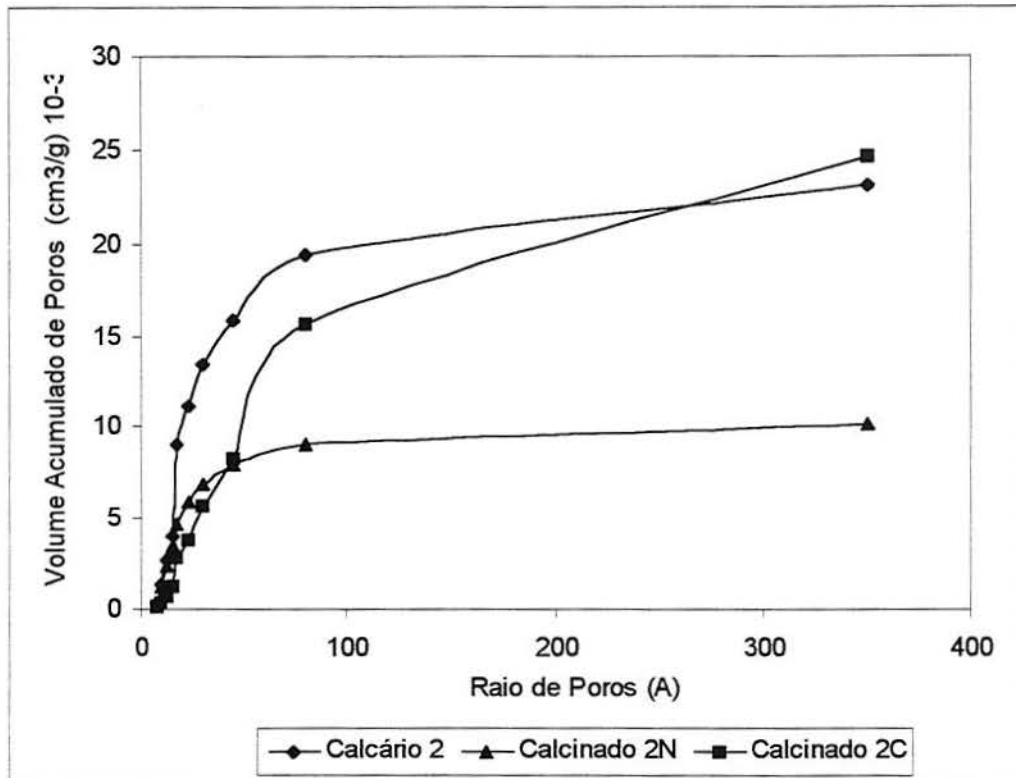


Fig.20a: Distribuição de Tamanhos de Poros - Amostra 2

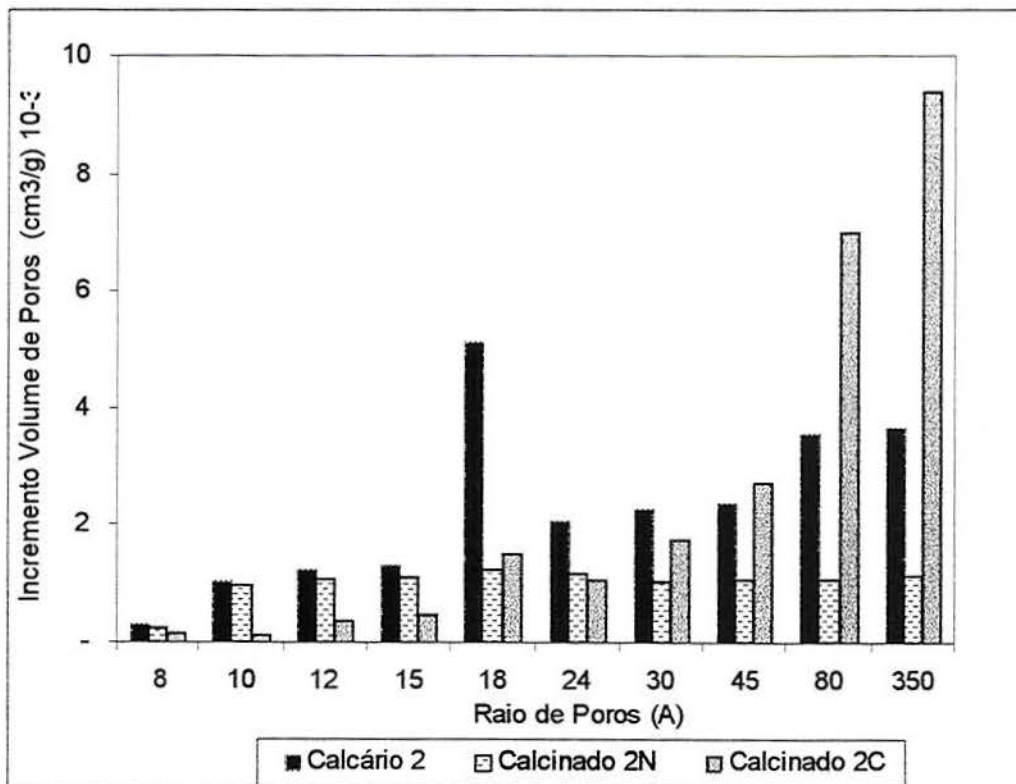


Fig.20b: Distribuição de Tamanhos de Poros - Amostra 2

Com o auxílio das figuras 20a e 20b, observa-se que no calcinado 2N há reduções, mais acentuadas, no volume dos poros de 18, 80 e 350Å, em relação ao calcário 2, originando uma DTP constante. Para o calcinado 2C, o crescimento no volume acumulado se deve, principalmente, a um grande aumento no volume de poros de raios de 80 e 350Å, em relação aos do calcário original, verificando-se em paralelo, redução no volume dos poros abaixo de 30Å (tab.6 e anexo Vb), sendo um comportamento tipicamente relacionado à sinterização.

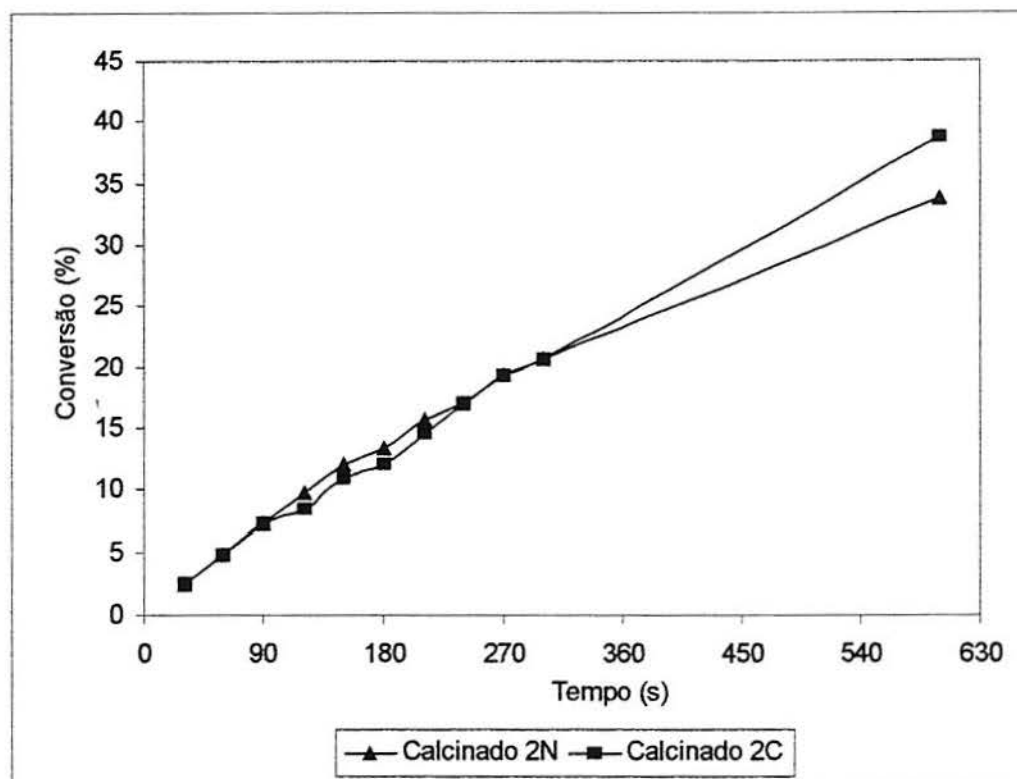


Fig.21: Trajetórias de Reação dos Calcinados 2N e 2C

As trajetórias de reação dos calcinados 2N e 2C (fig.21), relacionam-se nitidamente as suas DTP. Os dois calcinados apresentam os mesmos percentuais de conversão até 90s de reação (anexo IVb) onde, provavelmente, o mesmo volume de poros é consumido. Dos 120 aos 210s, o calcinado 2N mostra-se mais reativo devido ainda à utilização do grande volume de poros menores presentes nesse material em relação ao calcinado 2C (tab.6). Por outro lado, o maior volume de poros maiores que 50Å do calcinado 2C, contribui para igualar os percentuais de conversão a partir de

240s e atingir um maior percentual aos 600s de reação. Também para estes calcinados, estas constatações são concordantes com Christman e Edgar, 1983; Zarkanitis e Sotirchos, 1989, os quais afirmam que poros de diferentes tamanhos, se fecham em diferentes níveis de conversão, ou seja, poros menores se fecham mais rapidamente. Fica realçado, pelo exposto acima que a localização e conexão dos poros é um fator limitante da reatividade, pois o grande percentual de poros menores, presentes no 2N é utilizado durante a reação em função dos percentuais de conversão alcançados.

Diante do exposto acima, nota-se que o comportamento do calcinado 2C, é coerente com a afirmação (Gullett e Bruce, 1987; Mahuli et al, 1997) de que materiais com maioria do volume de poros acima de  $50\text{\AA}$ , apresentam um DTP ótima, ou seja, são mais reativos. Salienta-se que esse fato foi válido para um tempo de reação maior.

Entre estes calcinados, o 2C apresenta menor raio de grão do CaO (tab.5), resultando em maior área superficial e maior reatividade.

#### 4.3.3 Amostra 3 - Dolomito Calcítico

Com o processo de calcinação verifica-se um aumento na área superficial BET e volume acumulado de poros dos dois calcinados em relação ao calcário 3 (tab.5). Por outro lado, enquanto há aumento no raio médio dos poros do calcinado 3N, verifica-se redução do mesmo para o calcinado 3C em relação ao calcário original (tab.5).

As DTP das figuras 22a e 22b indicam um crescimento nos volumes de poros dos dois calcinados, ao longo de toda a distribuição, em relação ao calcário precursor. Para o calcinado 3N verifica-se um aumento, no volume de poros de 80 e  $350\text{\AA}$  de raio, mais acentuado do que para o calcinado 3C. O volume de poros do calcinado 3C é superior ao do 3N, para os poros de até  $45\text{\AA}$  de raio (tab.6 e anexo Vc).



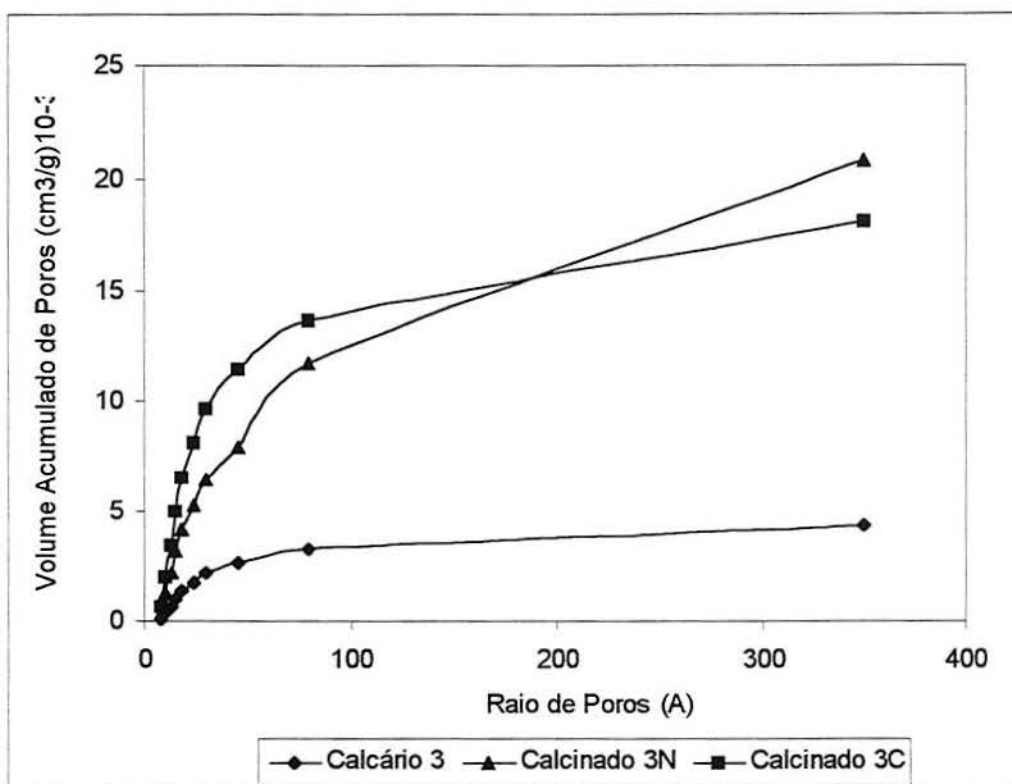


Fig.22a: Distribuição de Tamanhos de Poros - Amostra 3

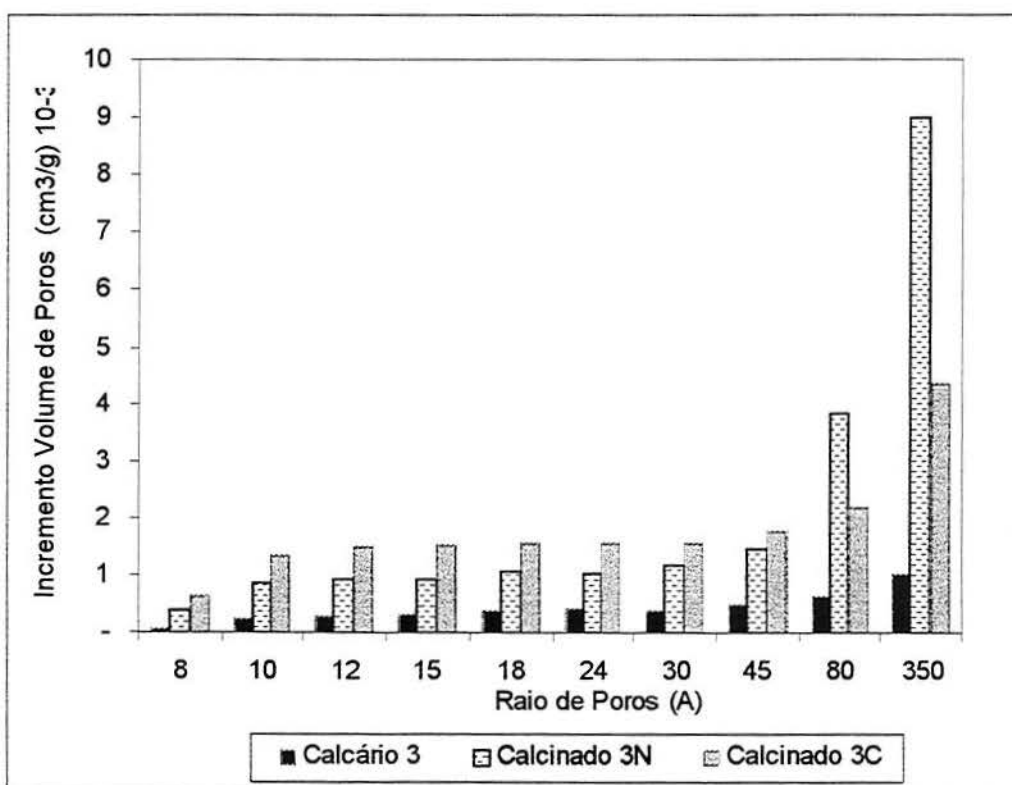


Fig.22b: Distribuição de Tamanhos de Poros - Amostra 3

As características opostas das DTP dos calcinados 3N e 3C (tab.6), demonstram influência nas trajetórias de reação desses materiais (fig.23). Esses calcinados atingem os mesmos percentuais de conversão até 120s de reação, devido, provavelmente, à utilização de um mesmo volume de poros. Para tempos de reação maiores, o calcinado 3C é mais reativo, mas com percentuais de conversão próximos (anexo IVc) aos do 3N (significativos de acordo com análise estatística - anexo VI).

