UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

RUI DE PAULA VIEIRA DE CASTRO

CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA MONITORAMENTO DE TRATAMENTO OXIDATIVO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE DESSULFURIZAÇÃO DE GASES EXAUSTOS DE TERMOELÉTRICA A CARVÃO

RIO DE JANEIRO
2016

RUI DE PAULA VIEIRA DE CASTRO

CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA MONITORAMENTO DE TRATAMENTO OXIDATIVO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE DESSULFURIZAÇÃO DE GASES EXAUSTOS DE TERMOELÉTRICA A CARVÃO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Rio de Janeiro
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

C355c Castro, Rui de Paula Vieira de

Caracterização de sólidos e desenvolvimento de metodologia analítica para monitoramento de tratamento oxidativo de resíduos sólidos de dessulfurização de gases exaustos de termelétrica a carvão / Rui de Paula Vieira de Castro. – Rio de Janeiro, 2016.

115 f.: il; 30 cm.

Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.; José Luiz de Medeiros, D.Sc.

1.Dessulfurização de Gases Exaustos. 2.Oxidação a Seco. 3. Sulfito de Cálcio. 4. Monier-Williams 5. Superfície de resposta – Teses. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes. II. Medeiros, José Luiz. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 660

CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA MONITORAMENTO DE TRATAMENTO OXIDATIVO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE DESSULFURIZAÇÃO DE GASES EXAUSTOS DE TERMOELÉTRICA A CARVÃO

Rui de Paula Vieira de Castro

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processo Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovada por :

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

José Luiz de Medeiros, D.Sc – Orientador

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, D.Sc.

Antônio Carlos de Oliveira Machado, D.Sc.

Rio de Janeiro

2016

RESUMO

Castro, Rui de Paula Vieira de . **Caracterização de sólidos e desenvolvimento de metodologia analítica para monitoramento de tratamento oxidativo de resíduos sólidos de dessulfurização de fases exaustos de termelétrica a carvão.** Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químico e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

A geração de energia é em grande parte baseada em combustíveis fósseis, principalmente carvão e óleo contendo considerável quantidade de enxofre, demandando tecnologia de *Flue Gas Desulfurization* (FGD) para diminuição do teor de SO_2 presente nos gases exaustos. O resíduo sólido de FGD semi-seco de termelétricas a carvão é um aditivo em potencial para produção de materiais baseados em cimento, como cimento Portland. Um importante parâmetro que afeta este uso é o conteúdo de $SO_3^=$ presente no resíduo sólido, que deve ser limitado a um máximo de 5% m/m. Métodos analíticos para monitoramento da oxidação do $CaSO_3$ presente no resíduo sólido são escassos e dispendiosos, como é o caso da Cromatografia Iônica (IC). Neste estudo, uma técnica analítica baseada em titulometria e gravimetria foi adaptada e desenvolvida para monitoramento de experimentos de oxidação a seco de resíduo sólido de FGD semi-seco, realizados segundo um projeto experimental. O efeito de duas variáveis independentes, temperatura e tempo de exposição, foram investigados e conversões de $SO_3^=$ de até 89,4% foram observadas. Superfícies de resposta (SR) trimensionais foram geradas permitindo a análise da interação das variáveis independentes. Dados experimentais mostraram boa aderência ao modelo gerado para a reação de oxidação a seco, com baixos valores de variância fundamental estimada. O método analítico desenvolvido foi validado com amostras de composição conhecida e através de comparação com resultados obtidos por IC.

Palavras-chave: 1. Dessulfurização de Gases Exaustos; 2. Oxidação a Seco; 3. Sulfito de Cálcio; 4. Monier-Williams; 5. Superfície de resposta.

ABSTRACT

Castro, Rui de Paula Vieira de. **Solids characterization and analytical methodology development for monitoring oxidative treatment of coal-fired power plants flue gas desulphurization solid waste.** Rio de Janeiro, 2016. Thesis (MSc in Chemical and Biochemical Process Technology)– Escola de Química, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Energy generation is largely based on fossil fuels, mainly coal and oil containing considerable amount of sulfur, requiring SO_2 abatement through Flue Gas Desulfurization (FGD) technology. Solid waste from semi-dry FGD of coal-fired power plant is a potential additive for the production of cement-based materials, such as Portland cement. An important parameter potentially affecting this use is the $SO_3^=$ content in the solid waste, which has to be limited to a maximum value of 5% w/w. Analytical methods for monitoring the $CaSO_3$ oxidation are rare and costly, such as Ionic Chromatography (IC). In this study, an analytical method based on titrimetry and gravimetry was adapted and developed in order to monitor semi-dry FGD solid residue laboratory scale oxidation experiments, executed according to an experimental design. The effect of two independent variables, exposure time and temperature, was investigated and $SO_3^=$ conversions up to 89.4% were observed. Three-dimensional response surfaces were constructed, allowing to visualize the interaction of the independent coordinates. Experimental data and model predictions showed good agreement with low value of the estimated fundamental variance. The developed analytical method was validated with standard samples and through comparison with IC results.

Keywords: 1.Flue Gas Dessulfurization; 2.Dry Oxidation; 3.Calcium Sulfite; 4. Monier-Williams; 5. Surface Response.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros, por me darem a oportunidade de participar do projeto, pela confiança depositada e por todo suporte oferecido, sempre que foi necessário.

Aos companheiros de trabalho no laboratório H2CIN e CEGN. Em especial ao Avanide e Carla, pelo suporte nas infinitas questões burocráticas que envolvem um projeto do porte que foi este, ao Matheus, que acompanhou de perto e contribuiu imensamente neste trabalho, ao Wagner e ao Tiago pelo suporte nas questões práticas da montagem da planta-piloto.

A minha noiva Ana Carolina Cardoso, por todo suporte incondicional do início ao fim, por toda paciência e incentivo, e pela consultoria como Bibliotecária.

As professoras Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, Magali Christe Commarota, Cláudia do Rosário Vaz Morgado e ao Antonio Carlos de Oliveira Machado, por aceitarem o convite de fazer parte da Banca.

Finalmente, a minha mãe Therezinha e meu falecido pai Rui pela inspiração, pelos sorrisos, pelo amor incondicional e mais do que tudo, pela minha vida.

A ENEVA S.A, pela bolsa de pesquisa e pelo suporte financeiro do projeto.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1 Termelétricas a carvão 4
2.1.1 Dessulfurização de gases exaustos (FGD) 6
2.1.2 Resíduos sólidos de FGD: Características e Destinação 10
2.1.3 Processo oxidativo de $CaSO_3$ presente em resíduos sólidos de FGD 13
2.1.3.1 Reatores de Leito Fluidizado 15
2.2 Métodos analíticos para $CaSO_3$ e $CaSO_4$ em sólidos de FGD 24
2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) 24
2.2.2 Cromatografia Iônica 26
2.2.3 Difratometria de raio-X (DRX) 29
2.2.4 Método Monier-Williams 32
2.2.5 Validação de Métodos Analíticos 34
3. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA 36
4. OBJETIVOS 37
4.1 Objetivos específicos 37
5. MÉTODOS 38
5.1 Coleta do resíduo sólido 38
5.2 Análise granulométrica e densidade do sólido 39
5.3 Protótipo de Fluidização de Sólidos de FGD 39
5.4 Experimento em bancada de oxidação do resíduo de FGD 43
5.5 Métodos Analíticos 44
5.5.1 Determinação de $CaSO_3$ e $CaSO_4$ por Monier-Williams modificado 44
5.5.2 Determinação de $SO_3^=$ e $SO_4^=$ por Cromatografia Iônica 50
5.5.3 Análise de Espectrofotometria de raio-X e Difratometria de raio-X 50
5.6 Projeto Experimental dos experimentos de oxidação e Método de Superfície de Respostas 50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 56
6.1 Composição do sólido de FGD coletado 56
6.2 Peneiramento e densidade do sólido 58
6.3 Testes de fluidização 59
6.4 Desenvolvimento da metodologia de MW para $SO_3^=$ 64
6.5 Conversão de $SO_3^=$ 66
6.6 Validação da Metodologia de MW modificado para resíduo de FGD 68

6.6.1 Recuperação e Exatidão 68
6.6.2 Tendência, Linearidade e Faixa de trabalho.....69
6.6.3 Precisão.....71
6.6.4 Seletividade 72
6.6.5 Limite de quantificação 73
6.6.6 Sensibilidade 73
6.7 Estimação de Parâmetros para Superfície de Resposta.....73
6.7.1 Estimação a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ obtidos por IC 74
6.7.2 Estimação a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ obtidos por MW modificado 81
6.8 Discussão de Resultados.....89
7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 91
REFERÊNCIAS.....92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Demanda total brasileira de energia por setor até 2050. Fonte: EPE (2014) 2
Figura 2.1. Perfil esquemático do processo de produção de energia elétrica a partir da queima de carvão mineral. Fonte: *ANEEL (2008)*. 5
Figura 2.2. Diagrama de um ciclo de Rankine simples e seu gráfico Temperatura vs. Entropia. (MORAN e SHAPIRO, 2002). 5
Figura 2.3. Processo FGD úmido típico com $CaCO_3$ – Absorvedora do tipo leito circulante. Adaptado de Walsh (2008). 9
Figura 2.4. FGD seco com tecnologia SDA. Fonte: Bastos (2011). 10
Figura 2.5. Distribuição de uso de resíduo sólido de FGD seco nos EUA. Baseado em Wu et al. (2013). 12
Figura 2.6. Equema do processo de oxidação a seco de resíduos de dry FGD, adaptado de Angevine et al. (1985). 14
Figura 2.7. Classificação de sólidos de Geldart *(GELDART, 1973)*. 16
Figura 2.8. Regimes de Escoamento em Leitos de Sólido Fluidizado (JAKOBSEN, 2008). 18
Figura 2.9. Tipos de Reatores FBR na literatura. Fonte: Ranade (2002). 21
Figura 2.10. Ciclone convencional Lapple (MASSARANI, 2002). 22
Figura 2.11. Corrida de TGA de amostra de resíduo de FGD úmido misturado com cinzas volantes (BUECKER e BLAINE, 2004).....26
Figura 2.12. Diagrama esquemático mostrando o processo de troca iônica em cromatografia de íons. Fonte: *Eith et al., (2007)*. 27
Figura 2.13. Mecanismo de estabilização do sulfito com aldeídos e cetonas, em solução aquosa. Adaptado de Lindgren e Lindberg (1982). 28
Figura 2.14. Esquema da análise por DRX (GREENTEC, 2014). 30
Figura 2.15. Difratograma de raio x de cinza volante classe C com alto conteúdo de cálcio (ASTM-C618-85, 1985). 31
Figura 2.16. Difractograma de raio-X das diferentes fases cristalinas de $CaSO_4$ e $CaSO_3$ (BISHOP et al., 2014).....32
Figura 2.17. Aparelho de MW. A, canal adaptador; B, Funil separador; C, Frasco redondo com três saídas; D, tubo de gás inerte; E, Condensador; F, bulbo; G, receptor com H_2O_2.(WARNER e FAZIO, 1987). 34
Figura 5.1. Diagrama simplificado do processo indicando o ponto de coleta da amostra. Adaptado de Cruz et al., 2016. 38
Figura 5.2. (a) Esquema do Sistema de Fluidização em Acrílico: FBR Acrílico com 02 Ciclones Sequenciais Acrílicos; (b) Sistema de Fluidização fabricado em Acrílico – Visão Geral. Os desenhos esquemáticos foram elaborados pelo Engenheiro Matheus de Andrade Cruz em 2015. 40
Figura 5.3. (a) Projeto do FBR; (b) FBR construído em acrílico. 41
Figura 5.4. Projeto dos ciclones: (a) Ciclone 1 e (b) Ciclone 2. 42
Figura 5.5. Ciclones construídos em acrílico. 43
Figura 5.6. Mufla utilizada nos experimentos de oxidação a seco. 44