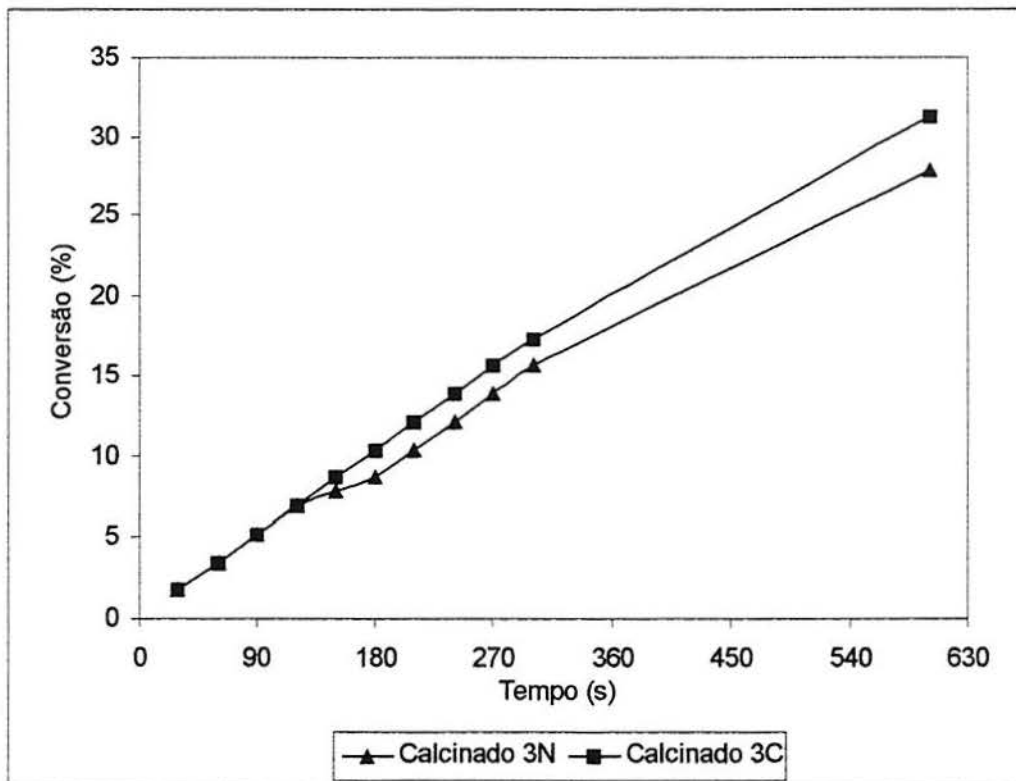


Fig.23: Trajetórias de Reação dos Calcinados 3N e 3C

O maior volume de poros de até 45Å do calcinado 3C (tab.6), permitiu a este calcinado atingir conversões superiores às do 3N, já que verifica-se (fig.23) que este material reage mais rapidamente, com comportamento concordante com a afirmação de Christman e Edgar (1983) e Zarkanitis e Sotirchos (1989) de que poros menores se fecham mais rapidamente aumentando a taxa inicial de reação. Por outro lado, o maior volume de poros de 80 e 350Å do calcinado 3N, permitiu a este material atingir percentuais de conversão próximos aos do 3C, ao longo do tempo de reação. Apesar de o calcinado 3N apresentar teoricamente a DTP considerada ideal por Gullett e

Bruce (1987) e Mahuli et al (1997), com maioria de poros acima de  $50\text{\AA}$ , constata-se, através do comportamento desse material, que a localização e a conexão dos poros na estrutura são determinantes da acessibilidade a esses vazios, sendo fatores limitantes da reatividade.

Entre estes calcinados, o mais reativo (calcinado 3C), também apresenta menor raio de grão do CaO (maior área superficial - tab.5).

#### 4.3.4 Amostra 4 - Calcário Dolomítico

Os calcinados 4N e 4C apresentam um crescimento nos valores de área superficial BET e volume acumulado de poros em relação ao calcário 4 (tab.5). Verifica-se um aumento no raio médio de poros do calcinado 4N e uma redução do mesmo para o calcinado 4C, se comparados ao calcário precursor (tab.5).

As DTP do calcário 4 e dos calcinados 4N e 4C estão nas figuras 24a e 24 b.

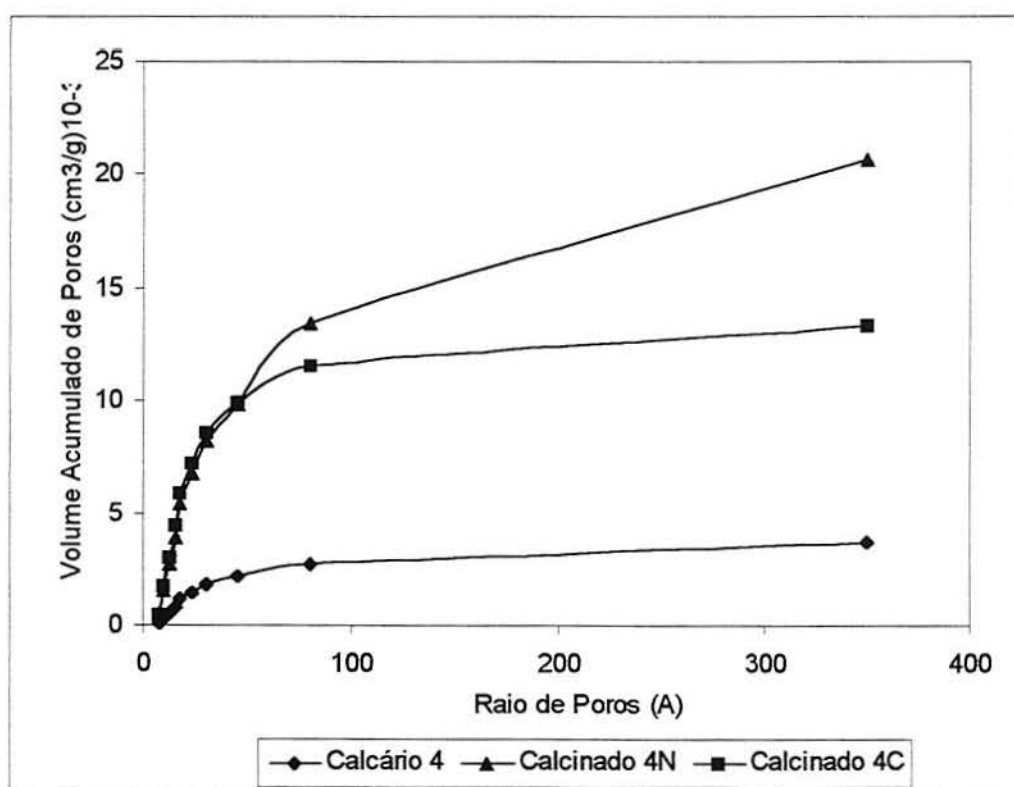


Fig.24a: Distribuição de Tamanhos de Poros - Amostra 4

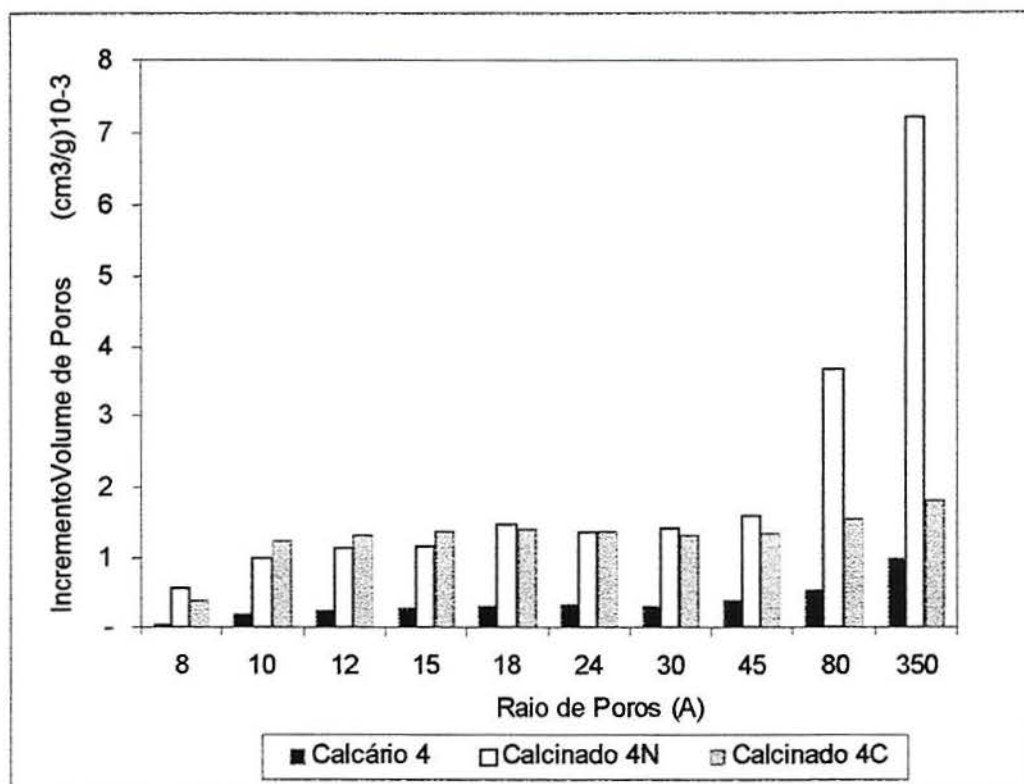


Fig.24b: Distribuição de Tamanhos de Poros - Amostra 4

Nas DTP, nota-se o crescimento no volume de poros dos calcinados, ao longo de toda a distribuição em relação ao calcário 4. Esse crescimento ocorre, com um máximo incremento ao volume, relativo aos poros de 350Å de raio, para o calcinado 4N, enquanto que o calcinado 4C apresenta incrementos constantes para todos os raios de poros (anexo Vd).



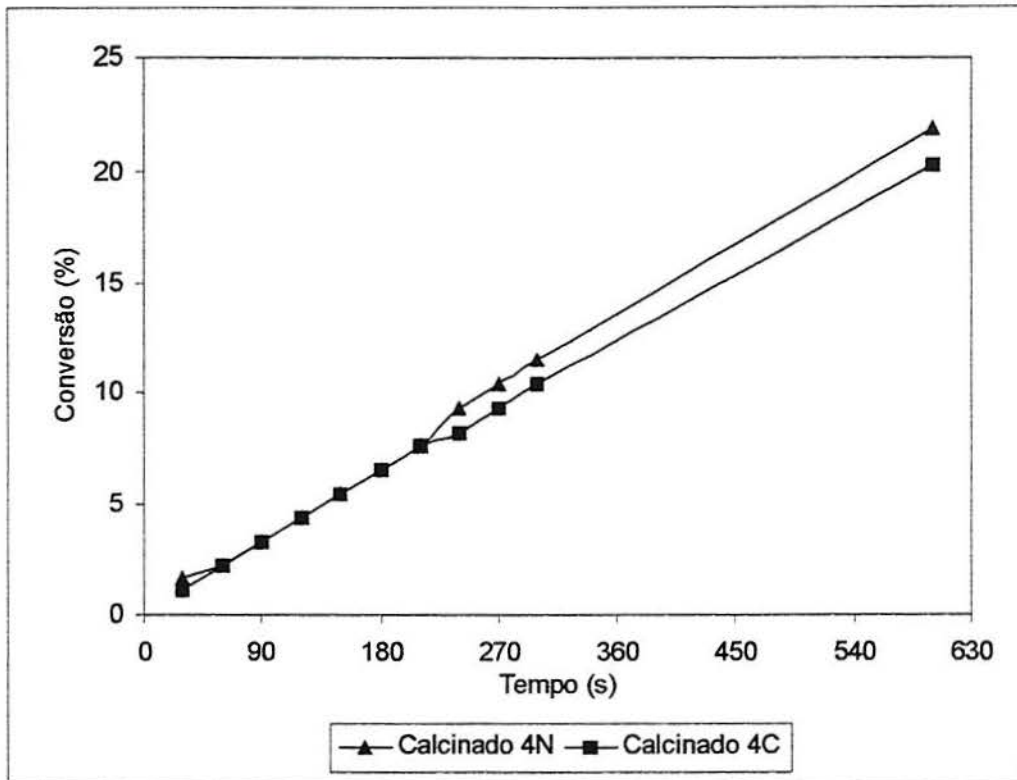


Fig.25: Trajetórias de Reação dos Calcinados 4N e 4C

Os dois calcinados apresentam (anexo IVd) os mesmos percentuais de conversão até 210s (fig.25), devido provavelmente, a uma mesma capacidade de utilização de seus poros de até  $45\text{\AA}$  de raio. Para tempos de reação maiores, o calcinado 4N obtém percentuais de conversão levemente superiores aos do 4C (significativos conforme análise estatística - anexo VI), estando este fato relacionado a possibilidade de utilização de seu maior volume de poros de 80 e  $350\text{\AA}$  de raio. Segundo Sotirchos e Zarkanitis (1989), poros maiores, próximos a superfícies externa, controlam a difusão no interior da partícula em níveis maiores de conversão. O calcinado 4N apresenta a DTP considerada teoricamente ideal, de acordo com Gullett e Bruce (1987) e Mahuli et al (1997), com maioria de poros acima de  $50\text{\AA}$ .

Observa-se que o volume de poros de até  $45\text{\AA}$  (tab.6) presentes no calcinado 4C, não possibilitou a este calcinado, apresentar uma conversão inicial maior que a do 4N, também sugerindo uma dificuldade de acesso aos poros maiores devido a sua localização e forma de conexão na estrutura. Para Sotirchos e Zarkanitis (1989), esta

possibilidade existe quando poros pequenos, alimentadores de aglomerados de poros maiores, se fecham com o produto sólido, ocorrendo a formação de um espaço de poros inacessível.

Também para estes calcinados, o material mais reativo, calcinado 4N, foi o de menor raio de grão do CaO (maior área superficial - tab.5)

Em função dos resultados apresentados e discutidos anteriormente, onde investigou-se de que forma as modificações estruturais, originadas pela ação do ambiente de calcinação, se refletem no comportamento dessulfurante de um determinado calcário, fica evidente que a consideração de uma DTP ótima (conforme sugerido por Gullett e Bruce, 1987 e Mahuli et al, 1997), não é suficiente para seleção de calcinados, por não ter sido válida para todos os casos estudados neste trabalho, em que os calcinados foram mais reativos (exceção para a amostra 3).