Figura 5.7. Sistema de análise MW para $SO_3^=$: (a) início da determinação; (b) final da determinação.....45
Figura 5.8. (a) sistema de filtração à vácuo utilizado; (b) cinzas insolúveis retidas no filtro; (c) permeado da solução das cinzas tratadas com HCL, clarificado. 47
Figura 5.9. (a) Adição de solução de cloreto de bário à solução ácida contendo sulfato de cálcio solúvel; (b) Solução turva após a adição do cloreto de bário, devido à precipitação imediata de sulfato de bário. 49
Figura 5.10. Projeto Experimental: (a) Níveis Codificados; (b) Valores reais.....52
Figura 6.1. Difratograma de raio-x do sólido coletado na Termelétrica 57
Figura 6.2. Distribuição Granulométrica do resíduo sólido. 59
Figura 6.3. Foto do teste em FBR acrílico para vazões de: (a) 2 Nm^3/h; (b) 4 Nm^3/h; (c) 6 Nm^3/h; (d) 8 Nm^3/h; (e) 11 Nm^3/h; (f) 12 Nm^3/h. 60
Figura 6.4. Pelotas formadas durante o experimento de fluidização. 62
Figura 6.5. Vazão de ar vs. Pressão a montante do leito, durante o experimento de fluidização em FBR acrílico, com 3,0 kg de sólido. 63
Figura 6.6. Ciclones durante a fluidização turbulenta: (a) Ciclone 1; (b) Ciclone 2. ..64
Figura 6.7. Cromatograma de IC com sobreposição das curvas da injeção da amostra inicial (preto), experimento 7 (vermelho) e experimento 5 (verde) onde houve a maior oxidação. 66
Figura 6.8. Esquerda: sólido após oxidação a seco em mufla (experimento 5); Direita: resíduo sólido original, antes da exposição ao calor. 68
Figura 6.9. Curva de regressão dos teores de $SO_3^=$ determinados por IC vs. Teores de $SO_3^=$ determinados por MW modificado. 70
Figura 6.10. Gráfico de resíduos da regressão apresentada na Figura 6.9. 70
Figura 6.11. Curva de regressão dos teores de $SO_4^=$ determinados por IC vs. Teores de $SO_4^=$ determinados por MW modificado. 71
Figura 6.12. Gráfico de resíduos da regressão apresentada na Figura 6.11. 71
Figura 6.13. Teste F do modelo, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por IC. 75
Figura 6.14. Teste de significância de parâmetros, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por IC. 75
Figura 6.15. Respostas Previstas vs. Observadas para conversão de $SO_3^=$ por IC..76
Figura 6.16. Médias observadas e SR para conversão de $SO_3^=$ vs Tempo de Exposição e Temperatura, a partir dos dados de IC. 76
Figura 6.17. SR com limites de confiança a 95% superior e inferior e médias observadas, a partir dos resultados de IC. Vista 1. 77
Figura 6.18. SR com limites de confiança a 95% superior e inferior e médias observadas, a partir dos resultados de IC. Vista 2. 77
Figura 6.19. Matriz de Variância-Covariância para os parâmetros, a partir dos resultados de IC. 78
Figura 6.20. Limites de confiança a 95% para os parâmetros, a partir de resultados de IC. 79
Figura 6.21. Matriz de Variância-Covariância para as respostas, a partir dos resultados de IC. 79
Figura 6.22. Limites de confiança a 95% para as respostas, a partir dos resultados de IC. 80

Figura 6.23. Projeção 3D do Elipsoide a 95% de Confiança dos parâmetros reais, a partir de resultados de IC. 81
Figura 6.24. Histograma de Resíduos Observed-Predicted para SR com PDF Normal (0, S^2_Y), a partir de resultados de IC. 81
Figura 6.25. Teste F do modelo, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por MW modificado. 83
Figura 6.26. Teste de significância de parâmetros, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por MW modificado. 83
Figura 6.27. Respostas Previstas vs. Observadas para conversão de $SO_3^=$ analisadas por MW modificado. 84
Figura 6.28. Médias observadas e SR para conversão de $SO_3^=$ vs Tempo de Exposição e Temperatura, a partir dos dados de MW modificado. 84
Figura 6.29. SR com limites de confiança a 95% superior e inferior e médias observadas, a partir dos resultados de MW modificado. Vista 1. 85
Figura 6.30. SR com limites de confiança a 95% superior e inferior e médias observadas, a partir dos resultados de MW modificado. Vista 2. 85
Figura 6.31. Matriz de Variância-Covariância para os parâmetros, a partir dos resultados de MW modificado. 86
Figura 6.32. Limites de confiança a 95% para os parâmetros, a partir de resultados de MW modificado. 87
Figura 6.33. Matriz de Variância-Covariância para as respostas, a partir dos resultados de MW modificado. 87
Figura 6.34. Limites de confiança a 95% para as respostas, a partir dos resultados de MW modificado. 88
Figura 6.35. Projeção 3D do Elipsoide a 95% de Confiança dos parâmetros reais, a partir de resultados de MW modificado. 89
Figura 6.36. Histograma de Resíduos Observed-Predicted para SR com PDF Normal (0,S^2_Y), a partir de resultados de MW modificado. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Limite de emissão de poluentes. Adaptado de resolução CONAMA nº 382/2006. 6
Tabela 2.2. FGD Úmido x FGD Seco. Fonte: Walsh (2008).....8
Tabela 2.3. Composição típica do resíduo de um processo de dessulfurização por SDA. Adaptado de *Webster (1982*) e EPRI (2007). 11
Tabela 2.4. Exigências químicas para cada classe de material pozolânico a ser utilizado como aditivo. Adaptado de NBR 12653, ABNT (1999).....11
Tabela 2.5. Características e condições de oxidação de $CaSO_3$, segundo cada referência. 15
Tabela 2.6. Tipos de Reatores FBR na literatura (complemento da figura 2.9) 21
Tabela 2.7. Recuperação do sulfito com o tempo, para cada estabilizante testado. Adaptado de Lindgren e Lindbeg (1982). 28
Tabela 2.8. Características de desempenho do método para validação. Adaptado de Nagato et al. (2013).....35
Tabela 5.1. Dimensões dos Ciclones. 41
Tabela 5.2. Matriz de Projeto Experimental, com níveis codificados e reais dos fatores independentes: F_1 para Temperatura e F_2 para Tempo de Exposição.....52
Tabela 6.1. Resultado quantitativo do DRX/EDX. 57
Tabela 6.2. Resultados da varredura de elementos por EDX. 58
Tabela 6.3. Resultados de Peneiramento para o resíduo sólido. 59
Tabela 6.4. Regime de Fluidização vs. Vazão de ar vs. Pressão a montante do leito. 61
Tabela 6.5. Recuperação de $SO_3^=$ de Na_2SO_3 em análises de MW, variando o tempo de destilação e a concentração de estabilizante. 65
Tabela 6.6. Resultados de IC e MW modificado para a amostra original e após experimentos de oxidação a seco em mufla. 67
Tabela 6.7. Resultados para Conversão de $SO_3^=$, por IC e por MW modificado.....67
Tabela 6.8. Recuperação obtida para SO3= e SO4=, através de MW modificado....69
Tabela 6.9. Resultados de MW modificado para análise de $SO_3^=$ e $SO_4^=$ do resíduo de FGD antes da oxidação, em tréplicas. 72
Tabela 6.10. Estimadores de Variância calculados para cada modelo, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por IC.....74
Tabela 6.11. Estimadores de Variância calculados para cada modelo, tendo como *input* as conversões de $SO_3^=$ geradas por MW modificado. 82

NOMECLATURA

Símbolo	Significado	Unidade
B	Largura do duto de entrada do ciclone	m
$BaCl_2$	Cloreto de Bário	--
$BaSO_4$	Sulfato de Bário	--
C_D	Concentração determinada do analito, por MW	kg/kg
C_{NaOH}	Concentração da solução titulante de NaOH	Mol/L
$C_{SO_3^=}$	Concentração mássica de sulfito	kg/kg
$C_{SO_4^=}$	Concentração mássica de sulfato	kg/kg
C_T	Concentração teórica do analito	kg/kg
$CaCl_2$	Cloreto de Cáclio	--
CaO	Óxido de Cálcio	--
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de Cálcio	--
$CaSO_3$	Sulfito de Cálcio	--
$CaSO_4$	Sulfato de Cálcio	--
D'	Diâmetro de corte de partícula no ciclone	m
D_C	Diâmetro principal do ciclone	m
d_p	diâmetro médio de sauter	m
d_{pi}	Abertura da peneira	m
F_1, F_2	Fatores independentes para construção de Superfície de Resposta	Ver contexto
H	Altura do duto de entrada do ciclone	m
$H_{fluidizador}$	Altura do fluidizador, a partir da placa porosa	m
H_{leito}	Altura do leito, antes da fluidização	m
i	Índice de experimento	--
j	Índice de réplica	--
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio	--
HCl	Ácido Clorídrico	--
L	Altura do corpo principal do ciclone	m
$M_{amostra}$	Masssa de amostra pesada no início da determinação MW	kg

M_{BaSO_4}	Massa de $BaCl_2$ seco	kg
M^{i}_{SO3}	Massa inicial de sulfito	kg
M^{f}_{SO3}	Massa final de sulfito	kg
$MMBaSO_4$	Massa molar sulfato de bário	g/mol
$MMSO_3^{=}$	Massa molar sulfito	g/mol
$MMSO_4^{=}$	Massa molar sulfato	g/mol
N	Número de voltas feitas pelo gás no interior do ciclone	--
N_E	Número de experimentos do projeto experimental	--
P_i	Número de réplicas do experimento *i*	
Q	Vazão volumétrica	m^3/s
S_R^2	Estatística soma de quadrados de resíduos SR do tipo *Average - Predicted*	Ver contexto
S_L^2	Estatística soma de quadrados de resíduos de experimentos do tipo *Observed - Average*	Ver contexto
S_Y^2	Estatística soma de quadrados de resíduos SR do tipo *Observed - Predicted*	Ver contexto
V_{NaOH}	Volume de solução de NaOH utilizado na titulação	L
v	Velocidade de entrada do gás no duto de entrada do ciclone	m/s
x_i	Fração mássica retida na peneira	kg/kg
Y	Variável Dependente ou Resposta de modelo SR	Ver contexto
Y_{ij}^{E}	Resposta Observada da Réplica *j* no experimento *i*	Ver contexto
$\overline{Y}_i^{E}$	Resposta Observada Média do experimento *i*	Ver contexto
$\hat{Y}$	Valor Estimado de Variável Dependente ou Resposta de modelo SR	Ver contexto
$\hat{Y}_i$	Valor Estimado de Variável Dependente ou Resposta de modelo SR sobre experimento *i*	Ver contexto
z	Altura da corpo cônico do ciclone	m
	Nomeclatura associada a símbolos gregos	
β_k	Valor Correto do Parâmetro *k* de modelo SR	Ver contexto

$\hat{\beta}_k$	Valor Estimado do Parâmetro *k* de modelo SR	Ver contexto
$\sigma_\varepsilon{}^2$	Variância Fundamental do Processo	Ver Contexto
μ	Viscosidade do gás	kg/(m.s)
ρ	Densidade do gás	kg/m^3
ρ_s	Densidade do sólido	kg/m^3

ABREVIAÇÕES

CV	Coeficiente de Variação
DP	Desvio Padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
DRX	Difratometria de raio-X
EDX	Espectrometria de Fluorescência de raio-X
FBR	*Fluidized bed reactor* (Reator de leito fluidizado)
FGD	*Flue gas desulfurization* (Dessulfurização de gases exaustos)
IC	Cromatografia de íons
MW	Monier-Williams
PDF	*Probability Density Function* (Função Densidade de Probabilidade)
SDA	*Spray Dryer Absorber*
SR	Superfície de Resposta
SRM	Metodologia da Superfície de Resposta

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é uma mistura de hidrocarbonetos formada pela decomposição de matéria orgânica durante milhões de anos, sob determinadas condições de temperatura e pressão. O carvão está disponível em uma grande variedade de formas e pode ser facilmente estocado nas proximidades dos centros consumidores. A geração de energia a partir do carvão mineral em termelétricas não depende de condições climáticas, podendo ser utilizado como *backup* para geração eólica e hidrelétrica. Dessa forma, apesar dos desafios impostos ao setor energético, em especial o aquecimento global e a busca por uma matriz energética cada vez mais renovável, o carvão mineral segue figurando como estratégico para atender a crescente demanda de energia de forma segura (EPE, 2016).