A DTP torna-se importante no que se refere ao conhecimento de como os poros se distribuem em volume na partícula, enquanto que a localização e conexão dos poros definem como estes se distribuem espacialmente na estrutura, permitindo que o acesso aos poros seja ou não facilitado para a reação em função da deposição de produto sólido. Portanto, o comportamento do dessulfurante é definido de maneira combinada entre sua DTP e a forma como os seus poros estão localizados e conectados na estrutura. Estudos anteriores (Borgwardt e Harvey, 1973; Wen e Ishida, 1973; Hartman e Coughlin, 1974 e 1976; Ulerich et al, 1977; Simons e Garman, 1986; Gullett e Bruce, 1987; Zarkanitis e Sotirchos, 1989) indicam que a DTP do calcinado exerce forte influência na reatividade global dos sólidos, mas para Sotirchos e Zarkanitis, (1992), a retenção do SO<sub>2</sub> pela cal baseia-se na forma da DTP e na interconecção dos poros do calcinado.

Além disso, tem-se como aspecto relacionado a todos os calcinados mais reativos, identificados através desta etapa do estudo, que esses são os que possuem menor raio de grão do CaO. Como de acordo com Borgwardt e Bruce (1986), o tamanho de grão é calculado pela relação  $r_g = 3/(S \cdot pCaO)$ , os calcinados de menor tamanho de grão, são os de maior área superficial. Tem-se então, uma relação direta

entre a área superficial e a reatividade, verificada para os calcinados de uma mesma amostra. Estas constatações têm sustentação nos trabalhos de Borgwardt e Harvey (1972); Bhatia e Perlmutter (1981); Cole et al. (1985) que afirmam ser a reatividade do sorvente, principalmente determinada pela sua área superficial. Também para Ulerich et al (1978), a distribuição do volume de poros e o tamanho de grão, são os fatores determinantes da reatividade.

A seguir será analisado o comportamento das quatro amostras estudadas, comparativamente em cada ambiente de calcinação, tomando-se como referência os dados das tabelas 1, 5 e 6 bem como, os gráficos de distribuição de tamanhos de poros e de conversão x tempo.

#### 4.3.5 Calcinados em Nitrogênio

Os percentuais de conversão (tab.6), atingidos pelos calcinados em nitrogênio, tanto aos 300s como aos 600s de reação, permitem estabelecer a seguinte ordem decrescente de reatividade: 2N, 3N, 1N e 4N.

Recorrendo-se à análise química (tab.1) como tentativa de justificar os percentuais de conversão obtidos, nota-se que a escala de reatividade relaciona-se com os teores de  $\text{SiO}_2$  presente nos calcários. Segundo Mulligan, Pomeroy e Bannard (1989), o magnésio e possivelmente outras impurezas como a sílica no calcário, contribuem para a geração de um calcinado com alta área superficial, ou seja, mais reativo. Neste trabalho, a influência da sílica não foi investigada por não ser objetivo do mesmo, ficando somente realçada a possível existência de uma correlação.

Analisando-se as propriedades físicas dos calcinados (tab.5) e o comportamento de suas distribuições de tamanhos de poros (fig.26a e 26b e tab.6) verifica-se a inexistência de correlações entre as características físicas dos quatro materiais e a ordem de reatividade estabelecida entre os mesmos.

As figuras 26a e 26b apresentam as DTP dos calcinados em nitrogênio.

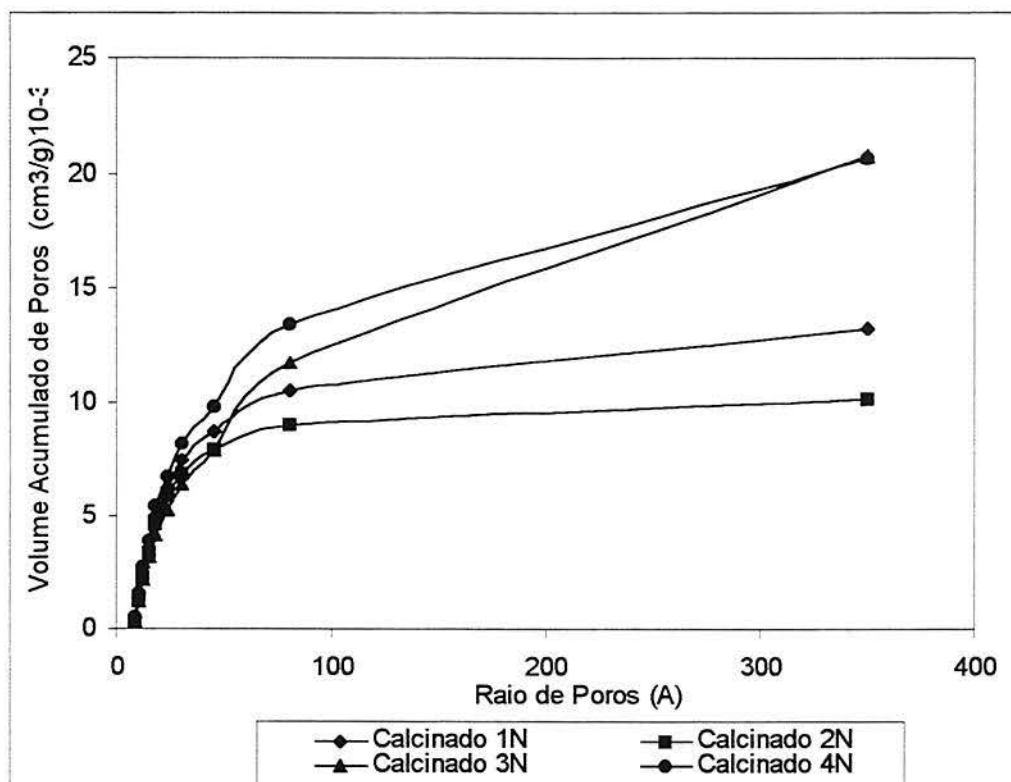


Fig. 26a: Distribuição de Tamanhos de Poros - Calcinados em Nitrogênio

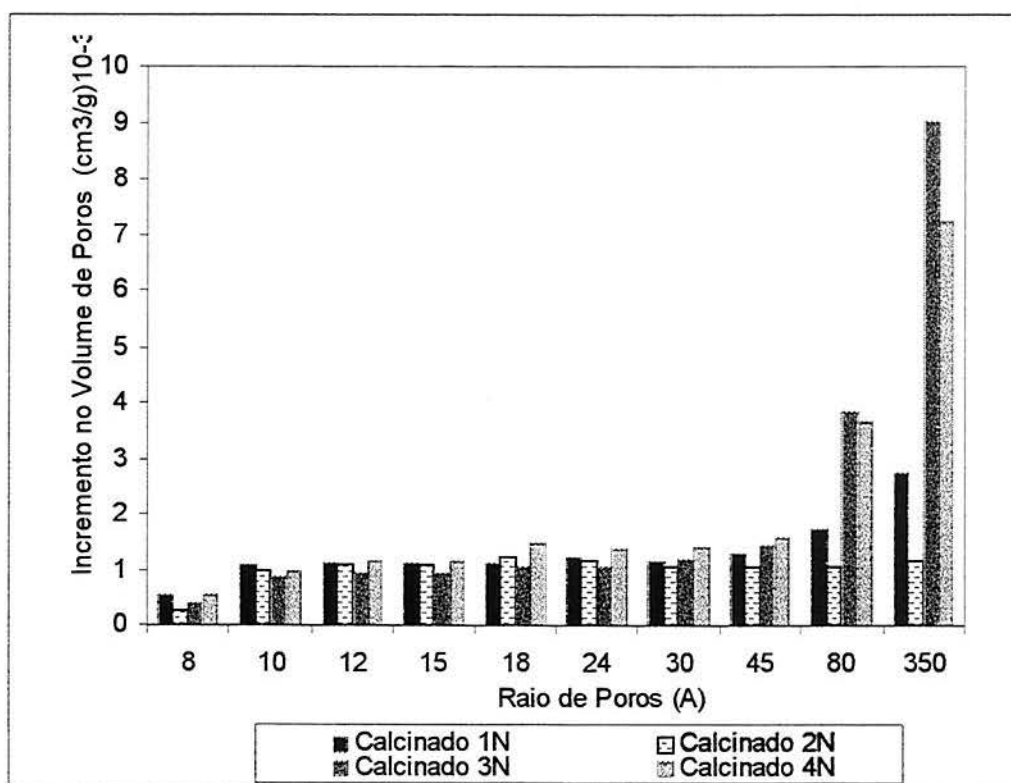


Fig. 26b: Distribuição de Tamanhos de Poros - Calcinados em Nitrogênio



Apesar da superioridade do volume acumulado de poros dos calcinados 3N e 4N, em relação aos do 1N e 2N (tab.5), a calcinação neste ambiente gasoso, gerou estruturas equivalentes, no que se refere às contribuições em volume, ao volume total, relativas aos poros de 8-45Å de raio (tab.6 e fig.26b). As diferenças desses quatro calcinados, verificam-se em relação aos volumes de poros correspondentes a 80 e 350Å, onde os calcinados 3N e 4N apresentam contribuições mais elevadas (tab.6 e fig.26b).

Comparando-se as DTP dos calcinados 1N e 2N, com relação as contribuições em volume, relativas as faixas de poros apresentadas na tabela 6, verifica-se que são praticamente idênticas, resultando em estruturas com maior percentual do volume de poros de 8 - 45Å. Entre os calcinados 3N e 4N, observa-se também uma semelhança no que se refere às contribuições em volume relativas às duas faixas de poros selecionadas, resultando em estruturas com maior percentual de contribuição ao volume acumulado de poros relativo aos poros de 80 e 350Å.

Observa-se através da ordem de reatividade apresentada acima, que esta não se relaciona ao comportamento teoricamente esperado, se levássemos em consideração a existência de uma DTP ótima (Gullett e Bruce, 1987; Mahuli et al, 1997 - maioria de poros acima de 50Å / calcinados 3N e 4N), não sendo válido, portanto, este critério para classificar estes calcinados.

Diante do exposto acima, bem como para uma melhor interpretação e correlação dos resultados, os calcinados em nitrogênio das quatro amostras estudadas, foram agrupados em função das semelhanças entre suas propriedades físicas (área superficial, volume acumulado de poros, raio médio de poros, raio de grão e densidade) e também, entre suas distribuições de tamanhos de poros como segue:

- Amostras 1N e 2N: -Propriedades físicas semelhantes (tab.5);  
-DTP com maior percentual do volume de poros de 8-45Å (tab.6).
- Amostras 3N e 4N: -Propriedades físicas semelhantes (tab.5);  
-DTP com maior percentual do volume de poros de 80 e 350Å (tab.6).

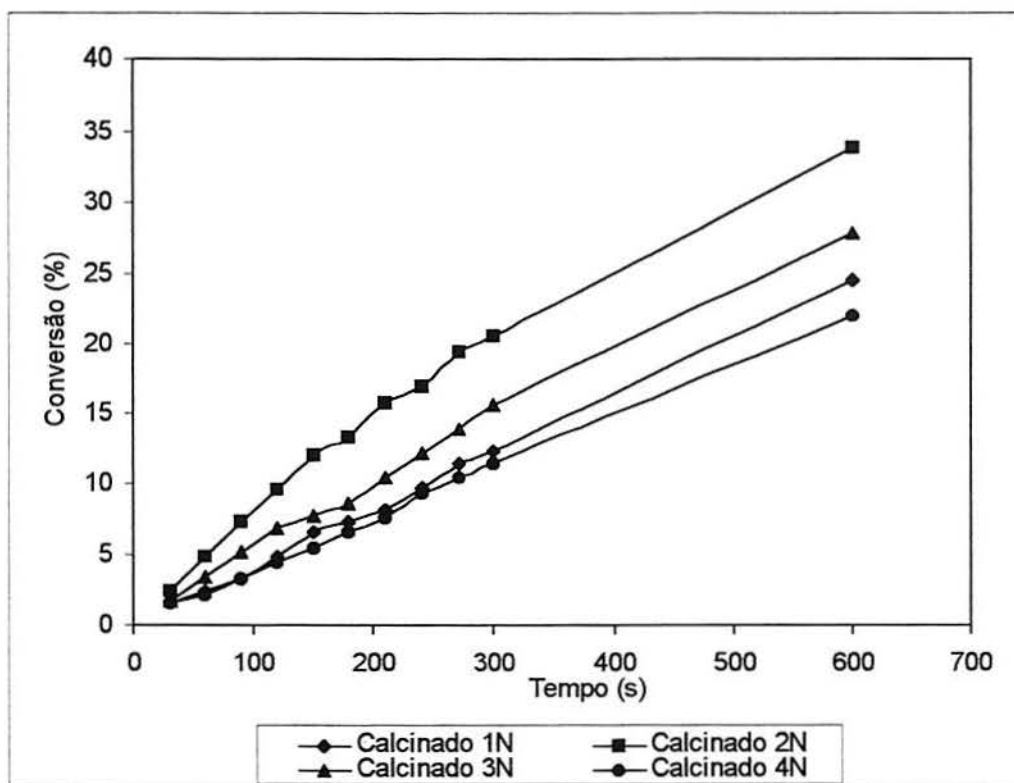


Fig.27: Trajetórias de Reação - Calcinados em Nitrogênio

Comparando-se as curvas de conversão dos dois grupos de calcinados (fig.27), nota-se que as trajetórias de reação, dos calcinados agrupados com as mesmas características físicas e de distribuição, são bastante distintas. Este comportamento verificado é concordante com afirmações de Sotirchos e Zarkanitis (1992), de que sólidos com a mesma DTP podem exibir reatividades bastante distintas. Supõem-se, portanto, pela análise da fig. 27, que as trajetórias e a capacidade de reação de sólidos com a mesma DTP são determinadas pela localização e conexão dos poros na estrutura.

Para Sotirchos e Zarkanitis (1992), as DTP nos informam sobre quanto os poros de determinado raio, contribuem para o volume total de vazios do material, mas não permitem avaliar como os poros se comunicam uns com os outros no interior da estrutura (interconexão), atribuindo a essa característica intrínseca de cada material as diferentes reatividades entre sólidos com a mesma DTP.

Relacionando-se os percentuais de conversão dos calcinados em nitrogênio (tab.6), com as propriedades físicas dos calcários precursores (tab.5) foi possível constatar que, tanto para os calcinados 1N e 2N, como para os calcinados 3N e 4N, as suas reatividade relacionam-se ao raio de grão das rochas precursoras (tab.5), ou seja para ambos os pares de calcinados, os precursores de menor raio de grão (maior área superficial) apresentam maior reatividade. Segundo Sotirchos e Zarkanitis (1992) com o diminuição do tamanho de grão do precursor aumenta a conexão entre os poros do calcinado, resultando em maior reatividade.

Tem-se então, que a reatividade de um material está vinculada diretamente ao tamanho de grão da rocha precursora, o qual determina o tipo de DTP gerada na calcinação e a forma de conexão dos poros nos calcinados.

#### 4.3.6 Calcinados em $N_2$ (85,2%) + $CO_2$ (14,8%)

A seguinte ordem decrescente de reatividade, pôde ser estabelecida para os calcinados em  $N_2$  (85,2%) +  $CO_2$  (14,8%), em função dos percentuais de conversão atingidos (tab.6), tanto aos 300s como aos 600s de reação: 2C, 3C, 1C e 4C.

Verifica-se pela análise química (tab.1) que a escala de reatividade dos calcinados relaciona-se aos teores de  $SiO_2$  presente nos calcários. De acordo com Mulligan, Pomeroy e Bannard (1989), o magnésio e possivelmente outras impurezas como a sílica no calcário, contribuem para a geração de um calcinado com alta área superficial, ou seja, mais reativo. Salienta-se que neste trabalho a influência da sílica não foi analisada por fugir aos objetivos do mesmo, ficando somente evidenciada a existência de uma possível correlação em função da constatação exposta anteriormente.

As propriedades físicas dos calcinados (tab.5), bem como o comportamento de suas distribuições de tamanhos de poros, observáveis nas fig.28a e 28b e na tab.6, demonstram a inexistência de correlações entre as características físicas dos quatro materiais e a ordem de reatividade estabelecida entre os mesmos.

A calcinação em  $N_2$  (85,2%) +  $CO_2$  (14,8%), permitiu aos calcinado 1C e 2C, apresentarem estruturas, com maior volume acumulado de poros que os calcinados 3C e 4C (fig.28a e tab.5).

As figuras 28a e 28b apresentam as DTP dos calcinados em  $N_2$  (85,2%) +  $CO_2$  (14,8%).

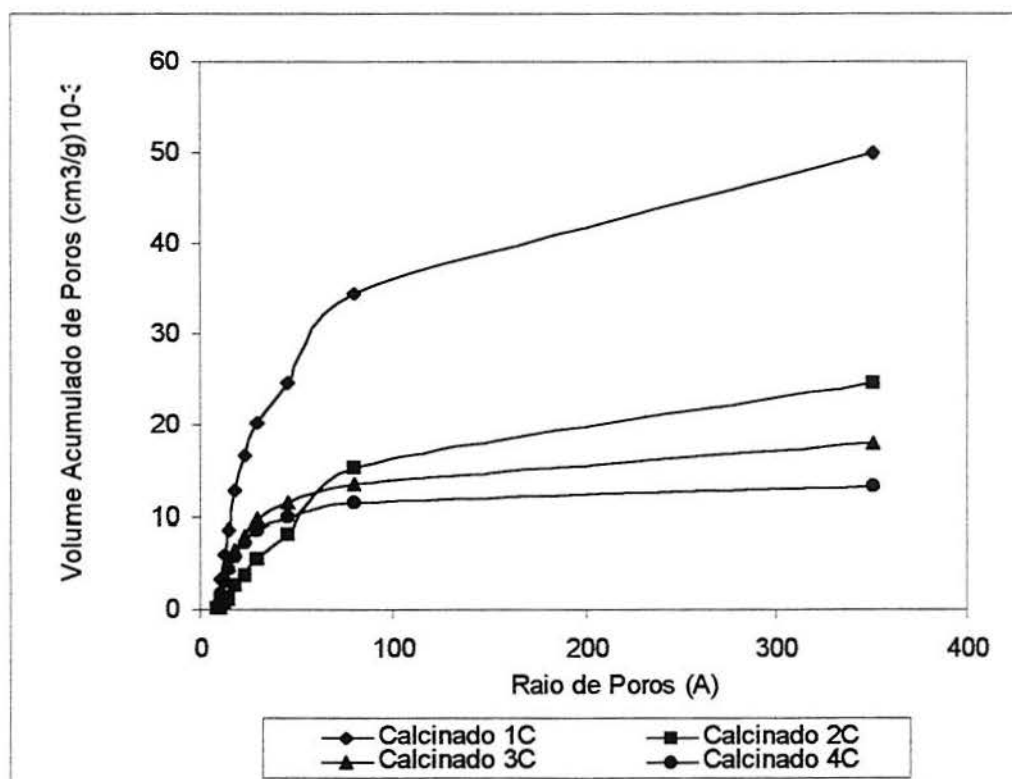


Fig.28a: Distribuição de Tamanhos de Poros -  
Calcinados em  $N_2$  (85,2%) +  $CO_2$  (14,8%)



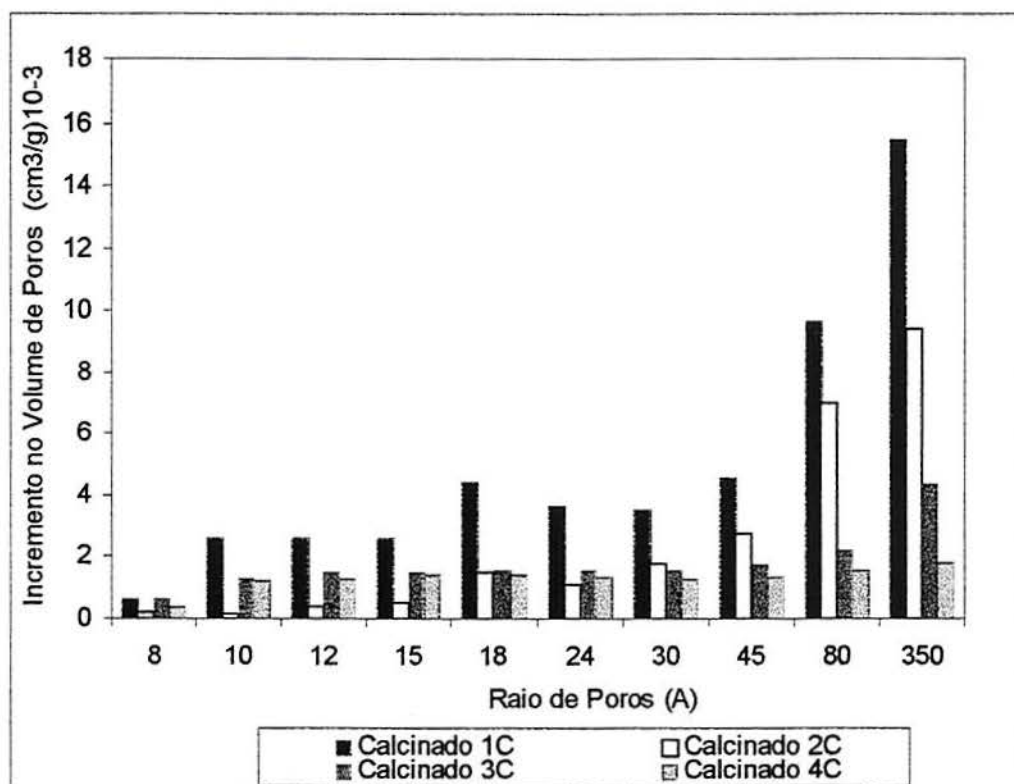


Fig.28b: Distribuição de Tamanhos de Poros -  
Calcinados em N<sub>2</sub> (85,2%) + CO<sub>2</sub> (14,8%)

Nota-se (fig.28b) para o calcinado 2C, que a contribuição ao volume de poros referente aos poros menores que 18Å praticamente inexistente (anexo Vb), enquanto que no calcinado 1C, esses poros apresentam a maior contribuição em volume entre os quatro calcinados (anexo Va).

Comparando-se as DTP dos calcinados 1C e 2C, com relação as contribuições ao volume acumulado de poros, relativas as faixas de poros apresentadas na tabela 6, nota-se que esses materiais se caracterizam por apresentarem contribuições semelhantes no que se refere a uma maior contribuição dos poros de 80 e 350Å. Entre os calcinados 3C e 4C, observa-se também uma semelhança no que se refere às contribuições ao volume acumulado de poros, resultando em estruturas com maior contribuição ao volume acumulado de poros relativo aos poros de 8 - 45Å.

O comportamento teoricamente esperado, se considerássemos a existência de uma DTP ótima (Gullett e Bruce, 1987; Mahuli et al, 1997 - maioria de poros acima

de 50Å / calcinados 1C e 2C), não se relaciona à ordem de reatividade apresentada acima, não sendo portanto, este critério válido para classificar estes calcinados.

Para possibilitar a interpretação e correlação dos resultados, os calcinados em mistura contendo dióxido de carbono, das quatro amostras estudadas, foram agrupados em função das semelhanças entre suas propriedades físicas (área superficial, volume acumulado de poros, raio médio de poros, raio de grão e densidade) e também, entre suas distribuições de tamanhos de poros, como segue:

Amostras 1C e 2C: -Propriedades físicas diferentes (tab.5);  
-DTP com maior percentual do volume de poros de 80 e 350Å (tab.6).

Amostras 3C e 4C: -Propriedades físicas diferentes (tab.5);  
-DTP com maior percentual do volume de poros de 8-45Å (tab.6).

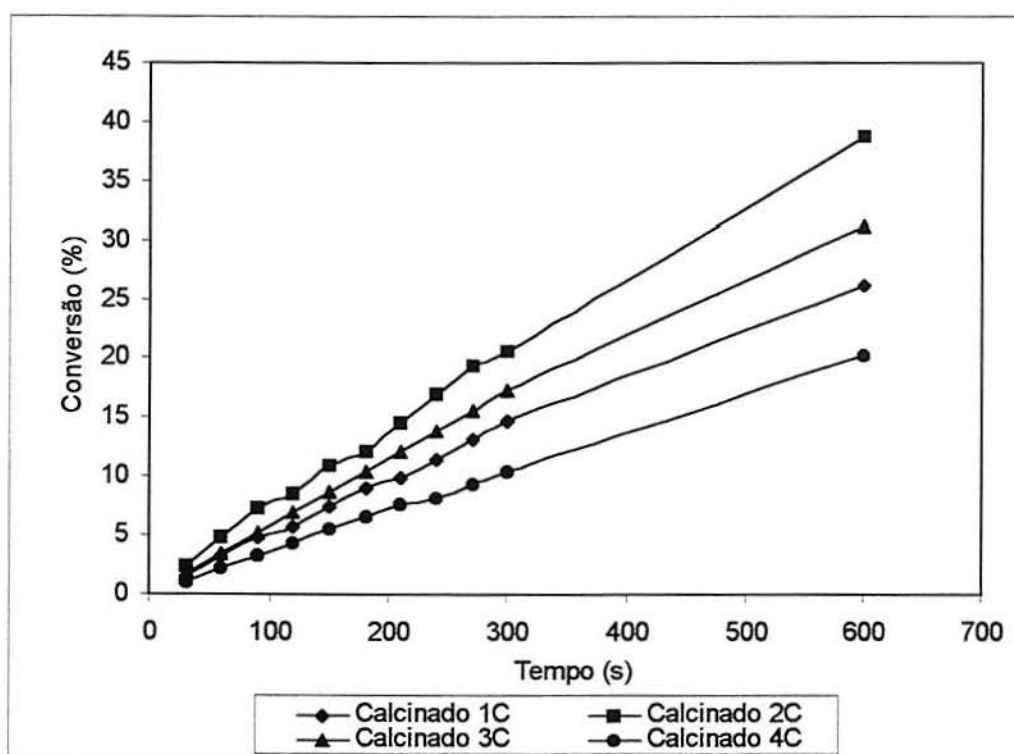


Fig.29: Trajetórias de Reação -  
Calcinados em N<sub>2</sub> (85,2%) + CO<sub>2</sub> (14,8%)

Nas curvas de conversão dos dois grupos de calcinados (fig.29), nota-se que as trajetórias de reação, dos calcinados agrupados com as mesmas características físicas e de distribuição, são bastante distintas. Isto significa que entre materiais diferentes, calcinados sob as mesmas condições, a semelhança entre suas DTP não é um critério suficiente para identificar uma mesma capacidade de reação ao longo do tempo. Este comportamento verificado é concordante com afirmações de Sotirchos e Zarkanitis (1992), de que sólidos com a mesma DTP podem exibir reatividades bastante distintas.

Pela análise da fig. 29 pode-se, portanto, supôr que as trajetórias e a capacidade de reação de sólidos com a mesma DTP são determinadas pela localização e conexão dos poros na estrutura. Para Sotirchos e Zarkanitis (1992), a forma como os poros se comunicam uns com os outros no interior da estrutura (interconexão), torna-se uma característica intrínseca de cada material responsável pelas diferentes reatividades entre sólidos com a mesma DTP.

Os percentuais de conversão dos calcinados 1C e 2C (tab.6), bem como dos calcinados 3C e 4C, apresentam relação com o raio de grão dos materiais precursores (tab.5), sendo que em ambos os casos, a maior reatividade é apresentada pelos calcinados de precursores com menor raio de grão (maior área superficial). De acordo com Sotirchos e Zarkanitis (1992), a diminuição do raio de grão do precursor aumenta a conexão entre os poros do calcinado resultando em maior reatividade.

Portanto, a reatividade de um material está vinculada diretamente ao tamanho de grão da rocha precursora, o qual determina o tipo de DTP gerada na calcinação e a forma de conexão dos poros nos calcinados.

## 5 CONCLUSÕES

A utilização de calcários com granulometria na faixa de 53-62 $\mu$ m permitiu que neste trabalho fossem obtidas as seguintes conclusões:

-A distribuição de tamanhos de poros dos calcinados é determinada em função da atmosfera de calcinação e do tamanho de grão (área superficial) do calcário original.

-A consideração de uma DTP ótima (maioria de poros acima de 50Å), não apresentou relação com a ordem de reatividade estabelecida pelos calcinados estudados neste trabalho, não sendo portanto, este critério válido para seleção de dessulfurantes.

-Para os calcinados de uma mesma amostra, tem-se uma relação direta entre tamanho de grão do CaO (área superficial) e reatividade, sendo as trajetórias de reação definidas de maneira combinada entre as suas distribuições de tamanhos de poros e a forma como os poros estão localizados e conectados na estrutura.

-Entre materiais diferentes, calcinados sob as mesmas condições e que apresentam as mesmas características físicas e de distribuição, as trajetórias de reação são bastante distintas, demonstrando que a semelhança entre suas DTP não é um critério suficiente para identificar uma mesma capacidade de reação ao longo do tempo. Isto salienta uma possível influência das características intrínsecas de cada material, relacionadas à localização e conexão dos poros na estrutura, em sua capacidade dessulfurante.

-Adotando-se o procedimento de agrupar calcinados com semelhanças entre suas DTP e propriedades físicas, torna-se possível selecionar o mais reativo através do raio de grão do calcário precursor (determinante da localização e da forma de conexão dos poros na estrutura), sendo que os calcinados de precursores de menor raio de grão serão os mais reativos.



## 6 SUGESTÕES

Após a realização deste estudo, apresentam-se as seguintes sugestões:

-Avaliação da conexão entre os poros dos calcinados em função do raio de grão da rocha original.

-Estudo sobre as alterações estruturais nos materiais sulfurados.

-Seleção de modelo matemático, em função da bibliografia disponível, para correlação dos dados experimentais.

-Realização de ensaios de dessulfuração em unidades termoelétricas.

-Investigação sobre a ação de impurezas, principalmente  $\text{SiO}_2$ , na formação de calcinados com estruturas mais adequadas para a sulfatação.

-Análise da superfície dos calcinados com mapeamento das impurezas e poros.

## ANEXO I

### 1 Teorias e Métodos para Avaliação da Estrutura de Poros

O sucesso de teorias cinéticas, direcionadas para as medidas de áreas superficiais, depende de sua capacidade de prever, exatamente, o número de moléculas de adsorbato necessárias para cobrir o sólido com uma única camada molecular. Igualmente importante é a área da seção transversal de cada molécula ou a área efetiva coberta por cada molécula adsorvida na superfície. Então, a área superficial é o produto entre o número de moléculas de uma monocamada completa e a área da seção transversal de uma molécula de adsorbato (Lowell e Shields, 1979).