Usinas termelétricas a carvão desempenham um papel vital na geração de energia no mundo. De acordo com a *World Coal Association*, as termelétricas a carvão fornecem atualmente 41% da energia global (WORLD COAL ASSOCIATION, 2015). Em âmbito nacional, plantas termelétricas a carvão vêm ganhando importância no sistema energético brasileiro. Devido à recente escassez de água, que reduziu a energia fornecida pelo sistema de usinas hidrelétricas, o Brasil deu partida em todas suas unsinas termelétricas que estavam ociosas antes da crise hídrica (DEZEM, 2014). De acordo com o Estudo de Demanda de Energia 2050, elaborado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), a demanda energética brasileira irá dobrar entre 2013 e 2050, tornando a utilização de termelétricas a carvão inevitável em um cenário de curto prazo (EPE, 2014). A Figura 1.1 apresenta a projeção da demanda total brasileira de energia por setor até 2050, ilustrando o aumento da demanda energética brasileira.

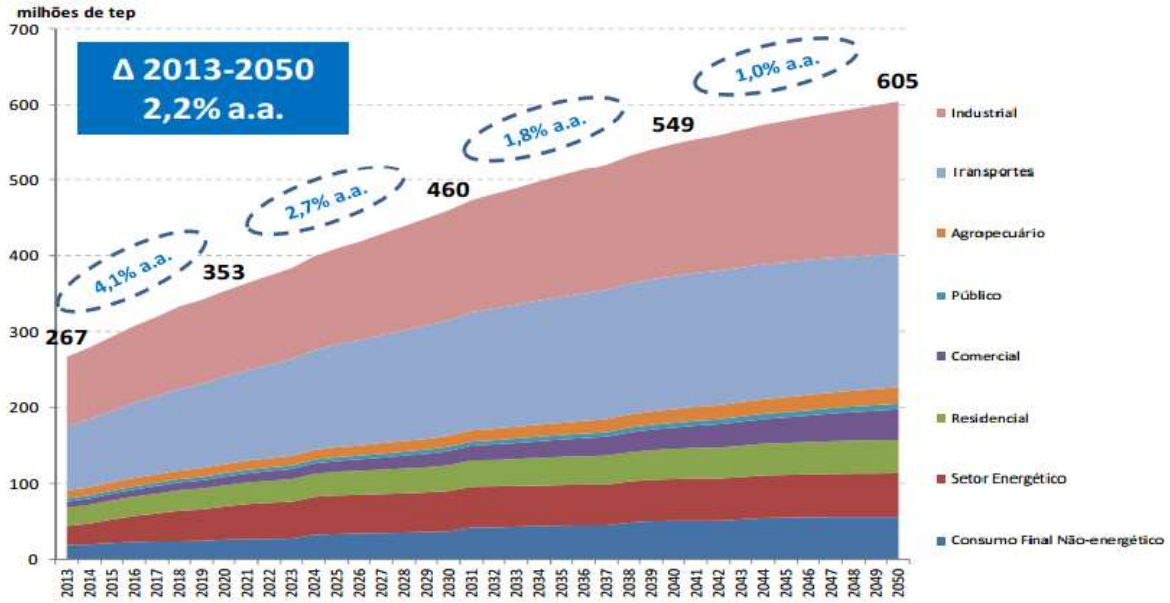

Figura 1.1. Demanda total brasileira de energia por setor até 2050. Fonte: EPE (2014)

No Brasil, o carvão mineral responde por 3,2% da oferta interna de eletricidade (EPE, 2016). Dada a grande disponibilidade desse recurso energético no sul do país a preços estáveis e relativamente baixos, o carvão torna-se uma opção importante no mix energético. Para isso, é necessário desenvolver tecnologias de geração térmica a carvão com emissões reduzidas de gases poluentes e particulados a preços mais competitivos (EPE, 2016).

O aumento da atividade de termelétricas a carvão significa que maiores volumes de cinzas volantes serão produzidas, material este geralmente destinado a aterros. Essa deposição em aterros pode causar impactos ambientais como lixiviação de substâncias potencialmente tóxicas no solo e água subterrâneas e mudança na composição da vegetação nas proximidades do aterro (EROL et al., 2008; ZHAO et al., 2010).

A formação de chuvas ácidas é a principal consequência da liberação de SO_2 na atmosfera, causando danos a construções, vegetações e águas (YOU; XU, 2010; ZHAO et al., 2008). O SO_2 também é considerado tóxico para os humanos por inalação (LIU et al., 2010). Ao longo dos anos, os padrões de emissão deste poluente vêm se tornando cada vez mais restritos (YOU; XU, 2010). Portanto, para termelétricas a carvão que emitem SO_2 acima das concentrações permitidas pela legislação local, são instaladas unidades de dessulfurização (FGDs) de gases

exaustos para diminuição das emissões de SO_2, que produzem sólidos que são misturados às cinzas volantes.

Os processos de FGD são geralmente classificados como seco, semi-seco ou úmido, dependendo da quantidade de água consumida no processo. Os processos de FGD semi-seco consomem menos água e demandam um menor investimento inicial (DAHLAN et al., 2009; ZHANG et al., 2008; ZHOU; WANG; ZHANG, 2009). Por outro lado, a eficiência de remoção de SO_2 é menor no FGD semi-seco, os custos operacionais são maiores e o $CaSO_3$ é gerado predominantemente ao $CaSO_4$ (BIGHAM et al., 2005; CÓRDOBA, 2015; LIU; SHIH; YANG, 2010). O $CaSO_3$ gerado é instável e pode liberar SO_2 a altas temperaturas ou em atmosferas ácidas (ZHOU et al., 2009), o que restringe o reúso de produtos de dessulfurização misturados com cinzas volantes.

Um destino apropriado para este resíduo pode ser a indústria cimenteira, se o $CaSO_3$ puder ser oxidado a $CaSO_4$, aumentando o potencial pozolânico do material. De acordo com a NBR 12653 da ABNT (1999), um máximo de 5% m/m de $SO_3^=$ é permitido neste tipo de resíduo para que ele possa ser utilizado como aditivo em cimento.

Neste contexto, a presente dissertação aborda a caracterização composicional de resíduos sólidos de FGD misturados a cinzas volantes, antes e após o seu tratamento por oxidação em mufla de laboratório. O texto está estruturado em 7 capítulos. No Capítulo 2, a origem e as principais características do resíduo sólido são elucidadas, assim como suas atuais aplicações. Também no Capítulo 2, são descritas a metodologias analíticas usuais para caracterização do sólido. No Capítulo 3 a justificativa e relevância da dissertação é apresentada e no Capítulo 4 os objetivos são expostos. No Capítulo 5 os métodos utilizados são descritos e no Capítulo 6 os resultados obtidos são apresentados e discutidos. Finalmente, no Capítulo 7, as conclusões e recomendações da dissertação são apresentadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, apresenta-se o contexto tecnológico no qual se insere a dissertação. A origem do resíduo sólido, suas características e destinações são abordados, assim como as metodologias analíticas disponíveis para monitoramento de sua composição química.

2.1 Termelétricas a carvão

De acordo com Lora e Nascimento (2004), o procedimento usual para a queima do carvão em térmicas envolve as seguintes etapas:

- O Carvão é levado às usinas e acumulado em pilhas;
- Por meio de correias transportadoras, o carvão segue ao setor de preparação de combustível, o que inclui uma trituração preliminar e uma etapa de pulverização nos moinhos;
- O Carvão, na granulometria requerida, é armazenado em silos;
- Dos Silos, o carvão é enviado para a sua queima na fornalha da caldeira, sendo ali injetado por meio de queimadores.

Nas superfícies de aquecimento, é gerado o vapor superaquecido que é fornecido às turbinas. O vapor condensa nas superfícies do tubo do condensador, sendo o calor latente removido utilizando a água de resfriamento de uma fonte fria que é levada ao condensador pelas bombas de circulação. O condensado, logo após as bombas, passa pelo aquecedor de baixa pressão, pelo desaerador, bomba de alimentação e aquecedores de alta pressão, retornando à caldeira, fechando o ciclo. A eletricidade produzida no gerador é convertida para a tensão requerida e fornecida aos consumidores por meio das linhas de transmissão. A Figura 2.1 apresenta o perfil esquemático do processo de produção de energia elétrica a partir de carvão mineral (ANEEL, 2008).

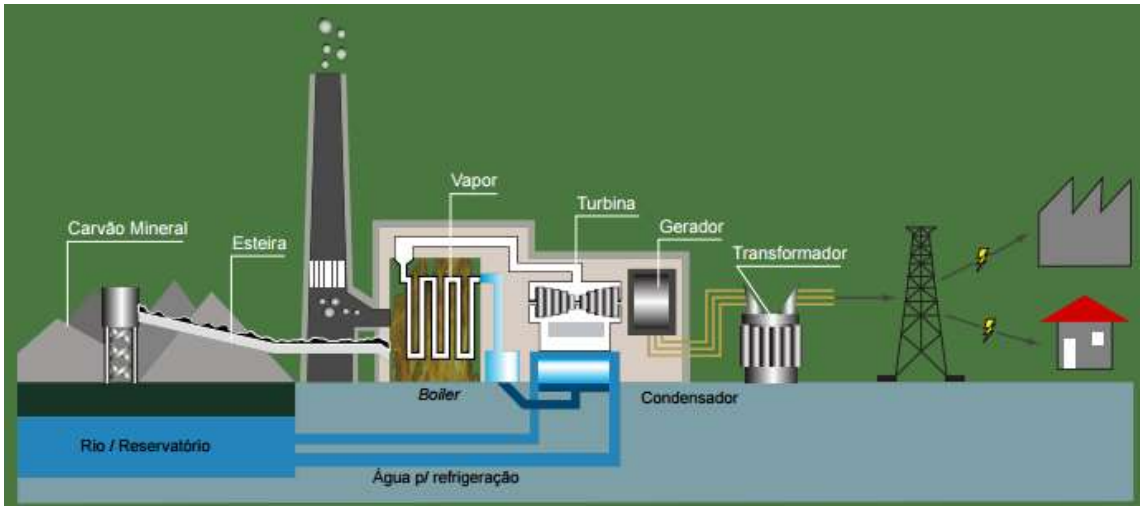

Figura 2.1. Perfil esquemático do processo de produção de energia elétrica a partir da queima de carvão mineral. Fonte: *ANEEL (2008)*.

O processo descrito, envolvendo os componentes bomba, gerador de vapor, turbina e condensador é na realidade um ciclo de Rankine, que converte calor em trabalho. Em um ciclo de Rankine simples, líquido saturado deixa o condensador, é pressurizado pela bomba e alimenta a caldeira, onde é aquecido a pressão constante gerando vapor superaquecido que em seguida expande através de uma turbina para gerar trabalho. Idealmente, esta expansão é adiabática e reversível. Por último, o fluído passa pelo condensador retornando ao estado de líquido saturado. Teoricamente, a expansão na turbina é isentrópica, ou seja, a entropia inicial é igual à final (MORAN e SHAPIRO, 2002). A Figura 2.2 apresenta o diagrama de um ciclo de Rankine simples e seu gráfico Temperatura vs. Entropia.

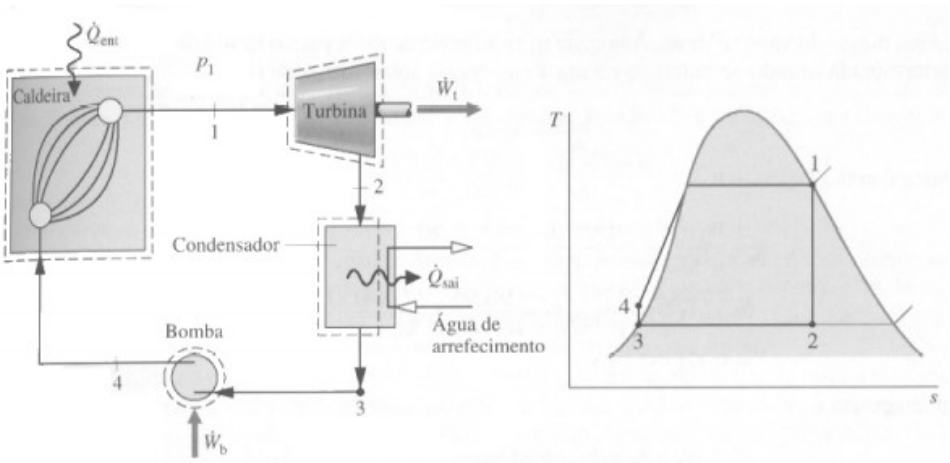

Figura 2.2. Diagrama de um ciclo de Rankine simples e seu gráfico Temperatura vs. Entropia. (MORAN e SHAPIRO, 2002).