Quando a pressão de um gás é variada e a temperatura mantida constante, o gráfico da quantidade de gás adsorvido versus a pressão é chamado de isoterma de adsorção. Por analogia com a Lei de Henry, para a solubilidade de gases em líquidos, a quantidade adsorvida por uma dada massa de adsorvente, é proporcional a pressão de equilíbrio (Mantell, 1945).

Teoricamente, as curvas de adsorção e de dessorção devem coincidir, mas na prática isto não acontece, resultando em um fenômeno chamado de histerese. Este fenômeno está associado à condensação capilar, sendo as teorias propostas classificadas por Cohan (1938) como: teoria da umidificação incompleta, teoria do reservatório ("ink-bottle") e teoria dos poros abertos.

Quando um líquido enche um capilar de pouco diâmetro ( $<1\text{mm}$ ) e molha as suas paredes, forma-se um menisco côncavo, sobre o qual a pressão de vapor é menor que a pressão de vapor sobre uma superfície plana. Na curva de adsorção, quando os capilares estão sendo preenchidos, supõem-se a formação de um menisco plano, enquanto que na curva de dessorção, no esvaziamento dos capilares, forma-se um menisco côncavo. Desta forma, a pressão de equilíbrio na dessorção é menor que a existente durante a adsorção, para um mesmo volume de gás adsorvido, explicando o fenômeno da histerese (Droguett, 1983).

A forma experimental das isotermas pode ser muito variada, mas Brunauer (1943), observou que todas elas estão agrupadas em cinco tipos característicos. Cada tipo de isoterma ocorre em determinadas condições, como segue (Lowell e Shields, 1979):

**Isoterma tipo I:** resulta quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Encontradas em pós microporosos, nos quais a superfície exposta é quase que exclusivamente de microporos, que são preenchidos com o adsorbato, com pouca ou nenhuma superfície externa para adsorção adicional.

**Isoterma tipo II:** são mais frequentemente encontradas quando a adsorção ocorre em pós não porosos ou em pós com o diâmetro de poros maior que microporos. O ponto de inflexão da isoterma, usualmente ocorre, quando está sendo completado o preenchimento da superfície com a primeira monocamada de adsorbato.

**Isoterma tipo III:** caracteriza-se por calores de adsorção menores que o calor de liquefação do adsorbato.

**Isoterma tipo IV:** ocorre em adsorventes porosos que possuam poros com raio na faixa de  $\sim 15-1000 \text{ \AA}$ . Para este tipo de isoterma, o ponto de inflexão também ocorre quando está sendo completado o preenchimento da primeira camada de adsorbato.

**Isoterma tipo V:** resulta de pequenos potenciais de interação adsorbato-adsorvente, como na isoterma tipo III. Entretanto, também está associada com poros na mesma faixa da isoterma tipo IV.

Para expressar analiticamente, a variação de volume de gás adsorvido em função da pressão e, interpretar os cinco tipos de isotermas, foram sugeridas equações empíricas e alguns modelos. As mais importantes são: Isoterma de Henry, Isoterma de Langmuir e Isoterma BET (Brunauer, Emmett, Teller).

**Isoterma de Henry:** É a conhecida relação empírica usada na dissolução de gases em líquidos aplicada à adsorção. É expressa por:

$$V_{ad} = K_h \cdot P$$

onde:  $V_{ad}$  é o volume de gás adsorvido em  $\text{cm}^3$ ,  $P$  é a pressão de equilíbrio de adsorção e  $K_h$  uma constante de proporcionalidade.

**Isoterma de Langmuir, tipo I:** Formulada em 1918, foi o primeiro modelo importante para interpretar o processo de adsorção. É aplicada para a adsorção de uma única camada de adsorbato.

**Isoterma BET:** Seu nome deriva das iniciais de seus autores, Brunauer, Emmett e Teller. Eles estenderam a teoria cinética de Langmuir para a adsorção em multicamadas.

Os postulados básicos desse modelo são (Droguett, 1983):

-A adsorção do gás na superfície do sólido ocorre em multicamadas. Existem, simultaneamente, camadas com uma ou duas ou três, etc., moléculas adsorvidas.

-A superfície coberta com uma, duas ou três, etc., camadas é constante e as áreas desses aglomerados é invariável. Por exemplo, se uma partícula da camada bimolecular  $A_2$  evapora, deve condensar-se uma partícula sobre a monocamada  $A_1$ .

-No equilíbrio, a velocidade de condensação no aglomerado de  $i$  camadas é igual a velocidade de evaporação.

-O calor liberado na adsorção da primeira camada de moléculas corresponde ao calor de adsorção e os calores liberados na adsorção da segunda camada sobre a primeira, da terceira sobre a segunda, etc., são iguais entre si e ao calor de condensação do vapor.

-A superfície do sólido é energeticamente homogênea e as interações laterais são desprezíveis.

Usando as constantes adequadas, a isoterma BET representa as quatro últimas isotermas de Brunauer. Como o postulado das multicamadas considera essencialmente adsorção física, a isoterma BET se ajusta melhor a esse tipo de adsorção, sendo inadequada para fenômenos de quimissorção.

As áreas superficiais deduzidas da isoterma BET, principalmente para os tipos II e IV, apresentam boa concordância com valores reais (Droguett, 1983). Este método é o mais amplamente usado para a determinação de áreas superficiais de sólidos envolvendo o uso da equação BET:



$$\frac{1}{W((P_o/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C+1}{W_m C} (P/P_o) \quad (1)$$

onde  $W$  é a massa de gás adsorvido a uma pressão relativa  $P/P_o$  e  $W_m$  a massa de adsorbato que forma uma monocamada de superfície coberta. O termo  $C$ , é a constante BET e relaciona-se à energia de adsorção na primeira camada adsorvida e, conseqüentemente, seu valor é um indicativo da magnitude das interações adsorvente/adsorbato.

### 1.1 Método BET "multipoint":

(Texto baseado em Lowell e Shields, 1979 e Manual NOVA 1000-Quantachrome)

A equação BET (1) requer uma relação linear  $1/[W(P_o/P)-1]$  vs  $P/P_o$ , a qual para a maioria dos sólidos, está restrita a uma região limitada da isoterma de adsorção, geralmente para  $P/P_o$  na faixa de 0,05 a 0,35. Este método requer um mínimo de três pontos na faixa apropriada de pressões relativas. A massa da monocamada de adsorbato  $W_m$ , pode ser obtida da inclinação "s" e da extrapolação "i" do gráfico BET. Da equação (1) tem-se:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (3)$$

Desta forma, a massa de uma monocamada  $W_m$  é obtida pela combinação das equações (2) e (3).

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (4)$$

Para o cálculo da área superficial BET, é necessário o conhecimento da área da seção transversal ( $A_{cs}$ ) da molécula de adsorbato. O nitrogênio é o gás mais amplamente usado nas determinações de área superficial, já que exibe valores intermediários para a constante C (50-250), na maioria das superfícies sólidas.

A área superficial total ( $S_t$ ) da amostra é expressa por:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (5)$$

onde N é o número de Avogadro e M a massa molecular do adsorbato.

A área superficial específica do sólido é calculada pela razão entre a área superficial total e a massa da amostra w, de acordo com a equação:

$$S = S_t/W \quad (6)$$

### 1.2 Método BET "single point":

(Texto baseado em Lowell e Shields, 1979 e Manual NOVA 1000)

Para determinações de rotina de área superficial, pode ser usado este método simplificado, considerando somente um único ponto da isoterma de adsorção na região linear do gráfico BET. Usando-se nitrogênio como adsorbato, têm-se valores de C suficientemente grandes para garantir que a extrapolação da equação BET seja zero. Assim a equação BET (1) torna-se:

$$W_m = W(1 - P/P_0) \quad (7)$$

Considerando a quantidade de nitrogênio adsorvida, a uma pressão relativa, preferencialmente próxima a 0,3, a capacidade da monocamada  $W_m$  pode ser calculada usando-se a equação (7) e a equação dos gases ideais:

$$W_m = \frac{PVM}{RT}(1 - P/P_0) \quad (8)$$

A área superficial total pode ser obtida pela combinação com a equação (5):

$$S_t = \frac{PVNA_{cs}(1 - P/P_o)}{RT} \quad (9)$$

O erro relativo, introduzido pelo método "single point" versus o "multipoint", é função da constante C e da pressão relativa usada. A magnitude do erro pode ser determinada pela comparação das massas da monocamada obtidas pelos dois métodos. Para um determinado valor de C, o erro relativo diminui com o aumento da pressão relativa.

## 2 Volume Total de Poros e Raio Médio de Poros

(Texto baseado em Lowell e Shields, 1979 e Manual NOVA 1000)

O volume total de poros é determinado pela quantidade de vapor adsorvida a uma pressão relativa próxima da unidade, pela consideração de que todos os poros estejam preenchidos com o líquido adsorvido. O volume de nitrogênio adsorvido ( $V_{ads}$ ) pode ser transformado em volume de nitrogênio líquido ( $V_{liq}$ ) contido nos poros pela equação:

$$V_{liq} = \frac{PV_{ads} V_m}{RT} \quad (10)$$

onde P e T são a pressão e temperatura ambiente, respectivamente, e  $V_m$  o volume molar do líquido adsorvido ( $34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para o nitrogênio).

Considerando a geometria dos poros como cilíndrica, o raio médio dos poros  $r_p$  pode ser calculado por:

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S} \quad (11)$$

onde  $V_{liq}$  (equivalente ao volume de poros) é calculado da equação (10) e S é a área superficial BET. Para outras geometrias de poros, é necessário o conhecimento da forma da histerese na isoterma de adsorção/dessorção.

### 3 Distribuição de Tamanhos de Poros (DTP)

(Texto baseado em Lowell e Shields, 1979 e Manual NOVA 1000)

A distribuição do volume de poros em função do tamanho de poros é chamada de distribuição de tamanhos de poros (DTP).

As distribuições de tamanhos de poros são medidas usando a isoterma de dessorção pois, para um mesmo volume de gás, exibe menor pressão relativa do que na adsorção, resultando em uma menor energia livre e, portanto, sendo mais estável termodinamicamente. Exceção é feita para os sólidos com poros que exibem histerese tipo E (poros "bottle-neck"), para os quais é recomendado o uso da isoterma de adsorção.

Usando-se nitrogênio como adsorbato e considerando-se a geometria dos poros cilíndrica, o cálculo do raio dos poros é feito usando-se a equação de Kelvin na forma:

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_o)} \quad (12)$$

onde:

$\gamma$  = tensão superficial do nitrogênio no ponto de ebulição (8,85 ergs/cm<sup>2</sup> a 77K)

$V_m$  = volume molar do nitrogênio líquido (34,7 cm<sup>3</sup>/mol)

$R$  = constante dos gases (8,31x10<sup>7</sup> ergs/deg/mol)

$T$  = ponto de ebulição do nitrogênio (77K)

$P/P_o$  = pressão relativa de nitrogênio

$r_k$  = raio Kelvin do poro

resultando:

$$r_k = 4,15 / \log(P/P_o) \quad (13)$$

O raio Kelvin, raio crítico ou capilar interno, é o raio do poro onde ocorre a condensação a uma pressão relativa  $P/P_o$ . O raio Kelvin não é o raio real do poro, já que pode ter ocorrido alguma adsorção nas paredes do poro antes da condensação. Por outro lado, durante a dessorção, um filme adsorvido permanece nas paredes quando a evaporação ocorre. Então, o raio real do poro é:

$$r_p = r_k + t \quad (14)$$



onde  $t$  é a espessura do filme adsorvido. A espessura estatística  $t$  é  $3,54(V_{ads}/V_m)$ , onde  $3,54$  é a espessura de uma camada molecular de nitrogênio e  $V_{ads}/V_m$  é a razão entre o volume de nitrogênio a uma dada pressão relativa e o volume adsorvido quando é completada a formação de uma monocamada.

Um dos métodos propostos para determinação da distribuição de tamanhos de poros, é o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), que será discutido a seguir.

Considerando uma pressão relativa inicial  $(P/P_o)_1$ , próxima a um, tem-se todos os poros preenchidos com líquido. Os poros maiores, de raio  $r_{p1}$ , apresentam uma camada de moléculas de nitrogênio de espessura  $t_1$ , fisicamente adsorvida. No centro dessa espessura  $t$ , está um capilar interno com raio  $r_k$ , no qual a evaporação inicia quando a pressão relativa  $P/P_o$  é diminuída. A relação entre o volume de poros  $V_{p1}$  e o volume do capilar interno  $V_k$  é dada por:

$$V_{p1} = \frac{V_{k1} r_{p1}^2}{r_{k1}^2} \quad (15)$$

Quando a pressão relativa é diminuída de  $(P/P_o)_1$  para  $(P/P_o)_2$ , um volume  $V_1$  será desorvido da superfície. Esse volume  $V_1$  representa não somente o esvaziamento do condensado dos poros maiores, mas também a redução da espessura da camada fisicamente adsorvida, de uma quantidade  $\Delta t_1$ . Para esse decaimento da pressão relativa, a variação média na espessura é  $\Delta t_1/2$ . Quando a pressão relativa é diminuída para  $(P/P_o)_3$ , o volume de líquido desorvido, inclui não somente o condensado dos poros de raio menor que o anterior, mas também o volume de uma finíssima segunda camada fisicamente adsorvida, remanescente nos poros de tamanho maior. A expressão usada para o cálculo do volume de poros em várias pressões relativas é dada por:

$$V_{pn} = [r_{pn}/(r_{kn} + \Delta t_n/2)]^2 (\Delta V_n - \Delta t_n \sum A_{cj}) \quad (16)$$

onde  $A_j$  é a área para cada tamanho de poro esvaziado anteriormente, variando para cada decaimento da pressão relativa. Já, a área de cada poro  $A_p$  é constante, podendo ser calculada do volume do poro, considerando-se a geometria deste como cilíndrica. Isto é:

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad (17)$$

Então, as áreas dos poros podem ser cumulativamente somadas já que, para cada etapa da do processo de dessorção,  $A_p$  é conhecida. O método BJH permite computar o  $\Sigma A_{c_j}$  de cada  $A_p$ , para cada decaimento da pressão relativa. Nesse método, considera-se que todos os poros esvaziados de seu condensado, durante o decaimento da pressão relativa, possuem um raio  $\bar{r}_p$  calculado pela equação de Kelvin, com os valores superior e inferior de  $P/P_0$  na etapa de dessorção. O raio médio do capilar é expresso por:

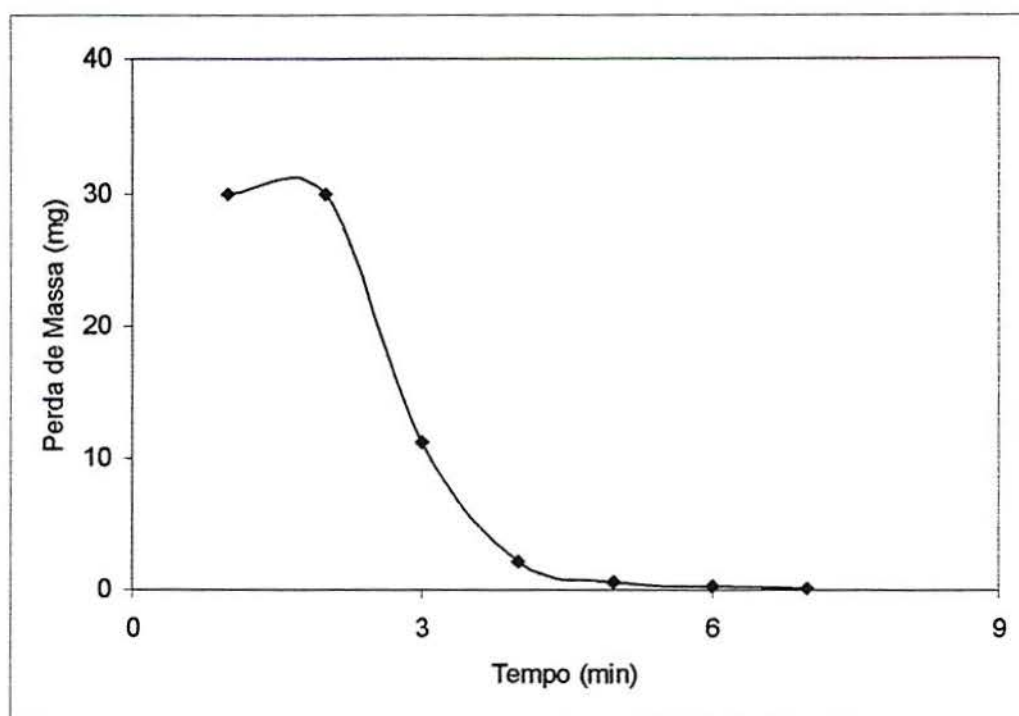
$$\bar{r}_c = \bar{r}_p - t_r \quad (18)$$

onde  $t_r$  é a espessura do filme adsorvido para o raio médio, no intervalo de decaimento da pressão.

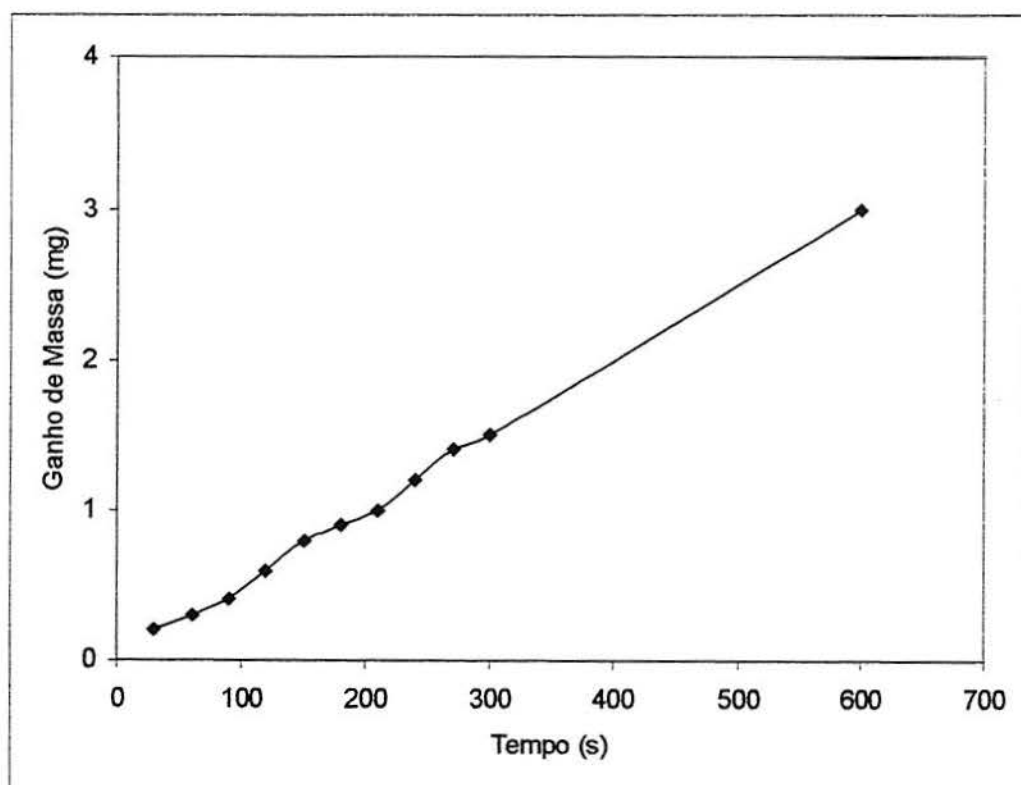
O termo "c" da equação (16) é calculado por:

$$c = \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = (\bar{r}_p - \bar{t}_r) / \bar{r}_p \quad (19)$$

## ANEXO II



Curva TG representativa de perda de massa na calcinação



Curva TG representativa de ganho de massa na sulfatação

**ANEXO IIIa - Dados Referentes à Calcinação**  
**Amostra 1**

AMOSTRA	Tempo (min)	Perda de Massa (mg)	CO <sub>2</sub> liberado (%)
1N	0,5	0,2	1,5
	1,5	0,3	2,3
	3,0	0,6	4,6
	6,0	2,2	16,8
	8,5	11,2	85,4
1C	0,5	0,2	1,5
	1,5	0,4	3,1
	3,0	0,6	4,6
	6,0	0,8	6,1
	9,0	6,8	51,9
	12,0	10,4	79,3
	13,5	11,0	83,9

**ANEXO IIIb - Dados Referentes à Calcinação**  
**Amostra 2**

AMOSTRA	Tempo (min)	Perda de Massa (mg)	CO <sub>2</sub> liberado (%)
2N	0,5	0,2	1,6
	1,5	0,6	4,7
	3,0	1,0	7,8
	6,0	2,6	20,4
	8,5	8,8	69,0
2C	0,5	0,2	1,6
	1,5	0,6	4,7
	3,0	1,0	7,8
	6,0	1,8	14,1
	9,0	4,6	36,1
	12,0	6,8	53,3
	13,5	7,2	56,4



**ANEXO IIIc - Dados Referentes à Calcinação**  
**Amostra 3**

AMOSTRA	Tempo (min)	Perda de Massa (mg)	CO <sub>2</sub> liberado (%)
3N	0,5	0,2	1,9
	1,5	0,8	7,6
	3,0	5,2	49,7
	4,0	8,6	82,2
3C	0,5	0,4	3,8
	1,5	2,2	21,0
	3,0	2,8	26,8
	6,0	6,6	63,1
	8,5	8,2	78,4

**ANEXO IIIId - Dados Referentes à Calcinação**  
**Amostra 4**

AMOSTRA	Tempo (min)	Perda de Massa (mg)	CO <sub>2</sub> liberado (%)
4N	0,5	0,2	1,8
	1,5	1,2	10,9
	3,0	7,0	63,9
	4,0	11,2	102,2
4C	0,5	0,4	3,6
	1,5	0,8	7,3
	3,0	1,4	12,8
	6,0	4,2	38,3
	9,0	8,2	74,8
	12,0	10,8	98,5
	15,5	11,8	107,7

**ANEXO IVa - Dados Referentes à Sulfatação**  
**Amostra 1**

<b>Amostra 1N</b>			
tempo (s)	vari.m(mg)	%conv.	mCaO
30	0,2	1,6	0,1
60	0,3	3,3	0,3
90	0,4	4,9	0,4
120	0,6	6,5	0,6
150	0,8	8,2	0,7
180	0,9	9,8	0,8
210	1,0	10,6	0,9
240	1,2	12,3	1,0
270	1,4	13,1	1,1
300	1,5	14,7	1,3
330	1,7	15,5	1,3
360	1,8	16,4	1,4
390	2,0	18,0	1,5
420	2,1	19,6	1,7
450	2,3	20,4	1,7
480	2,4	21,3	1,8
510	2,5	22,1	1,9
540	2,7	22,9	2,0
570	2,9	23,7	2,0
600	3	24,5	2,1

<b>Amostra 1C</b>			
tempo (s)	vari.m(mg)	%conv.	mCaO
30	0,2	1,6	0,1
60	0,4	3,3	0,3
90	0,6	4,9	0,4
120	0,7	5,7	0,5
150	0,9	7,4	0,6
180	1,1	9,0	0,8
210	1,2	9,8	0,8
240	1,4	11,4	1,0
270	1,6	13,1	1,1
300	1,8	14,7	1,3
330	1,9	15,5	1,3
360	2	16,4	1,4
390	2,2	18,0	1,5
420	2,3	18,8	1,6
450	2,4	19,6	1,7
480	2,6	21,3	1,8
510	2,7	22,1	1,9
540	2,8	22,9	2,0
570	3	24,5	2,1
600	3,2	26,2	2,2

**ANEXO IVb - Dados Referentes à Sulfatação**  
**Amostra 2**

<b>Amostra 2N</b>			
tempo (s)	vari.m(mg	%conv.	mCaO
30	0,2	2,4	0,1
60	0,4	4,8	0,3
90	0,6	7,3	0,4
120	0,8	9,7	0,6
150	1	12,1	0,7
180	1,1	13,3	0,8
210	1,3	15,7	0,9
240	1,4	16,9	1,0
270	1,6	19,3	1,1
300	1,7	20,6	1,2
330	1,8	21,8	1,3
360	2	24,2	1,4
390	2,1	25,4	1,5
420	2,2	26,6	1,5
450	2,3	27,8	1,6
480	2,4	29,0	1,7
510	2,5	30,2	1,8
540	2,6	31,4	1,8
570	2,7	32,6	1,9
600	2,8	33,9	2,0

<b>Amostra 2C</b>			
tempo (s)	vari.m(mg	%conv.	mCaO
30	0,2	2,4	0,1
60	0,4	4,8	0,3
90	0,6	7,3	0,4
120	0,7	8,5	0,5
150	0,9	10,9	0,6
180	1	12,1	0,7
210	1,2	14,5	0,8
240	1,4	16,9	1,0
270	1,6	19,3	1,1
300	1,7	20,6	1,2
330	1,9	23,0	1,3
360	2	24,2	1,4
390	2,2	26,6	1,5
420	2,3	27,8	1,6
450	2,4	29,0	1,7
480	2,6	31,4	1,8
510	2,7	32,6	1,9
540	2,8	33,9	2,0
570	3	36,3	2,1
600	3,2	38,7	2,2

**ANEXO IVc - Dados Referentes à Sulfatação**  
**Amostra 3**

<b>Amostra 3N</b>			
tempo (s)	vari.m(mg)	%conv.	mCaO
30	0,2	1,7	0,1
60	0,4	3,5	0,3
90	0,6	5,2	0,4
120	0,8	6,9	0,6
150	0,9	7,8	0,7
180	1	8,7	0,7
210	1,2	10,4	0,9
240	1,4	12,1	1,0
270	1,6	13,9	1,2
300	1,8	15,6	1,3
330	2	17,3	1,5
360	2,2	19,1	1,6
390	2,3	19,9	1,7
420	2,5	21,7	1,9
450	2,6	22,5	1,9
480	2,8	24,3	2,1
510	2,9	25,2	2,2
540	3	26,0	2,2
570	3,1	26,9	2,3
600	3,2	27,8	2,2

<b>Amostra 3C</b>			
tempo (s)	vari.m(mg)	%conv.	mCaO
30	0,2	1,7	0,1
60	0,4	3,5	0,3
90	0,6	5,2	0,4
120	0,8	6,9	0,6
150	1	8,7	0,7
180	1,2	10,4	0,8
210	1,4	12,1	1,0
240	1,6	13,9	1,1
270	1,8	15,6	1,3
300	2	17,3	1,4
330	2,2	19,1	1,5
360	2,4	20,8	1,7
390	2,6	22,5	1,8
420	2,8	24,3	2,0
450	3	26,0	2,1
480	3,1	26,9	2,2
510	3,2	27,8	2,2
540	3,4	29,5	2,4
570	3,5	30,4	2,4
600	3,6	31,2	2,5



**ANEXO IVd - Dados Referentes à Sulfatação**  
**Amostra 4**

<b>Amostra 4N</b>			
tempo (s)	vari.m(mg)	%conv.	mCaO
30	0,3	1,6	0,2
60	0,4	2,2	0,3
90	0,6	3,3	0,4
120	0,8	4,4	0,6
150	1	5,5	0,7
180	1,2	6,6	0,8
210	1,4	7,7	1,0
240	1,7	9,3	1,2
270	1,9	10,4	1,3
300	2,1	11,5	1,5
330	2,2	12,0	1,5
360	2,4	13,1	1,7
390	2,6	14,2	1,8
420	2,8	15,3	2,0
450	3	16,4	2,1
480	3,2	17,5	2,2
510	3,4	18,6	2,4
540	3,6	19,7	2,5
570	3,8	20,8	2,7
600	4	21,9	2,8

<b>Amostra 4C</b>			
tempo (s)	vari.m(mg)	%conv.	mCaO
30	0,2	1,1	0,1
60	0,4	2,2	0,3
90	0,6	3,3	0,4
120	0,8	4,4	0,6
150	1	5,5	0,7
180	1,2	6,6	0,8
210	1,4	7,7	1,0
240	1,5	8,2	1,0
270	1,7	9,3	1,2
300	1,9	10,4	1,3
330	2,1	11,5	1,5
360	2,2	12,0	1,5
390	2,4	13,1	1,7
420	2,6	14,2	1,8
450	2,8	15,3	2,0
480	3	16,4	2,1
510	3,2	17,5	2,2
540	3,3	18,1	2,3
570	3,5	19,2	2,4
600	3,7	20,3	2,6

**ANEXO Va - Dados Referentes à Análise Estrutural**  
**Amostra 1**

<b>Amostra1</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,5	2,5	0,5	2,5
10	1,6	8,2	1,1	5,7
12	2,9	14,6	1,3	6,4
15	4,3	21,4	1,4	6,8
18	5,9	29,4	1,6	7,9
24	7,3	36,2	1,4	6,8
30	8,5	42,3	1,2	6,1
45	10,3	51,4	1,8	9,1
80	13,8	68,6	3,5	17,3
350	20,1	100,0	6,3	31,4

<b>Amostra 1N</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,5	4,0	0,5	4,0
10	1,6	12,2	1,1	8,2
12	2,8	20,7	1,1	8,5
15	3,9	29,3	1,1	8,5
18	5,0	37,6	1,1	8,5
24	6,3	47,2	1,3	9,4
30	7,4	56,1	1,2	8,9
45	8,7	65,8	1,3	9,8
80	10,5	79,1	1,8	13,2
350	13,2	99,9	2,8	20,8

<b>Amostra 1C</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,7	1,4	0,7	1,4
10	3,3	6,6	2,6	5,3
12	5,9	11,8	2,6	5,2
15	8,6	17,1	2,6	5,3
18	13,0	26,0	4,4	8,9
24	16,7	33,3	3,7	7,4
30	20,2	40,4	3,5	7,0
45	24,7	49,5	4,6	9,1
80	34,4	88,9	9,7	19,4
350	49,9	100,0	15,5	31,1

**ANEXO Vb - Dados Referentes à Análise Estrutural**  
**Amostra 2**

<b>Amostra2</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,3	1,3	0,3	1,3
10	1,4	5,9	1,1	4,6
12	2,6	11,4	1,3	5,4
15	4,0	17,0	1,3	5,7
18	9,1	39,3	5,1	22,2
24	11,2	48,2	2,1	8,9
30	13,4	58,1	2,3	9,9
45	15,9	68,5	2,4	10,4
80	19,4	84,1	3,6	15,5
350	23,1	100,0	3,7	15,9