A queima do carvão mineral na caldeira produz resíduos classificados como cinzas de fundo (*bottom ashes*), cinzas volantes (*fly ashes*) e gases exaustos da combustão, estes compostos principalmente por óxidos de enxofre (SO_X), óxidos de nitrogênio (NO_X), dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água. A cinzas de fundo não integram o efluente aéreo, que é a mistura das cinzas volantes com os gases exaustos da combustão. As cinzas volantes, compostas principalmente por dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3), são coletadas geralmente em precipitadores eletrostáticos (TISSOT e MISSEL, 2011). Já os gases exaustos precisam ser adequados aos limites de emissão de poluentes antes de serem liberados pela chaminé da termelétrica. A Tabela 2.1 apresenta os limites de emissão de poluentes, segundo resolução do CONAMA nº 382/2006.

Tabela 2.1. Limite de emissão de poluentes. Adaptado de resolução CONAMA nº 382/2006.

Poluente	Limite emissões
Material Particulado	80 mg/Nm^3
SO_2	400 mg/Nm^3
NO_X	400* mg/Nm^3
Umidade nos gases	10%
* O NO_X pode ir pontualmente a 550 mg/Nm^3	

2.1.1 Dessulfurização de gases exaustos (FGD)

O dióxido de enxofre (SO_2) liberado sem controle reage com o oxigênio e com a água presentes na atmosfera gerando o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que precipita na forma de chuva ácida. O SO_2 gerado na combustão do carvão é diretamente proporcional ao teor de enxofre do carvão utilizado. O carvão nacional é, de forma geral, mais rico em enxofre. No caso do carvão extraído da jazida de Cambuí no Paraná, o teor de enxofre pode chegar a 6,0%. Já no caso do carvão colombiano, o teor de enxofre fica entre 0,35% e 1%, enquanto o carvão americano tem o teor de enxofre entre 1,0% e 2,5% (ABCM, 2006).

Dessa forma, a remoção de SO_2 tem sido uma questão de preocupação mundial em plantas termelétricas a carvão. Em um processo de desulfurização, o SO_2 é separado dos gases exaustos por contato com um absorvente ou adsorvente, que

pode ser injetado diretamente em caldeira de combustão, em duto na saída da caldeira ou em equipamento projetado para esta finalidade (SANTOS, 2007). As tecnologias de *Flue Gas Desulfurization* (FGD) podem ser classificadas de acordo com o consumo de água ou de acordo com o reagente utilizado na desulfurização (ZHANG et al., 2015). A partir do consumo de água, as tecnologias FGD podem ser classificadas como FGD seco, semi-seco ou úmido. Já com relação ao reagente utilizado, as tecnologias FGD podem ser classificadas como baseadas em espécies de cálcio ($CaCO_3$/CaO/$Ca(OH)_2$), espécies sódio alcalinas (NaOH), espécies de zinco (ZnO) e espécies de amônia. Dessas, a escolha geralmente adotada por termelétricas a carvão de grande capacidade é o FGD úmido baseado em espécies de cálcio devido às maiores eficiências de desulfurização e também devido à maior disponibilidade dos reagentes (HJULER e DAM-JOHANSEN, 1994; KIIL et al., 1998; XIE et al., 2012)

As tecnologias de FGD seco e semi-seco baseadas em cálcio, quando comparadas ao FGD úmido baseado em cálcio, são consideradas mais simples, demandando um investimento inicial menor e um menor consumo de água (DAHLAN et al., 2009; ZHANG et al., 2008; ZHOU et al., 2009). Por outro lado, as eficiências de desulfurização são menores e o subproduto gerado é mais rico em sulfito de cálcio ($CaSO_3$), que pode ser oxidado à sulfato de cálcio ($CaSO_4$) na atmosfera ou em contato com a água (LEE et al., 2007; LIU et al., 2013) tornando este subproduto inapropriado para utilização como material de construção. Dessa forma, os subprodutos de FGD seco e semi-seco baseados em cálcio são tradicionalmente classificados como rejeito, devido ao elevado teor de $CaSO_3$. A Tabela 2.2 apresenta as principais diferenças entre FGD seco e úmido.

Segundo Walsh (2008), a porcentagem de enxofre no gás é o fator mais importante de decisão entre as duas alternativas, destacando que o processo úmido pode acomodar teores de enxofre inferiores aos previstos no projeto da termelétrica, enquanto que o processo seco tem desempenho frente ao teor de enxofre mais impactado.

Tabela 2.2. FGD Úmido x FGD Seco. Fonte: Walsh (2008).

	FGD Úmido	**FGD Seco**
CAPEX	Maior	Menor
Consumo de Reagentes	Menor	Maior
Eficiência de Remoção de SO_2	Acima de 95%	Abaixo de 95%
Consumo de água	Alto	Menor
OPEX	Baixo	Alto
Teor de enxofre (adequação do processo)	>2%	<2%
Utilização de Subproduto	Possível	Raro

A principais reações que ocorrem em um FGD baseado em cálcio, utilizando como reagente cal (CaO) ou calcário ($CaCO_3$), ou um mistura de ambos, são apresentadas nas Equações 2.1 a 2.5 (CÓRDOBA, 2015).

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \tag{2.1}$$

$$Ca(OH)_2 + SO_2 + H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 2H_2O \tag{2.2}$$

$$CaCO_3 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 2H_2O + CO_2 \tag{2.3}$$

$$CaSO_3 \cdot 2H_2O + 0.5O_2 \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \tag{2.4}$$

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 \cdot 2H_2O \tag{2.5}$$

Em sistemas FGD úmido, utiliza-se normalmente calcário ($CaCO_3$) como reagente e há uma quantidade maior de água na solução que é dispersada no gás exausto quente. No contato, uma parte da água evapora, e o resto é retido na forma de lama no fundo do tanque junto com os sub-produtos da dessulfurização. No fundo do tanque, há injeção de ar comprimido ou oxigênio na lama para forçar a oxidação do sulfito de cálcio, representada pela Equação (2.4) (SRIVASTA, 2000). No caso do FGD seco ou semi-seco, que utiliza como reagente predominantemente CaO em pó seco ou em suspensão, quase toda a água (quando presente) evapora no contato com o gás exausto quente, gerando um resíduo sólido, e não é possível realizar esta

oxidação forçada. Devido ao baixo nível de oxigênio no gás exausto, em torno de 4% (ANGEVINE et al., 1992) do $CaSO_3$ é oxidado a $CaSO_4$. Desta forma, haverá uma quantidade maior de $CaSO_3$ nos resíduos de FGD seco e semi-seco. A Figura 2.3 apresenta um típico processo de FGD úmido, com injeção de ar comprimido na lama para forçar a oxidação do sulfito.

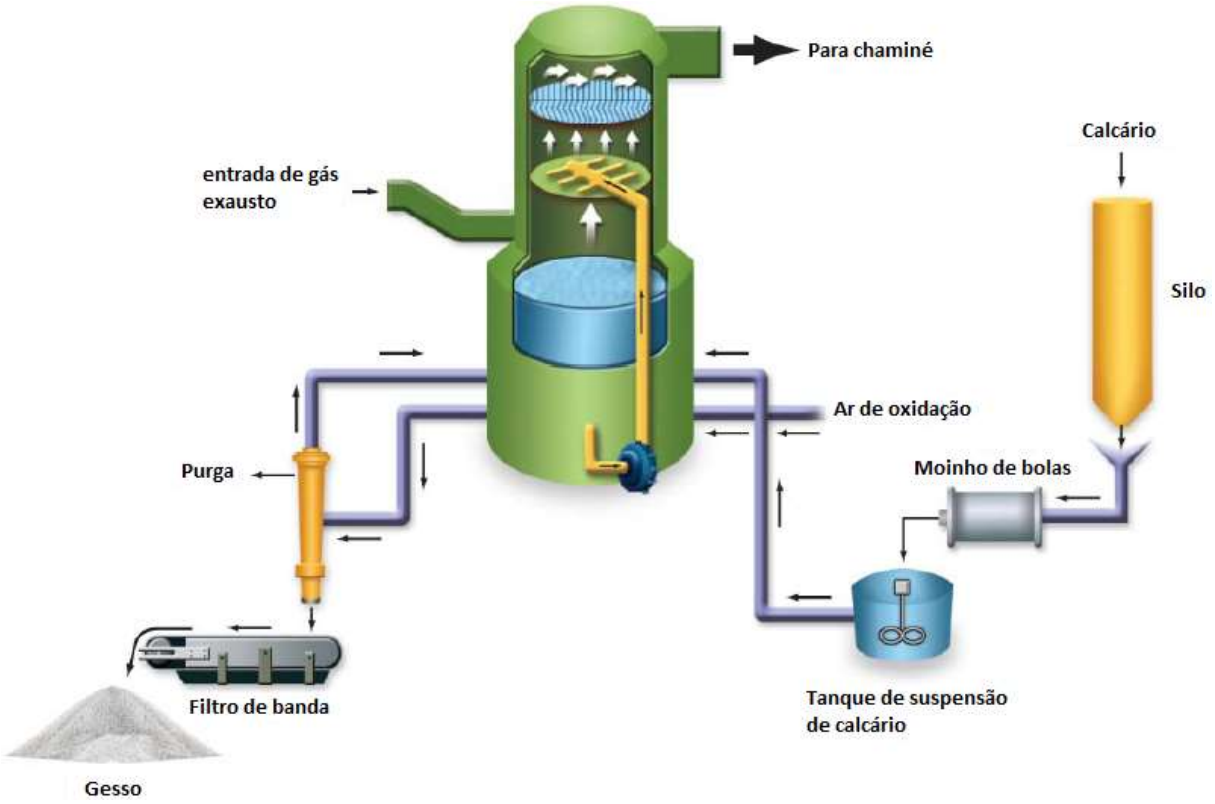

Figura 2.3. Processo FGD úmido típico com $CaCO_3$ – Absorvedora do tipo leito circulante. Adaptado de Walsh (2008).

A tecnologia de FGD seco ou semi-seco é uma modificação do processo *Spray Dryer Absorber* (SDA), onde uma lama contendo o absorvente (neste caso o $CaO/Ca(OH)_2$) é forçada por atomizadores, gerando pequenas gotas que entram em contato com o gás (RUIZ, 2008). O gás de combustão entra em contato com o absorvente alcalino, introduzido como suspensão ou em pó seco, sendo o resíduo seco recolhido em equipamento de despoeiramento (BASTOS, 2011).

Srivasta (2000) indica que a tecnologia SDA é principalmente utilizada em aplicações com baixos teores de enxofre (<1%) ou com teores medianos (1-3% de

enxofre), sendo o seu desempenho limitado também pelo teor de cloro no carvão. É a tecnologia mais empregada após o FGD úmido com calcário (BASTOS, 2011). A Figura 2.4 apresenta diagrama esquemático do processo, envolvendo *Spray Dryer* (atomizador) e unidade de despoeiramento. O efluente gasoso (gás de queima) entra em contato com o leite de cal após atomização, resultando na evaporação da água e na formação de sufito, sulfato e cloreto de cálcio, removidos pelo fundo do SDA e despoeirado em filtro de manga. A mistura é usualmente estabilizada com cinzas volantes para deposição em aterro. (BASTOS, 2011).

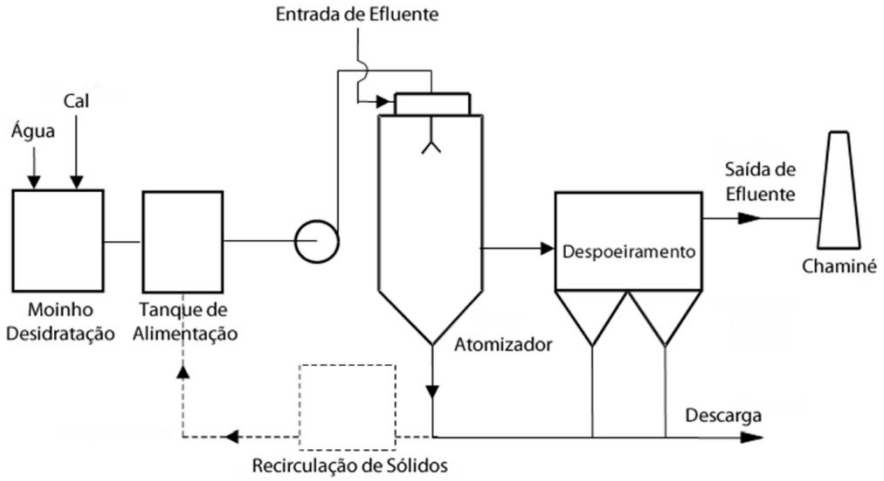

Figura 2.4. FGD seco com tecnologia SDA. Fonte: Bastos (2011).

2.1.2 Resíduos sólidos de FGD: Características e Destinação

O resíduo sólido de termelétricas a carvão que utilizam SDA para remoção de SO_2 é normalmente uma mistura de cinzas volantes e sub-produtos da reação de dessulfurização, que apresenta elevado teor de $CaSO_3$. A Tabela 2.3 mostra a composição típica dessa mistura. Este resíduo sólido muitas vezes é depositado em aterros. O $CaSO_3$ presente na mistura, no entanto, é instável e poderia novamente liberar SO_2 a temperaturas altas ou em atmosferas ácidas (ZHOU et al., 2009). Além disso, as cinzas volantes presentes na mistura podem causar impactos ambientais negativos, como a lixiviação de substâncias potencialmente tóxicas no solo e a mudança da composição da vegetação perto do aterro (CARLSON e ADRIANO, 1993; EROL et al., 2008; ZHAO et al., 2010).

De acordo com a NBR 12653 da ABNT (1999), que fixa as condições exigíveis para materiais pozolânicos para uso como aditivos, as cinzas volantes provenientes

de termelétricas são classificadas como material pozolânico classe C e devem ter um teor máximo de $SO_3^=$ de 5%. Segundo Zhang et al. (2008), os resíduos sólidos compostos de cinzas volantes misturadas com subprodutos de FGD seco e semi-seco contêm entre 10% e 17% $SO_3^=$, tornando portanto este resíduo impróprio para uso como material pozolânico aditivo. A Tabela 2.4 apresenta as exigências químicas para uso de cinzas volantes como material pozolânico aditivo, segundo a NBR12653 (1999).

Tabela 2.3. Composição típica do resíduo de um processo de dessulfurização por SDA. Adaptado de *Webster (1982*) e EPRI (2007).

Material	*Webster, (1982*) % m/m	EPRI (2007) % m/m[a]
Cinzas Volantes (SiO_2 Fe_2O_3 Al_2O_3 Na_2O + K_20)	72	0 - 85
$CaSO_3$	15	15 - 75
$CaSO_4$	9	2 - 30
$Ca(OH)_2$	-	0 - 25
CaO	1	1 - 30
$CaCl_2.4H_2O$	-	1 - 15
Água	3	1 - 4

[a] Faixa considerando a existência ou não de pré-coleta de cinzas volantes

Tabela 2.4. Exigências químicas para cada classe de material pozolânico a ser utilizado como aditivo. Adaptado de NBR 12653, ABNT (1999).

Propriedades	Classe de Material Pozolânico		
	N	C	E
SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3, % mínimo	70	70	50
$SO_3^=$, % máximo	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade, % máximo	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, % máximo	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis em Na_2O, % máximo	1,5	1,5	1,5

Apesar desta limitação, há algumas aplicações para os resíduos de FGD seco reportadas na literatura. Em 2010, nos Estados Unidos, foram produzidas 1.405.952 t deste resíduo, com utilização de 584.112 t (41,5%) (WU et al., 2013). Os principais usos de resíduo sólido de FGD seco nos EUA estão ilustrados na Figura 2.5.

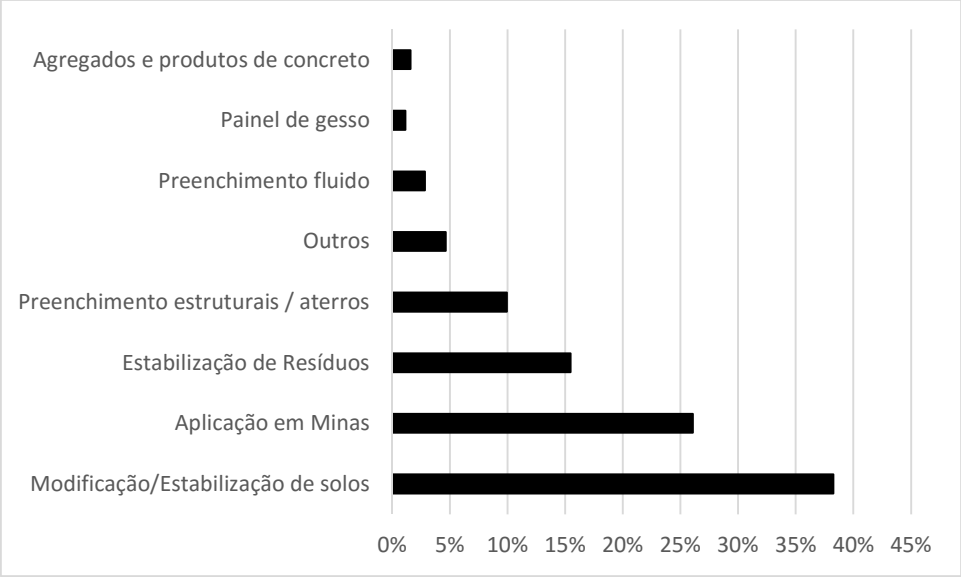

Figura 2.5. Distribuição de uso de resíduo sólido de FGD seco nos EUA. Baseado em Wu et al. (2013).

Um uso em alta escala de resíduos sólidos alcalinos de FGD é em recuperação de minas, sendo utilizado como preenchimento de vazios dentro das minas (EPRI, 2007). A Associação Americana de Cinzas de Carvão reportou o uso de 115.696 t de resíduo de SDA em 2006 em aplicação em minas (EPRI, 2007). Há relatos de uso dos resíduos de SDA também em aplicações agrícolas, em substituição a outros materiais contendo cálcio e magnésio para neutralização de solos (*liming materials*). No entanto, os sulfitos presentes no resíduo podem ser prejudiciais a plantas, produzindo H_2S em condições de anaerobiose (EPRI, 2007).

O uso de resíduos sólidos de SDA em placas para paredes também é reportado. O processo utiliza as mesmas instalações para fabricação de placas de cimento, e tem propriedades de resistência a incêndios. As placas consistem de mistura de resíduo de SDA (~40%), cinzas volantes (~10%), papel reciclado (10%), cimento e aditivos. Os painéis são submetidos a cura em autoclave (EPRI, 2007).

2.1.3 Processo oxidativo de $CaSO_3$ presente em resíduos sólidos de FGD

Como reportado, as destinações comerciais do resíduo sólido de FGD seco e semi-seco são muito limitadas, principalmente devido ao teor elevado de $CaSO_3$ presente. Um processo capaz de oxidar o $CaSO_3$ a $CaSO_4$ aumentaria o valor do resíduo, tornando-o um produto comercializável. Este processo deve ser realizado, de preferência, em um sistema próximo à geração dos resíduos sólidos, tomando benefício das utilidades da planta e evitando gastos com transporte de material.

Dale Ritchey et al. (1995) reportaram que o $CaSO_3$ de resíduo sólido de SDA foi completamente oxidado a $CaSO_4$ em soluções aquosas em 5 semanas. Lee et al. (2007) reportaram que $CaSO_3$ foi completamente oxidado em um solo contendo misturas de resíduos FGD em 21 dias. Estas aplicações apresentam, no entanto, a desvantagem de utilizarem longos tempos, grandes quantidades de água ou envolverem custos relativos à deposição e mistura dos resíduos com solo em aterros, demandando também grandes áreas.

Um processo para oxidação seca de $CaSO_3$ de resíduo de SDA em um reator de leito fluidizado (FBR) é descrito em Andreasen et al. (1982). Resíduos sólidos com composição variando de 18% m/m a 35% m/m $CaSO_3$ foram oxidados em um FBR, em temperaturas de 350 ºC a 600 ºC e um grau de oxidação máximo de 94% foi obtido. Como não há separação das cinzas volantes antes do SDA, o resíduo sólido submetido a oxidação é na verdade uma mistura de sub-produtos de SDA com cinzas volantes.

Angevine et al. (1992) patentearam processo para oxidação de resíduos sólidos de FGD seco, em FBR. O resíduo é oxidado em FBR em faixa de temperatura entre 700°C a 1000°C produzindo *pellets* totalmente oxidadas de sulfato de cálcio. Esta patente apresenta, ainda, a proposta de separar as cinzas volantes antes do FGD, de forma realizar a oxidação apenas dos sub-produtos do FGD seco, evitando assim gastar energia aquecendo cinzas volantes e permitindo a obtenção de *pellets* ao final do processo compostos majoriariamente de $CaSO_4$. A Figura 2.6 apresenta o esquema do processo proposto pela patente.

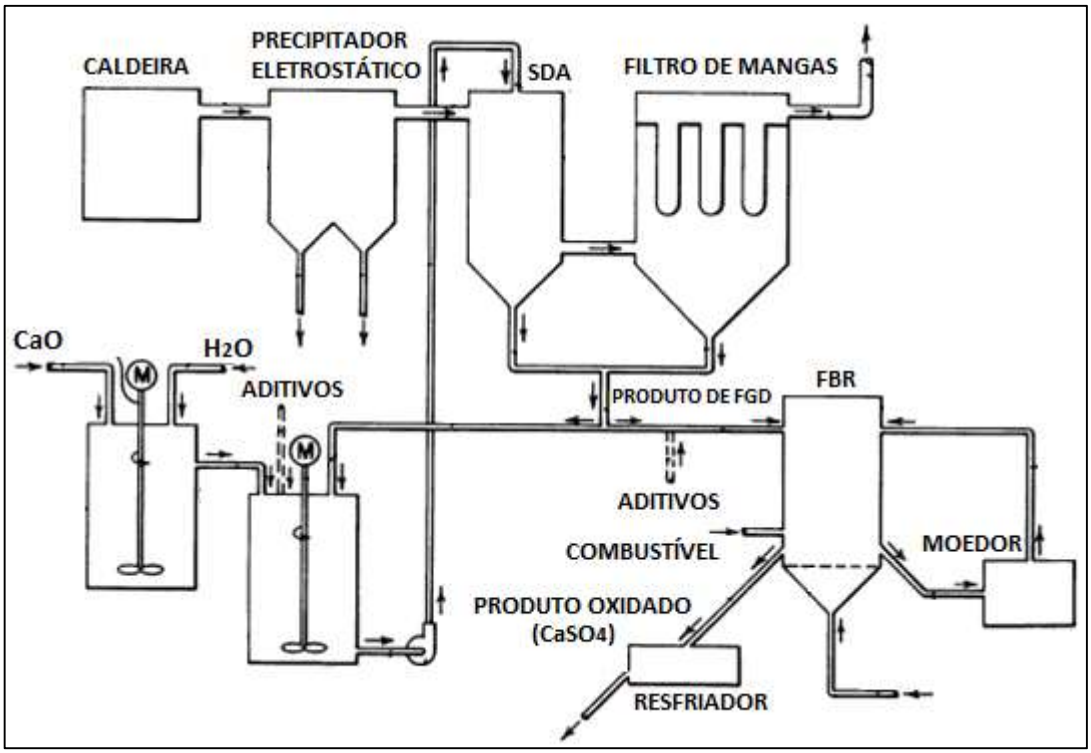

Figura 2.6. Equema do processo de oxidação a seco de resíduos de dry FGD, adaptado de Angevine et al. (1985).

Ostroff e Takvoryan (1975) propõem sistema que emprega ozônio para efetuar a oxidação $CaSO_3$ a $CaSO_4$ no resíduo proveniente de SDA. A publicação reinvindica um processo rápido de oxidação, mas apresenta a necessidade de geração de ozônio junto ao sistema.

Bloss e Mohn (1984) apresentam processo de tratamento de mistura de resíduos contendo até 70% de cinzas volantes e até 30% de sub-produtos de FGD. O tratamento é uma oxidação seca de $CaSO_3$ em $CaSO_4$ utilizando ar em combustor na faixa de 400ºC a 600ºC. Os autores reivindicam que uma quantidade considerável da energia necessária para o processo é gerada pela própria oxidação do $CaSO_3$, que é uma reação exotérmica (calor de reação de aproximadamente 250 kJ/mol). Quanto maior o teor de $CaSO_3$ no material a ser tratado, menos energia precisa ser fornecida ao combustor.