<b>Amostra 2N</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,3	2,6	0,3	2,6
10	1,2	12,1	1,0	9,4
12	2,3	22,8	1,1	10,7
15	3,4	33,6	1,1	10,9
18	4,7	45,8	1,2	12,2
24	5,8	57,3	1,2	11,5
30	6,9	67,7	1,1	10,3
45	8,0	78,1	1,1	10,5
80	9,0	88,6	1,1	10,5
350	10,2	100,0	1,2	11,4

<b>Amostra 2C</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,2	0,7	0,2	0,7
10	0,3	1,3	0,1	0,6
12	0,7	2,8	0,4	1,5
15	1,2	4,8	0,5	2
18	2,7	10,9	1,5	6,2
24	3,8	15,3	1,1	4,4
30	5,6	22,5	1,8	7,2
45	8,3	33,6	2,7	11,1
80	15,6	63,1	7,0	28,3
350	24,7	100,0	9,4	38,1

**ANEXO Vc - Dados Referentes à Análise Estrutural  
Amostra 3**

---

<b>Amostra3</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,1	1,6	0,1	1,6
10	0,3	7,4	0,3	6,0
12	0,6	14,5	0,3	6,9
15	1,0	22,1	0,3	7,5
18	1,3	30,7	0,4	8,8
24	1,8	40,6	0,4	9,8
30	2,2	49,8	0,4	9,3
45	2,7	61,3	0,5	11,5
80	3,3	76,3	0,7	15,0
350	4,3	100,0	1,0	23,8

<b>Amostra 3N</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,4	1,9	0,4	1,9
10	1,3	6,2	0,9	4,2
12	2,2	10,6	0,9	4,5
15	3,2	15,2	0,9	4,5
18	4,2	20,3	1,1	5,1
24	5,3	25,4	1,0	5,0
30	6,5	31,0	1,2	5,7
45	7,9	38,9	1,5	6,9
80	11,8	56,6	3,9	18,6
350	20,8	100,0	9,0	43,3

<b>Amostra 3C</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,6	3,5	0,6	3,5
10	2,0	10,9	1,3	7,4
12	3,5	19,2	1,5	8,3
15	5,0	27,6	1,5	8,4
18	6,5	36,3	1,6	8,7
24	8,1	44,9	1,6	8,6
30	9,7	53,6	1,6	8,7
45	11,5	63,6	1,8	9,9
80	13,7	75,8	2,2	12,2
350	18,0	100,0	4,4	24,2

---



**ANEXO Vd - Dados Referentes à Análise Estrutural**  
**Amostra 4**

<b>Amostra4</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,1	1,6	0,1	1,6
10	0,3	7,0	0,2	5,3
12	0,5	14,3	0,3	7,1
15	0,8	21,8	0,3	7,6
18	1,1	30,5	0,3	8,7
24	1,5	39,6	0,3	9,1
30	1,8	47,9	0,3	8,4
45	2,2	58,5	0,4	10,5
80	2,7	73,1	0,5	14,5
350	3,7	100,0	1,0	27,2

<b>Amostra 4N</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,6	2,7	0,6	2,7
10	1,6	7,5	1,0	4,8
12	2,7	12,1	1,2	5,6
15	3,9	18,8	1,2	5,7
18	5,4	26,1	1,5	7,3
24	6,8	32,7	1,4	6,6
30	8,2	39,6	1,4	6,9
45	9,8	47,3	1,6	7,7
80	13,5	65,1	3,7	17,7
350	20,7	100,0	7,2	34,9

<b>Amostra 4C</b>				
raio	vol.acum.	vol.acum.	increm.vol	increm.
A	x10-3	%	cm3/g	%
	cm3/g			
8	0,4	3,1	0,4	3,1
10	1,7	12,6	1,3	9,4
12	3,0	22,5	1,3	9,9
15	4,4	33,0	1,4	10,5
18	5,9	43,7	1,4	10,7
24	7,3	54,2	1,4	10,4
30	8,6	64,1	1,3	9,9
45	10,0	74,4	1,4	10,2
80	11,5	88,3	1,6	11,9
350	13,4	100,0	1,8	13,7

**ANEXO VI – Tratamento Estatístico**

data file: SANDRA.STA [ 290 cases with 10 variables ]

VARIABLES:  
 3: TEMPO -9999  
 4: CONVER\_ -9999  
 1: AMBIENTE -9999  
 2: AMOSTRA -9999

INDEPENDENT VARIABLES (between groups factors):

AMBIENTE	Number of Levels:	2	Codes:	level 1:	1
				level 2:	2
AMOSTRA	Number of Levels:	4	Codes:	level 1:	1
				level 2:	2
				level 3:	3
				level 4:	4

DESIGN: 2 - way MANOVA, fixed effects  
 DEPENDENT: 2 variables: TEMPO CONVER\_  
 BETWEEN: 1-AMBIENTE ( 2): 1 2  
 2-AMOSTRA ( 4): 1 2 3 4  
 WITHIN: none

data file: SANDRA.STA [ 290 cases with 10 variables ]

VARIABLES:  
 3: TEMPO -9999  
 4: CONVER\_ -9999  
 1: AMBIENTE -9999  
 2: AMOSTRA -9999

INDEPENDENT VARIABLES (between groups factors):

AMBIENTE	Number of Levels:	2	Codes:	level 1:	1
				level 2:	2
AMOSTRA	Number of Levels:	4	Codes:	level 1:	1
				level 2:	2
				level 3:	3
				level 4:	4

DESIGN: 2 - way MANOVA, fixed effects  
 DEPENDENT: 2 variables: TEMPO CONVER\_  
 BETWEEN: 1-AMBIENTE ( 2): 1 2  
 2-AMOSTRA ( 4): 1 2 3 4  
 WITHIN: none

data file: SANDRA.STA [ 290 cases with 10 variables ]

VARIABLES:  
 3: TEMPO -9999

4: CONVER\_ -9999  
 1: AMBIENTE -9999  
 2: AMOSTRA -9999

INDEPENDENT VARIABLES (between groups factors):

AMBIENTE Number of Levels: 2 Codes: level 1: 1  
 level 2: 2  
 AMOSTRA Number of Levels: 4 Codes: level 1: 1  
 level 2: 2  
 level 3: 3  
 level 4: 4

DESIGN: 2 - way MANOVA, fixed effects  
 DEPENDENT: 2 variables: TEMPO CONVER\_  
 BETWEEN: 1-AMBIENTE ( 2): 1 2  
 2-AMOSTRA ( 4): 1 2 3 4  
 WITHIN: none

data file: SANDRA.STA [ 290 cases with 10 variables ]

STAT. Contrasts, factor: (sandra.sta)		
GENERAL AMBIENTE		
MANOVA (between groups)		
contrast	G_2:1	G_2:2
1	1	1

STAT. Contrasts, factor: (sandra.sta)				
GENERAL AMOSTRA				
MANOVA (between groups)				
contrast	G_2:1	G_2:2	G_2:3	G_2:4
1	1	1	1	1

data file: SANDRA.STA [ 290 cases with 10 variables ]

VARIABLES:

3: TEMPO -9999  
 4: CONVER\_ -9999  
 1: AMBIENTE -9999  
 2: AMOSTRA -9999

INDEPENDENT VARIABLES (between groups factors):

AMBIENTE Number of Levels: 2 Codes: level 1: 1  
 level 2: 2



AMOSTRA Number of Levels: 4 Codes: level 1: 1  
 level 2: 2  
 level 3: 3  
 level 4: 4

DESIGN: 2 - way MANOVA, fixed effects  
 DEPENDENT: 2 variables: TEMPO CONVER\_  
 BETWEEN: 1-AMBIENTE ( 2): 1 2  
 2-AMOSTRA ( 4): 1 2 3 4  
 WITHIN: none

data file: SANDRA.STA [ 290 cases with 10 variables ]

VARIABLES:  
 1: AMBIENTE -9999  
 4: CONVER\_ -9999  
 2: AMOSTRA -9999  
 3: TEMPO -9999

INDEPENDENT VARIABLES (between groups factors):

AMOSTRA Number of Levels: 4 Codes: level 1: 1  
 level 2: 2  
 level 3: 3  
 level 4: 4  
 TEMPO Number of Levels: 11 Codes: level 1: 30  
 level 2: 60  
 level 3: 90  
 level 4: 120  
 level 5: 150  
 level 6: 180  
 level 7: 210  
 level 8: 240  
 level 9: 270  
 level 10: 300  
 level 11: 600

DESIGN: 2 - way MANOVA, fixed effects  
 DEPENDENT: 2 variables: AMBIENTE CONVER\_  
 BETWEEN: 1-AMOSTRA ( 4): 1 2 3 4  
 2-TEMPO (11): 30 60 90 120 150 180 210 240 270  
 300 600  
 WITHIN: none

data file: SANDRA.STA [ 290 cases with 10 variables ]

VARIABLES:  
 1: AMBIENTE -9999  
 3: TEMPO -9999  
 4: CONVER\_ -9999  
 2: AMOSTRA -9999

INDEPENDENT VARIABLES (between groups factors):

AMOSTRA Number of Levels: 4 Codes: level 1: 1  
 level 2: 2  
 level 3: 3  
 level 4: 4

DESIGN: 1 - way MANOVA, fixed effects  
 DEPENDENT: 3 variables: AMBIENTE TEMPO CONVER\_  
 BETWEEN: 1-AMOSTRA ( 4): 1 2 3 4  
 WITHIN: none

data file: SANDRA.STA [ 290 cases with 10 variables ]

VARIABLES:

4: CONVER\_ -9999  
 1: AMBIENTE -9999  
 2: AMOSTRA -9999  
 3: TEMPO -9999

INDEPENDENT VARIABLES (between groups factors):

AMBIENTE Number of Levels: 2 Codes: level 1: 1  
 level 2: 2  
 AMOSTRA Number of Levels: 4 Codes: level 1: 1  
 level 2: 2  
 level 3: 3  
 level 4: 4  
 TEMPO Number of Levels: 11 Codes: level 1: 30  
 level 2: 60  
 level 3: 90  
 level 4: 120  
 level 5: 150  
 level 6: 180  
 level 7: 210  
 level 8: 240  
 level 9: 270  
 level 10: 300  
 level 11: 600

DESIGN: 3 - way ANOVA, fixed effects  
 DEPENDENT: 1 variable: CONVER\_  
 BETWEEN: 1-AMBIENTE ( 2): 1 2  
 2-AMOSTRA ( 4): 1 2 3 4  
 3-TEMPO (11): 30 60 90 120 150 180 210 240 270  
 300 600  
 WITHIN: none

STAT. Summary of all Effects; design: (sandra.sta)						
GENERAL 1-AMBIENTE, 2-AMOSTRA, 3-TEMPO						
MANOVA						
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	1*	17.464*	176*	.055455*	314.92*	0.00*
2	3*	561.626*	176*	.055455*	10127.68*	0.00*
3	10*	1266.684*	176*	.055455*	22841.85*	0.00*
12	3*	13.683*	176*	.055455*	246.74*	0.00*

Summary of all Effects; design: (sandra.sta) 1-AMBIENTE, 2-AMOSTRA, 3-TEMPO						
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
13	10*	2.491*	176*	.055455*	44.93*	0.00*
23	30*	16.787*	176*	.055455*	302.71*	0.00*
123	30*	1.918*	176*	.055455*	34.58*	0.00*

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, B. Experimental Methods in Catalytic Research. New York, Academic Press, 1968.
- ANDERSON, P.J. et alii. Some Effects of Water Vapour During the Preparation and Calcination of Oxide Powders. Proc. Brit. Ceram. Soc., v.3, n.33, 1965.
- ALVFORS, P.; SVEDBERG, G. Modelling of the Simultaneous Calcination, Sintering and Sulfation of Limestone and Dolomite. Chem. Eng. Sci., v.47, p.8, 1993 (1992).
- BARDAKCI, T. Diffusional Study of the Reaction of Sulfur Dioxide with Reactive Porous Matrices. Thermochemica Acta, v.76, p.287-300, 1984.
- BHATIA, S.K.; PERLMUTTER, D.D. A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions I: Isothermal Kinetic Control. AICHE J., v.26, n.3, p.379, 1980.
- BHATIA, S.K.; PERLMUTTER, D.D. A Random-Pore Model for Fluid-Solid Reactions. II: Diffusion and Transport Effects. AICHE J., v.27, p.247, 1981a.
- BHATIA, S.K.; PERLMUTTER, D.D. The Effect of Pore Structure on Fluid-Solid Reactions: Application to the SO<sub>2</sub>-Lime Reaction. AICHE J., v.27, p.226, 1981b.
- BHATIA, S.K.; PERLMUTTER, D.D. Effect of the Product Layer on the Kinetics of the CO<sub>2</sub>-Lime Reaction. AICHE J., v.29, n.1, 1983.
- BORGWARDT, R.H., Kinetics of the Reaction of SO<sub>2</sub> with Calcined Limestone. Environ. Sci. Technol., v.4, n.1, p.59, 1970a.
- BORGWARDT, R.H., apud LEE AND GEORGAKIS, 1981. Isothermal Reactivity of Selected Calcined Limestones with SO<sub>2</sub>. International Dry Limestone Injection. Proc. Symp., Peducah, KY, Jun 22-26, 1970 b.
- BORGWARDT, R.H., Environ. Sci. Technol., v.6, p.59-63, 1972.
- BORGWARDT, R.H.; HARVEY, R.D. Properties of Carbonate Rocks Related to SO<sub>2</sub> Reactivity. Environ. Sci. Technol., v.6, p.350, 1972.



- BORGWARDT,R.H. Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestone Particles. AICHE J., v.31,n.1,1985.
- BORGWARDT,R.H.; BRUCE,K.R. Effect of Specific Surface Area on the Reactivity of Calcium Oxide with SO<sub>2</sub>. AICHE J., v.32,n.2,1986.
- BORGWARDT,R.H. et alii. Method for Variation of Grain Size in Studies of Gas-Solid Reactions Involving CaO. Ind.Eng.Chem.Fundam.,v.25,p. 165-169,1986.
- BORGWARDT,R.H. et alii. An Investigation of Product-Layer Diffusivity for CaO Sulfation. Ind.Eng.Chem.Res.,v.26,1993-1998,1987.
- BORGWARDT,R.H. Calcium Oxide Sintering in Atmospheres Containing Water and Carbon Dioxide. Ind.Eng.Chem.Res.,v,28,p.493-500,1989.
- BORGWARDT,R.H. Sintering of Nascent Calcium Oxide. Chemical Eng.Sci., v.44,n.1,p.53-60, 1989.
- BOYNTON,R.S. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. 520p, New York, Interscience, 1967.
- BOYNTON,R.S. Chemistry and Technology of Limestone. 2<sup>nd</sup> ed., Ed.Wiley, New York, 1980.
- BRUNAUER,S. The Adsorption of Gases and Vapours. Princenton,R.I., University Press, 1943.
- BURDETT,N.A. The Inhibition of the Limestone Sulphation Process During Fluidized Bed Combustion - A Theoretical Approach. Journal of Inst. of Energy,n.198,1983.
- CALVELO,A.; SMITH,J.M. Intrapellet Transport in Gas-Solid Non-Catalytic Reactions.Proceedings of Chemeca 70, Paper 3.1, Butterworths, Austrália,1971.
- CARELLO,S.A.Avaliação da Reatividade de Materiais Calcários Calcinaos como Agentes Dessulfurantes de Gases de Combustão de Unidades Termoeletricas, Porto Alegre, 1990. 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-UFRGS.

- CARELLO,S.A; VILELA,A C.F. Textura de Calcários Sul-Brasileiros- Influência do Tempo e da Atmosfera de Calcinação, Porto Alegre, FAPERGS, 1998.
- CHAN,R.H. et alii. Thermogravimetric Analysis of Ontario Limestones and Dolomites.II.Reactivity of Sulfur Dioxide with Calcined Samples. Canadian J. Chem.,v. 48,p.2979,1970.
- CHANG,E.Y.; THODOS,G. Complex Nature of the Sulfation Reaction of Limestones and Dolomites. AICHE J., v.30,n.3,p.450,1984.
- CHRISTMAN,P.G.; EDGAR,T.F. Distributed Pore-Size Model for Sulfation of Limestone. AICHE J.,v, 29,n.3,1983.
- CHROSTOVSKI,J.W.; GEORGAKIS,C. Pore Plugging Model for Gas-Solid Reactions. ACS Symp. Ser.,65, Chemical Reaction Eng.,Houston,Texas,1978.
- CHU,C. Paralell Plate Model for Non-Catalytic Gas-Solid Reactions. Chem.Eng.Sci., v.27,p.367,1972.
- CIAMBELLI,P. et alii. Sulfur Dioxide Reactivity of Carbonate Rocks. Fuel,v.64,p.816,1985.
- COHAN,L.H. Journal American Chemical Society, v.60, p.433, 1938.
- COLE,J.A.et alii. Activation and Reactivity of Calcareous Sorbents toward Sulfur Dioxide. Environ.Sci.Technol.,v.19,p.11,1985.
- DASTIDAR,A.G. et alii. Investigation of High-Reactivity Calcium Carbonate Sorbent for Enhanced SO<sub>2</sub> Capture. Ind.Eng.Chem.Res.,v.35,p.598-606,1996.
- DENIS,J.S.; HAYHURST, A.N. Asimplified Analytical Model for Rates of Reaction of SO<sub>2</sub> with Limestone Particles. Chem. Eng. Sci.,v.41,n.1,p.25-36,1986.
- DOGU,T. The Importance of Pore Structure and Diffusion in the Kinetics of Gas-Solid Non-Catalytic Reactions: Reaction of Calcined Limestone with SO<sub>2</sub>. Chem. Eng.J., v.21,p.213-222,1981.

- DROGUETT, E.S. Elementos de Catalisis Heterogenea, Santiago, Univ. de Chile, 1983.
- DULLIEN, F.A.L. Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, 1979.
- FALKENBERRY, H.L.; SLACK, A.V., SO<sub>2</sub> Removal by Limestone Injection. Chem. Eng. Prog., 65, 12, 62, 1969.
- FIELDER, R.B. et alii. Reaction of Sulphur Dioxide with Limestone Particles: The Influence of Sulphur Trioxide. Trans. IChemE, v. 57, 1979.
- FISCHER, H.C. Calcination of Calcite: II-Size and Growth Rate of Calcium Oxide Crystallites. J. Am. Ceram. Soc., v. 38, n. 8, p. 284, 1955.
- FORSTER.; KUBEL, Z. apud Zawadzki, V.J., 1932. Anorg. Chem., 139, p. 261, 1924.
- FUERTE, A.B. et alii. Kinetics of Thermal Decomposition of Limestone Particles in a Fluidized Bed Reactor. Trans IChemE, v. 71, part(A1):69, 1993.
- GAVALAS, G.R. A Random Capillary Model with Application to Char Gasification at Chemically Controlled Rates. AIChE J., v. 26, p. 577, 1980.
- GEORGAKIS et alii. A Changing Grain Size Model for Gas-Solid Reactions. Chem. Eng. Sci., v. 34, p. 1072, 1979.
- GERMAN, R.M.; MUNIR, Z.A. Surface Area Reduction During Isothermal Sintering. Journal of the Am. Ceram. Soc., v. 59, p. 9/10, 1976.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Acad. Press., New York, 1982.
- GULLETT, B.K.; BRUCE, K.R. Pore Distribution Changes of Calcium-Based Sorbents Reacting with Sulfur Dioxide. AIChE J., v. 33, p. 10, 1987.



- HARTMAN,M.; COUGHLIN,R.W. Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Influence of Pore Structure. Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Devel., v.13,n.3,p.248,1974.
- HARTMAN,M.; COUGHLIN,R.W. Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Grain Model. AICHE J., v.22,p.490,1976.
- HARTMAN,M. et alii. Influence of Porosity of Calcium Carbonates on Their Reactivity with Sulfur Dioxide. Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.,v.17,p.4,1978.
- HARTMAN,M.; PATA, J. Texture of a Limestone Calcine e Its Reactivity with Sulfur Dioxide. Collection Czechoslov.Chem.Comm.,v.44,p.2465-2473,1979.
- HARTMAN,M.; TRNKA,O. Influence of Temperature on the Reactivity of Limestone Particles with Sulfur Dioxide. Chem.Eng.Sci., v.35,p.1189-1194,1980.
- HASHIMOTO,K.K.; SILVESTON,P.L. apud Christman and Edgar, 1983. Gasification: Part I-Isothermal Kinetic Control Model for a Solid with a Pore Size Distribution. AICHE J., v.19,n.2,p.259,1973a.
- HASHIMOTO,K.K.; SILVESTON,P.L. apud Christman and Edgar, 1983. Gasification:Part II- Extension to Diffusion Control. AICHE J., v.19,n.2,p.268,1973b.
- HSIA,C. et al. Diffusion through CaSO<sub>4</sub> Formed during the Reaction of CaO with SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. AICHE J., v.39,p.698, 1993.
- HSIA,C. et al. Isotope Study on Diffusion in CaSO<sub>4</sub> Formed during Sorbent Flue Gas Reaction. AICHE J., v.41,p.2337, 1995.
- HU,N.; SCARONI, AW. Calcination of Pulverized Limestone Particles under Furnace Injection Conditions. FUEL,v. 75,p.2,1996.
- ISHIHARA,Y. Kinetics of the Reaction of Calcined Limestone with Sulfur Dioxide in Combustion Gases. NAPCA Limestone Injection Process Symposium, Gilbertsville, Ky., June 22-26,1970.



JAMES,N.J.; HUGHES,R., Rates of SO<sub>2</sub> Adsorption in Calcined Limestones and Dolomites. Univ. of Salford, Int.Conf.on Control of Gaseous Sulfur and Nitrogen Compound Emissions, Salford, England,1976.

JONKE,A.A.; VOGEL,G.J., Pollution Control Capabilities of Fluidized-Bed Combustion. AIChE Symposium Series, v.68,n.126,p.241-251,1972.

LANGMUIR,I. J. Am. Chem. Soc., v.40, p.1361, 1918.

LAURSEN,K. et alli. Sulfation and Reactivation Characteristics of Nine Limestones. FUEL,v.79,p.153-163,2000.

LEE, D.C.; GEORGAKIS,C. A Single-Particle size Model for Sulfur Retention in Fluidized Bed Coal Combustors. AIChE J., v.27,n.3,p.472,1981.

LEVENSPIEL,O. Chemical Reaction Engineering, Wiley, New York,p. 469,1972.

LINDNER,B.; SIMONSSON,D. Comparison of Structural Models for Gas-Solid Reactions in Porous Solids Undergoing Structural Changes. Chem.Eng.Sci., v.36, p.1519, 1981.

LOWELL,S.; SHIELDS,J.E., Powder Surface Area and Porosity, 3<sup>rd</sup> ed. Chapman & Hall, 256pp, 1979.

MAHULI,K.S. et al. Pore-Structure Optimization of Calcium Carbonate for Enhanced Sulfation. AIChE J.,v.43,p.9,1997.

MAHULI,K.S. et al. Combined Calcination, Sintering and Sulfation Model for CaCO<sub>3</sub>- SO<sub>2</sub> Reaction. AIChE J., v.45,n.2 , 1999.

MAIM,C., Analysis of Simultaneous Calcination, Sintering and Sulfation of Calcium Hydroxide under Furnace Sorbent Injection Condition. Ph.D. Thesis, The University of Texas, Austin,1987.

MANTELL,C.L., Adsorption Chem.Eng., McGraw-Hill, 1945.

Manual NOVA 1000, Quantachrome Corp., 1983.

MARSH,D.W.; ULRICHSON,D.L., Rate and Diffusional Study of the Reaction of Calcium Oxide with Sulfur Dioxide. Chem.Eng.Sci.,v. 40.n.3,p.423-433,1985.

MAYER,R.P.; STOWE,R.A., Physical Characterization of Limestones and Lime. Report to National Lime Assoc., Washington,D.C.,1964.

McCLELLAN,G.H.; Dry Limestone Injection Process Symposium, Gilbertsville, KY, June,1970

McCLELLAN,G.H.; EADES,J.L., The Textural Evolution of Limestones Calcines. ASTM Special Tech.Pub.,v. 472,p.209,1970.

MILNE,C.R. et alli. Calcination and Sintering Models for application to High-Temperature, Short-Time Sulfation of Calcium-Based Sorbents, Ind.Eng.Chem.Res.,v. 29,p.139-149,1990(a).

MILNE,C.R. et alli. High-Temperature, Short-Time Sulfation of Calcium-Based Sorbents.1. Theoretical Sulfation Model. Ind.Eng.Chem.Res., v.29,n.11, p.2192,1990(b).

MOSS,G. The Mechanisms of sulfur Absorption in Fluidized Beds of Lime. Inst.of Fuel Symposium, v.1,1972.

MURRAY,J.A., Summary of Fundamental Research on Lime, National Lime Assoc., Arlington, VA,1956.

MULLIGAN,T.; BANNARD, J.E.; POMEROY, M. Journal of the Institute of Energy, March, 1989, p.40.

NEWTON,G.W. Sulfation of Calcium Based Sorbents in a Combustion Environment. PhD Thesis, The University of Utah, Salt Lake City, 1987.

NEWTON,G.W. et alii. Role of Porosity Loss in Limiting SO<sub>2</sub> Capture by Calcium Based Sorbents.AICHE J., v.35,p.6,1989.

- NICHOLSON,D. Variation of Surface Area During the Thermal Decomposition of Solids. Transactions of the Faraday Society, v.61,1965.
- O'NEILL,E.P., et alii. A Thermogravimetric Study of the Sulfation of Limestone and Dolomite-The Effect of Calcination Conditions. Thermochem.Acta, v.14,p.209-220,1976.
- PETTIJOHN,F.J., Sedimentary Rocks. Harper and Brother, New York,1957.
- PIGFORD,R.L.; SLIGER,G., Rate of Diffusion-Controlled Reaction Between a Gas and a Porous Solid Sphere. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., v.12,n.1,p.85,1973.
- POTTER,A.E. Sulfur Oxide Capacity of Limestones. Ceramic Bull.,v.48,n.9,p.855,1969.
- RAMACHANDRAN,P.A.; SMITH,J.M. apud Simons e Garman, 1986.A Single-Pore Model for Gas-Solid Non-Catalytic Reactions.AICHE J.,v.23,p.353,1977.
- RANADE,P.V.; HARRISON,D.P. apud Simons e Garman, 1986.The Grain Model Applied to Porous Solids with Varying Structural Properties. Chem.Eng.Sci.,v.34,p.427,1979.
- REID,W.T. Trans.ASME, Ser.A,v.92,p.11,1972.
- RUBIERA,F. et alii. Changes in Textural Properties of Limestone and Dolomite During Calcination. Thermochemica Acta,v.179,p.125-134,1991.
- SATTERFIELD,C.N.; FEAKES,F., Kinetics of the Thermal Decomposition of Calcium Carbonate. AICHE J., v.5,n.1,p.115-121,1959.
- SCHECHTER,R.S.; GIDLEY,J.L. apud Simons e Garman, 1986.The Change in Pore Size Distribution from Surface Reactions in Porous Media. AICHE J., v.15,n.3,p.339,1969.
- SILCOX,G.D., et alii. A Mathematical Model for the Flash Calcination of Dispersed CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> Particles. Ind.Eng.Chem.Res.,v.28,p.155-160,1989.



- SIMONS,G.A. apud Christman and Edgar,1986.The Structure of Coal Char:Part II- Pore Combination. Combustion Sci.and Tech., v.19,p.217,1979.
- SIMONS,G.A.; FINSON,M.L. apud Christman and Edgar,1986. The Structure of Coal Char:Part I- Pore Branching. Combustion Sci.and Tech., v.19,p.217,1979.
- SIMONS,G.A.; RAWLINS,W.T. Reaction of Sulfur Dioxide and Hydrogen Sulfide with Porous Calcined Limestone. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., v.19,p.565-572,1980.
- SIMONS,G.A. The Pore Tree Structure of Porous Char. 19th Int.Symp. Combustion, Combustion Institute,1982.
- SIMONS,G.A.; GARMAN,R.A. Small Pore Closure and the Deactivation of the Limestone Sulfation Reaction. AICHE J., v.32,p.9,1986.
- SIMONS,G.A., et alii. The Kinetic Rate of SO<sub>2</sub> Sorption by CaO. AICHE J., v.33,p.2,1987.
- SIMONS,G.A.Parameters Limiting Sulfation by CaO. AICHE J., v.34,p.1,1988.
- SOTIRCHOS,S.V. On a Class of Random Pore and Grain Models for Gas-Solid Reactions. Chem.Eng.Sci., v.42,p. 1262, 1987.
- SOTIRCHOS,S.V.; YU,H.C. Mathematical Modelling of Gas-Solid Reactions with Solid Product. Chem.Eng.Sci, v.40,n.11,p.2039-2052,1985.
- SOTIRCHOS,V.S.; ZARKANITIS,S. Inaccessible Pore Volume Formation During Sulfation of Calcined Limestones. AICHE J., v.38,p.10,1992.
- STOUFFER,M.R.; YOON,H. An Investigation of CaO Sulfation Mechanisms in Boiler Sorbent InjectionAICHE J., v.35,p.8,1989.
- SZEKELY,J.; EVANS,J.W. A Structural Model for Gas-Solid Reactions with a Moving Boundary. Chem.Eng.Sci.,v. 25,p.1091,1970.



SZEKELY,J.; EVANS,J.W. A Structural Model for Gas-Solid Reactions with a Moving Boundary-II. The Effect of Grain Size, Porosity and Temperature on the Reaction of Porous Pellets. Chem.Eng.Sci.,v. 26,p.1901,1971.

SZEKELY,J.,et alii. Gas-Solid Reactions. Academic Press, Inc., New York, 1976.

ULERICH,N.H., et alii. A Thermogravimetric Study of the Effect of Pore Volume-Pore Size Distribution on the Sulfation of Calcined Limestone. Thermochem.Acta, v.26,p.269-282,1978.

WEN,C.Y.; ISHIDA,M., Reaction Rate of Sulfur Dioxide with Particles Containing Calcium Oxide. Env.Sci.and Tech.,v. 7,p.703,1973.

YU,H.C.; SOTIRCHOS,S.V. A Generalized Pore Model for Gas-Solid Reactions Exhibiting Pore Closure. AIChE J., v.33,p.3,1987.

ZARKANITIS,S.; SOTIRCHOS,S.V. Pore Structure and Particle Size Effects on Limestone Capacity for SO<sub>2</sub> Removal. AIChE J., v.35,p.5,1989.

ZAWADZKI,V.J. Zur Kenntnis des Systems Calcium-Schwefel-Sauerstoff. Z. Anorg. Und. Chem., v.205, 1932.