Tsuchiyama et al. (2001) apresentam equipamento de oxidação composto por duas seções de leito fluidizado para oxidação de CaS (sulfeto de cálcio e não sulfito de cálcio) em resíduos de termoelétricas a carvão. No segundo estágio, é injetada

mistura oxidante composta de nitrogênio, oxigênio e vapor. No primeiro leito, carvão é adicionado.

A Tabela 2.5 apresenta as principais características e condições reacionais para oxidação do conteúdo de $CaSO_3$ presentes em resíduos de FGD.

Tabela 2.5. Características e condições de oxidação de $CaSO_3$, segundo cada referência.

Referência	Pré-coleta de cinzas volantes	Equipamento	Faixa de temperatura (ºC)	Grau de oxidação (%)
Bloss e Mohn (1984)	Parcial	Combustor	400 a 600	Não reportado
Angevine et al. (1992)	Sim	FBR	700 a 1000	100%
Andreasen et al. (1982)	Não	FBR	350 a 600	94%

2.1.3.1 Reatores de Leito Fluidizado

Uma reação de oxidação a seco de resíduos de FGD em escala industrial deve apresentar certas características, como uma alta eficiência de contato gás-sólido, alta oferta de oxigênio e uma boa homogenização dos sólidos. Um sistema de fluidização pode fornecer tais características, além de ser uma operação facilmente implementável de forma contínua (LIM et al., 1995). O diâmetro das partículas e a densidade do sólido são as principais características úteis para prever a fluidização do sólido. A Figura 2.7 apresenta a classificação de sólidos para fluidização de Geldart, de acordo com densidade e tamanho de partícula (GELDART, 1973).

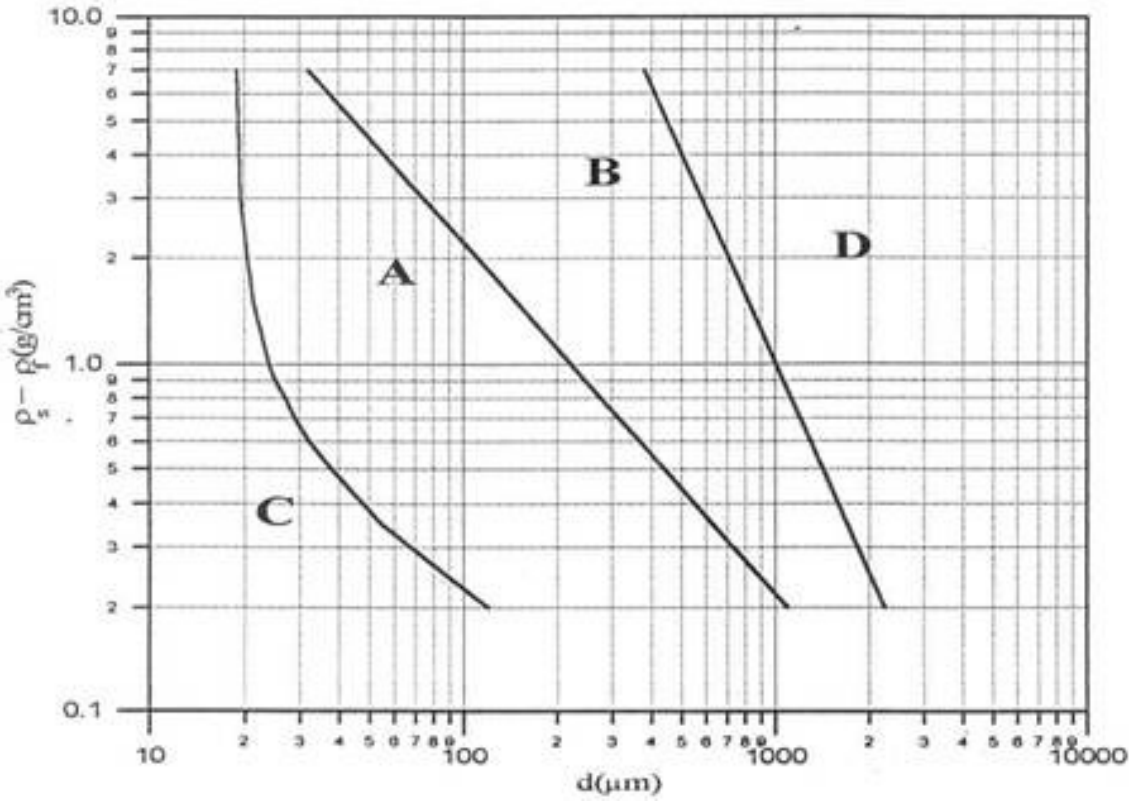

Figura 2.7. Classificação de sólidos de Geldart *(GELDART, 1973)*.

- Grupo A: Partículas com diâmetro 30μm < d_p < 100μm, e/ou baixa densidade, ρ_s < 1.4 g/cm^3. Esses sólidos fluidizam fácil e suavemente com pequena velocidade de gás e de forma borbulhante ou turbulenta para altas vazões de gás. São consideradas partículas ideais para a fluidização em fase densa. Exemplos típicos de sólidos desse grupo são os catalisadores utilizados nas unidades de craqueamento catalítico (FCC), cimento, cinzas e carvão pulverizado.

- Grupo B: Partículas com tamanho médio entre 100μm < dp < 800μm e densidade entre 1.4 g/cm^3 < ρ_s < 4 g/cm^3. Esses sólidos fluidizam vigorosamente com a formação de bolhas, as quais podem crescer de tamanho ao longo do processo. Sólidos desse grupo não são indicados para a fluidização em fase densa, pois podem provocar instabilidade, entupimento, vibração na tubulação e altas pressões no reator. Areia fina, alumina e PVC são as partículas mais representativas para este grupo.

- Grupo C: Partículas muito finas e coesas, com aspecto de pó, possuem d_p < 20 µm. Para esses sólidos, a fluidização é bastante complicada, pois as forças inter-particulares são maiores que a força resultante da ação do gás. Normalmente, são partículas de cimento, pó de arroz, farinha e amido.

- Grupo D: São partículas grandes, d_p >1 mm, e/ou densas. No leito, pode ocorrer grande formação de bolhas ou caminhos preferenciais. Secagem de grãos de feijão, torrefação de café, gaseificação de carvão e calcinação de metais são exemplos de aplicações em leitos fluidizados para partículas desse grupo.

Outras propriedades do sólido, tais como angularidade, rugosidade superficial e composição, podem afetar a qualidade da fluidização. Muitos sistemas gás-sólido experimentam uma grande variedade de regimes de escoamento conforme a vazão de gás na base do leito é aumentada, causando com que a força de arraste sobre as partículas cresça, podendo superar a força peso exercida pela gravidade sobre os sólidos. Durante a fluidização, dependendo da velocidade superficial do gás (u_0), podem surgir regiões com baixa densidade de sólidos conhecidas como bolhas.

A Figura 2.8 apresenta regimes de fluidização gás-sólido para a indústria de processos químicos e tratamento de minérios (JAKOBSEN, 2008).

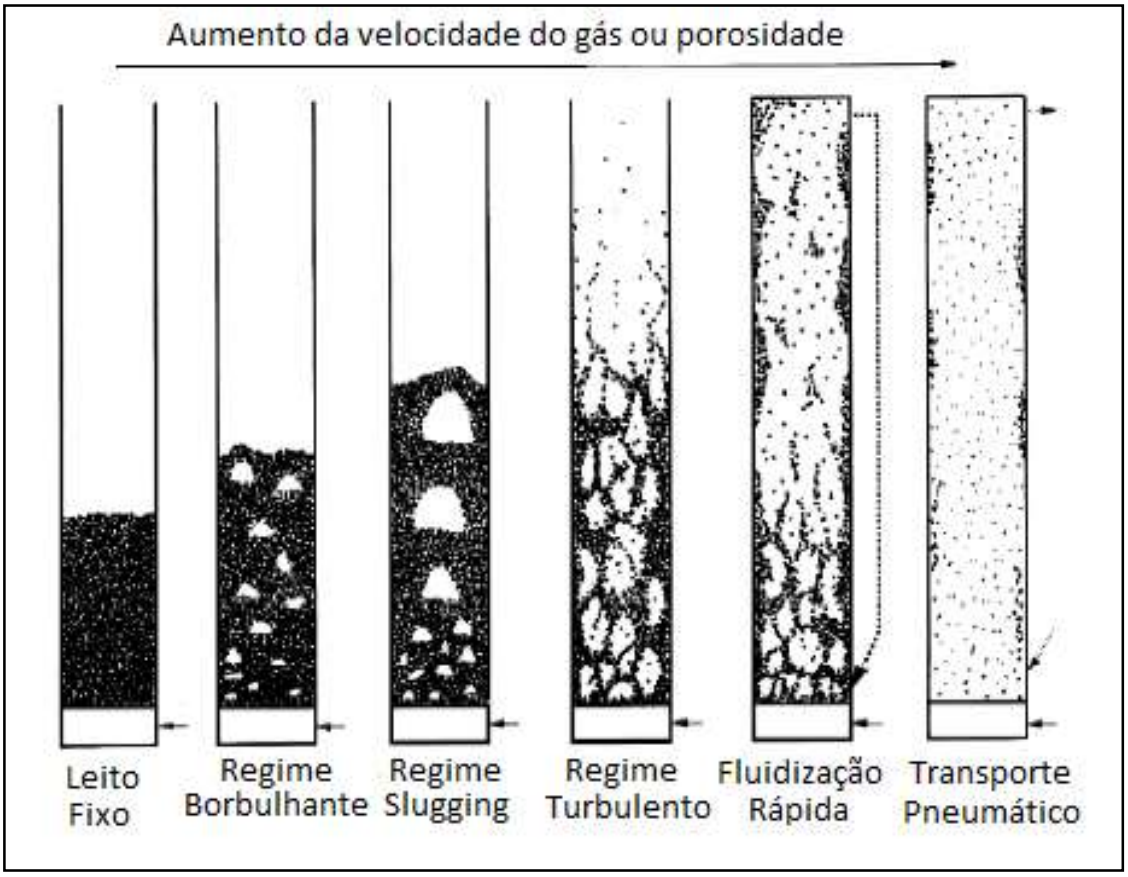

Figura 2.8. Regimes de Escoamento em Leitos de Sólido Fluidizado (JAKOBSEN, 2008).

De acordo com Jakobsen (2008), as principais características dos vários regimes de escoamento/fluidização gás-sólido são:

- Leito fixo: Fluido, com baixa velocidade, escoa entre os espaços vazios entre as partículas estacionárias de um leito de partículas finas.

- Leito expandido: Com aumento da velocidade, as partículas vibram e se separam em áreas restritas.

- Mínima Fluidização: Com mais um aumento na velocidade do gás, as partículas ficam suspensas no leito. Neste caso, a força de fricção entre as partículas e o gás se contrabalanceia com a força peso. A pressão cai em todas as seções do leito, justificando os balanços de força entre o fluido e as partículas.

- Fluidização Suave: Em um leito com finas partículas do Grupo A, um pequeno aumento na velocidade do gás pode resultar em uma expanção suave e progressiva do leito. Nesta fase, não é observada ainda a presença de bolhas, mas um leito

homogêneo. Este regime não é observado para leitos com partículas muito grandes (sólidos dos Grupos B e D).

- Fluidização Borbulhante: Aumentos na velocidade do gás, além da condição de mínima fluidização, provocam uma grande instabilidade no leito, com formação de bolhas e caminhos preferenciais para escoamento. Com o aumento da vazão de gás, as bolhas tendem a coalescer e quebrar. Entretanto, não é observada uma expansão no leito muito além daquela observada na condição de mínima fluidização.

- Fluidização *Slugging*: As bolhas coalescem e crescem na medida em que fluem para o topo do vaso. Para leitos de pequeno diâmetro, as bolhas podem atingir diâmetros grandes o suficiente para se espalharem pelo reator. Pequenas partículas fluem suavemente para baixo, na região entre a fronteira da bolha e a parede do reator. Este movimento onde a porção de leito acima da bolha é empurrada para cima e as partículas "escorrem" pela parede do reator é conhecido como "regime *slugging*".

- Fluidização Turbulenta: Conhecido como um regime de transição entre a fase de fluidização pobre e de borbulhamento, quando em baixa vazão de gás é caracterizado pela aparição de bolhas. Se submetido a elevadas vazões, caracteriza-se pelo comportamento difuso da extremidade superior do leito. Em contraste com a fase de borbulhamento, neste regime, a tendência para ruptura da bolha é tão maior quanto mais a velocidade do gás aumenta. Desta forma, o tamanho médio das bolhas no leito é menor que o da fase de borbulhamento, tornando a suspensão mais uniforme. Para uma elevada velocidade de gás, um gradiente radial de concentração pode surgir, com uma grande tendência de maior concentração de sólidos na parede do reator.

- Fluidização de fase densa: Neste caso, há um limite superior ou uma superfície claramente definida para o leito denso. A taxa de arraste de partículas é baixa, mas aumenta conforme cresce a velocidade do gás. Os regimes de fluidização de fase densa incluem a fluidização suave, borbulhante, *slugging* e turbulenta.

- Fluidização em leito de jorro: O "jorro" pode ocorrer quando um gás fluidizado é injetado verticalmente a uma alta velocidade através de uma pequena abertura em um leito de partículas do Grupo D. O gás atravessa o leito de sólidos a uma alta

velocidade, transportando partículas para o topo do leito. Os sólidos restantes movem-se lentamente em contracorrente com o gás em torno do jorro.

- Canalização: Geralmente ocorre se a distribuição de gás é não uniforme.

- Fluidização de fase diluída: Conforme a vazão de gás aumenta além do ponto correspondente ao desaparecimento de bolhas, um aumento drástico na taxa de arraste das partículas ocorre de tal forma que uma alimentação contínua de partículas no leito fluidizado é necessária para manter um fluxo de sólido constante. A fluidização de fase diluída abrange dois regimes: a fluidização rápida e de transporte diluído.

- Fluidização rápida: Inicia-se quando não há mais uma interface clara entre um leito denso e uma região de borda mais diluída e sim, uma diminuição contínua e gradual no teor de sólidos ao longo de todo o reator.

- Fluidização de transporte diluído: Neste caso, a velocidade do gás é tão grande que todas as partículas são carregadas para fora do leito juntamente com o gás. Este transporte de sólidos também é chamado de transporte pneumático.

A Figura 2.9 e a Tabela 2.6 apresentam os tipos de FBR comumente encontrados na literatura e as características mais importantes de cada um (RANADE, 2002). Para a oxidação de resíduos de FGD, é relatado o uso do Reator de Leito Fluidizado Circulante (número 3 da Figura 2.9) em Angevine et al. (1992) e Andreasen et al. (1982).

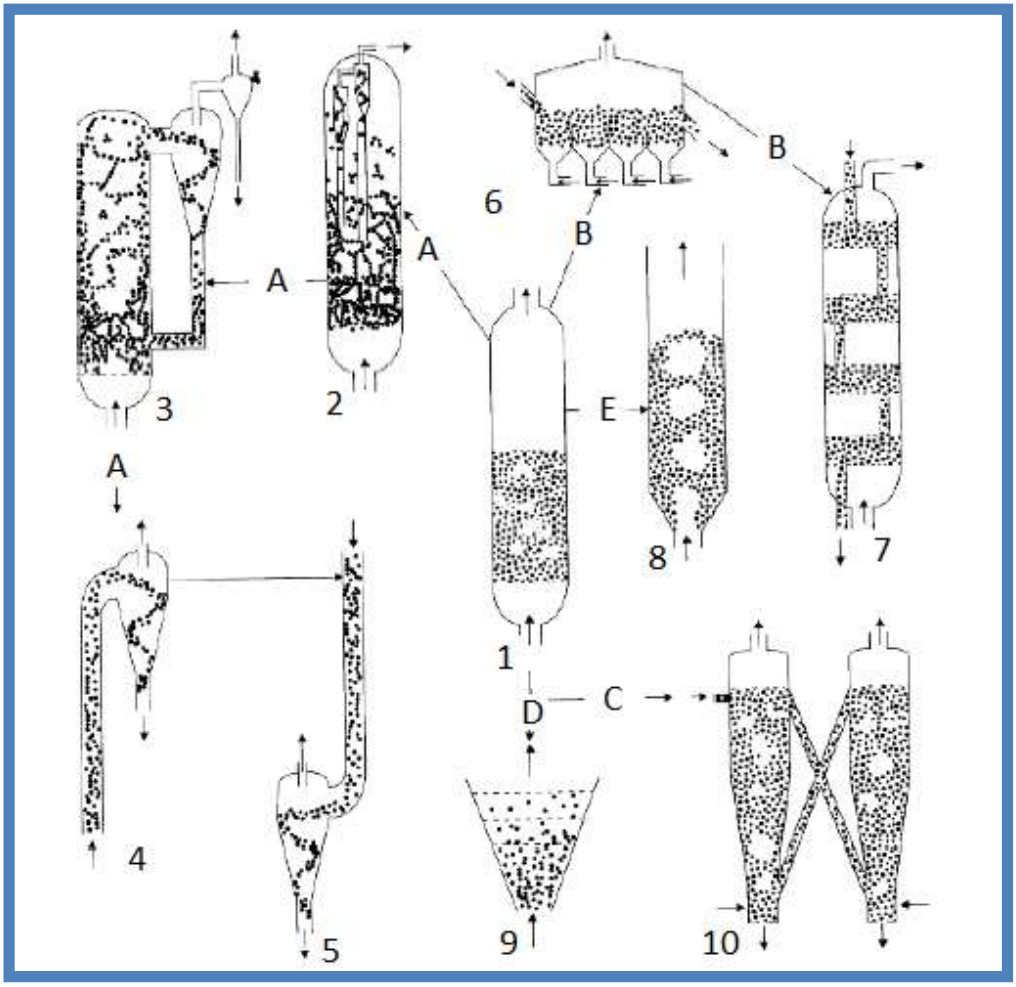

Figura 2.9. Tipos de Reatores FBR na literatura. Fonte: Ranade (2002).

Tabela 2.6. Tipos de Reatores FBR na literatura (complemento da figura 2.9)

Tipos de Reatores	**Questões Chaves**
1 – Reator de Leito Fluidizado Borbulhante	A – Maior velocidade de gás
2 – Reatores de Leito Fluidizado Turbulento	B – Contato contra-corrente benéfico
3 – Reatores de Leito Fluidizado Circulante	C – Diferenças incompatíveis em ambiente desejado
4 – Reatores Riser	D – Ambiente empoeirado
5 – Reatores Downcomer	E – Partículas grandes / Baixa carga de gás
6 – Reatores de Leito Fluidizado tipo Corrente cruzada	
7 – Reatores de Leito Fluidizado Contra-corrente	
8 – Leitos Fluidizados Jorrando	
9 – Reatores de Leito Fluidizado Flutuante	
10 – Reatores de Leito Fluidizado Gêmeos	

É comum FBRs terem um ciclone em sua saída, como no caso dos Reatores de Leito Fluidizado Circulante (número 3 na Figura 2.9), para o retorno de partículas mais finas que possam deixar o reator durante a fluidização.

Para um Ciclone Convencional Lapple, Figura 2.10, valem as relações geométricas apresentadas nas Equações 2.6 a 2.11 (MASSARANI, 2002):

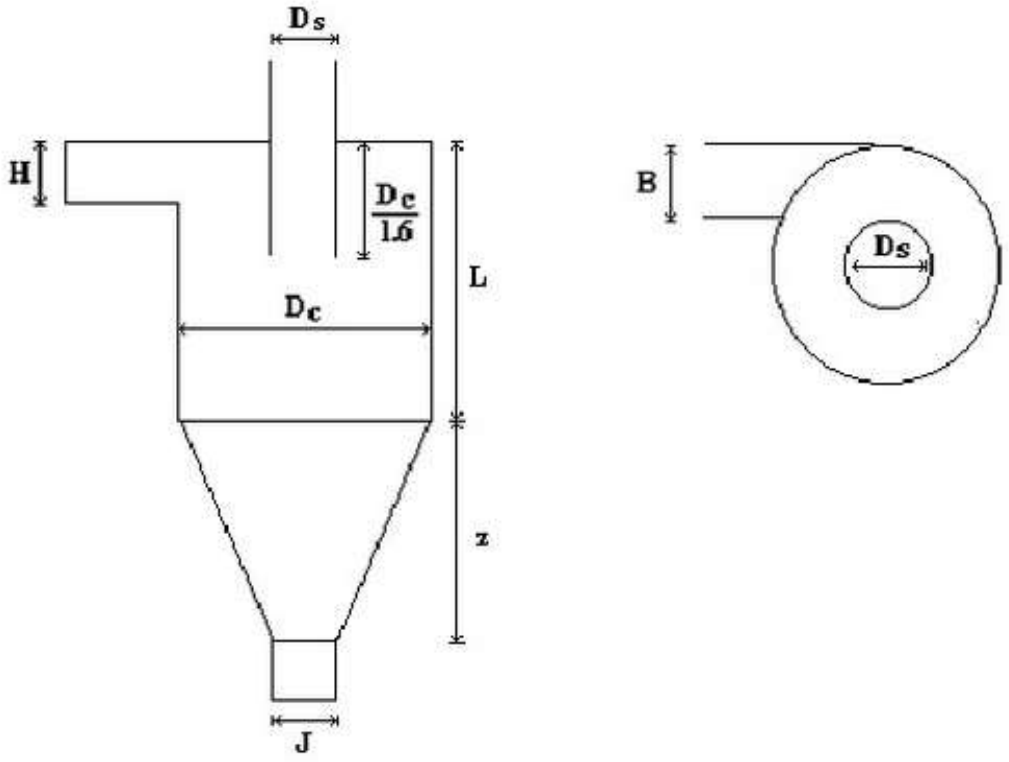

Figura 2.10. Ciclone convencional Lapple (MASSARANI, 2002).

$$L = 2.D_C \tag{2.6}$$

$$z = 2.D_C \tag{2.7}$$

$$D_S = D_C / 2 \tag{2.8}$$

$$J = D_C / 4 \tag{2.9}$$

$$B = D_C / 4 \tag{2.10}$$

$$H = D_C / 2 \tag{2.11}$$

Percebe-se, portanto, que todas as relações geométricas são dadas em função da dimensão D_C. Para obter-se D_C, é usada primeiramente a relação empírica de Rosin,

Rammler e Intelmann que estima como D' o diâmetro de corte do tamanho de partícula cuja eficiência de coleta é de 50% no ciclone considerado, conforme Equação 2.12 (MASSARANI, 2002).

$$D' = \sqrt{\frac{9.\mu.B}{2.\pi.N.\upsilon.(\rho_s - \rho)}} \tag{2.12}$$

onde:

B= Largura do duto de entrada do ciclone

N= Número de voltas feitas pelo gás no interior do ciclone (igual a 5)

v= velocidade de entrada do gás no ciclone baseada na área B.H

μ= viscosidade do gás

ρ_s= densidade do sólido

ρ= densidade do gás

A velocidade é obtida a partir da vazão volumétrica Q que entra no duto de alimentação de seção $B.H$, de acordo com a Equação 2.13:

$$\upsilon = \frac{Q}{B.H} \tag{2.13}$$

Da Equação 2.12, segue a Equação 2.14:

$$B = \frac{D_C}{4} = \frac{2.\pi.N.\upsilon.(\rho_s - \rho).D'^2}{9.\mu} \tag{2.14}$$

Finalmente, como N deve ser igual a 5, chega-se a Equação 2.15:

$$D_c = 13.96 * \frac{\upsilon.(\rho_s - \rho).D'^2}{\mu} \tag{2.15}$$

A partir da Equação 2.15, utilizando-se como dados de entrada a velocidade, densidade do sólido, densidade do gás, diâmetro de corte e viscosidade, obtém-se

como resposta a dimensão Dc do ciclone, e a partir deste, todas as outras relações geométricas para o ciclone (MASSARANI, 2002).

2.2 Métodos analíticos para $CaSO_3$ e $CaSO_4$ em sólidos de FGD

A quantificação do $CaSO_3$ e do $CaSO_4$ do resíduo sólido de FGD é essencial para avaliar o sucesso da reação de oxidação que tornaria o sólido comerciável. O $CaSO_3$ tem solubilidade em água de 54 mg/L a 25 ^oC (LUTZ, 1983). A baixa solubilidade do $CaSO_3$ em água é o principal limitante para a maioria das metodologias analíticas. A solubilidade do $CaSO_4$ em água é de 0,3 g/L, a 25^oC (ILO-ICSC, 2004).As técnicas mais citadas na literatura para análise de $CaSO_3$ e de $CaSO_4$ são a Cromatografia Iônica (IC) (CHEN et al., 2009; GOBBI et al., 1998; ORTIZ et al., 1993) e a Difratômetria de Raio X (DRX) (BISHOP et al., 2014; COHENA e ZANGEN, 1988; XIAO e SONG, 2011) e análise termogravimétrica (TGA) (ANDREASEN et al., 1982; BUECKER e BLAINE, 2004) A técnica de IC trabalha com amostras diluídas em torno de 10 mg/L, dentro da solubilidade do $CaSO_3$ e do $CaSO_4$. Já para a técnica de DRX não há necessidade de diluição da amostra. O método titulométrico/gravimétrico de Monier-Willian (MW), apesar de não haver citações utilizando-o para análise de $CaSO_3$ especificamente, é utilizado com frequência para análise de sulfitos em alimentos e bebidas.

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada por Li & Sadakata (1999) e Nagar et al. (2010) para análise qualitativa de resíduos de FGD contendo $CaSO_3$ e $CaSO_4$. O Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1999) indica um método iodométrico para quantificação de $SO_3^=$ que exige, no entanto, que a amostra de água seja relativamente limpa e com concentrações acima de 2 mg/L de sulfito. Já para quantificação de $SO_4^=$, o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999) indica utilização de IC ou de métodos gravimétricos (APHA, 1999).

2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica destrutiva onde a variação da massa de uma amostra é monitorada em função da variação de tempo e

de temperatura. No equipamento, uma balança analítica precisa mede o peso da amostra à medida que ela é aquecida em um forno (PERKINELMER, 2010). Para a maioria das análises em TGA, uma atmosfera inerte é mantida no forno com a injeção de nitrogênio (BUECKER e BLAINE, 2004).

É necessário ter uma noção dos principais componentes da amostra antes da análise, para saber se sua decomposição ocorrerá em temperaturas diferentes, permitindo identificação e quantificação. Segundo Buecker e Blaine (2004), resíduos de FGD que utilizam calcário são apropriados para análise em TGA. As faixas de temperatura de decomposição típicas para cada componente são apresentadas nas Equações 2.16 a 2.18 (BUECKER e BLAINE, 2004). Mendindo-se a variação de massa ocorrida a cada temperatura e sabendo-se qual componente está decompondo, é possível saber quantitativamente a composição da amostra.

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O \uparrow \quad (160 \text{ a } 200^{o}\text{C}) \tag{2.16}$$

$$(CaSO_3.CaSO_4) \cdot \frac{1}{2} H_2O \longrightarrow CaSO_3.CaSO_4 + \frac{1}{2} H_2O \uparrow \quad (400 \text{ a } 430^{o}\text{C}) \tag{2.17}$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \uparrow \quad (650 \text{ a } 800\ ^{o}\text{C}) \tag{2.18}$$

É possível observar que a faixa de temperatura de decomposição do $CaSO_3.1/2H_2O$ (sulfito de cálcio hemihidratado) e do $CaSO_4.1/2H_2O$ (sulfato de cálcio hemihidratado) é coincidente. Segundo Buecker e Blaine (2004), em geral assume-se que a razão molar entre $CaSO_3.1/2H_2O$ e $CaSO_4.1/2H_2O$ é de 85:15 para que seja possível quantificar. Uma corrida de TGA típica de amostra de resíduo de FGD úmido é apresentada na Figura 2.11.

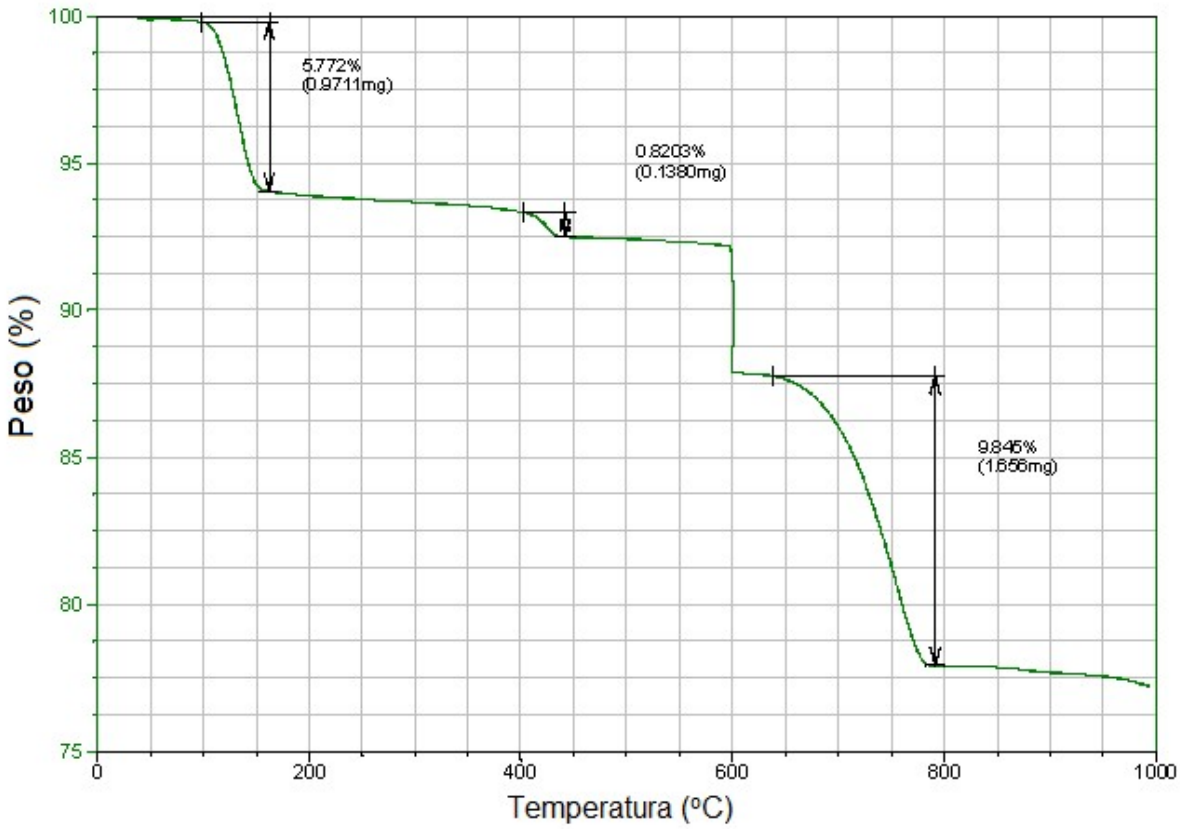

Figura 2.11. Corrida de TGA de amostra de resíduo de FGD úmido misturado com cinzas volantes (BUECKER e BLAINE, 2004).

Andreasen et al. (1982) reportaram o uso de TGA para monitorar a oxidação do conteúdo de sulfito de cálcio em resíduo sólido de FGD oxidado em FBR, onde a decomposição da amostra foi acompanhada pela perda de massa a uma taxa de aquecimento de 10ºC por minuto.

2.2.2 Cromatografia Iônica

A cromatografia de íons (IC) é um membro da família de métodos cromatográficos. Basicamente, ela pode ser usada para determinar qualquer íon que carregue uma ou mais cargas. O princípio de separação é uma troca de íons do analito, que é eluido por uma fase móvel, com os íons fixados no trocador de íons, que é o recheio da coluna de IC, e posterior quantificação do sinal gerado pelo analito no detector, com o tempo de eluição (EITH et al., 2007). Trocadores Iônicos são preparados anexando cátions ou ânions a uma matriz de suporte. Para satisfazer à restrição de eletroneutralidade, os íons fixados são associados com íons de cargas

opostas. Estes íons são móveis e podem ser trocados por outros íons de mesma carga, incluindo os íons do analito. Íons diferentes possuem afinidades diferentes daqueles dos íons fixos, que pode ser expressa como uma constante de equilíbrio de troca iônica. As diferentes afinidades são a base da separação por troca iônica. Quando analitos com diferentes afinidades daquela das resinas dos trocadores iônicos são injetadas dentro de uma coluna de IC, aquelas com maior afinidade com as cargas fixadas migrarão através da coluna mais lentamente. A retenção é reduzida aumentando a concentração dos íons competidores na fase móvel. A retenção e a seletividade da separação podem ser influenciadas pelo tipo de íon competidor e sua carga, e/ou pela mudança de carga dos íons do analito, por exemplo, por uma alteração do pH ou uma complexação. O detector utilizado em IC é normalmente baseado em condutividade (UWE D. NEUE, 1997).

Segundo Eith et al. (2007), no caso mais simples em cromatografia de cátions, o recheio sólido da coluna é composto de grupos de ácido sulfônico; em cromatografia de ânions, são grupos de amônio quaternário na composição do recheio da coluna. Teoricamente, íons com mesma carga podem ser completa e reversivelmente trocados entre as duas fases. O processo de troca iônica leva a uma condição de equilibrio. O lado em que ocorre o equilibrio depende da afinidade dos íons participantes em relação aos grupos funcionais da fase estacionária. A Figura 2.12 apresenta um diagrama esquemático mostrando os processos de troca para cátions e ânions. Os íons do analito sao chamados A, os ions do eluente competindo com eles para a troca sao marcados com E.

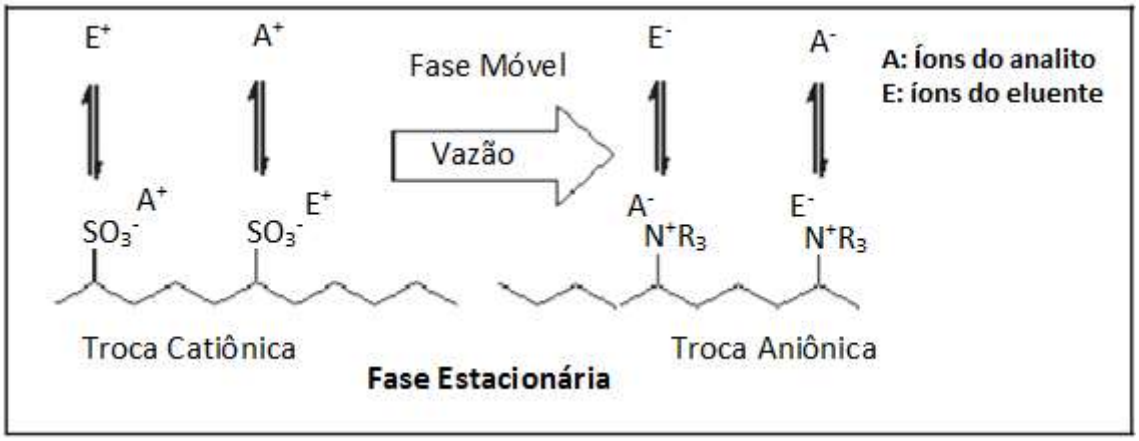

Figura 2.12. Diagrama esquemático mostrando o processo de troca iônica em cromatografia de íons. Fonte: *Eith et al., (2007)*.

A técnica de IC é capaz de mensurar $SO_3^=$ e $SO_4^=$ em soluções bastante diluídas, de 10 mg/L a 20 mg/L. Segundo Lindgren e Lindberg (1982), no entanto, parte do $SO_3^=$ pode ser oxidado a $SO_4^=$ nas condições analíticas de IC, se não houver estabilização do $SO_3^=$. Formaldeído, acetona, isopropanol, glicerol, frutose, glicose e manose são os principais estabilizadores de $SO_3^=$, sendo o formaldeído e a acetona os mais eficientes (LINDGREN e LINDBERG, 1982). A Tabela 2.7 apresenta a recuperação de sulfito com o tempo, em injeções de IC, para cada estabilizante testado. Em seus testes de estabilização de sulfito, Lindgren e Lindberg (1982) utilizaram Na_2SO_3, e não $CaSO_3$.

Segundo Lindgren e Lindberg (1982), o sulfito, em solução aquosa com aldeídos e cetonas forma ácidos hidróxi-sulfônicos que são mais estáveis que o $SO_3^=$, de acordo com a Figura 2.13. Já o mecanismo de estabilização para os outros compostos na Tabela 2.7 não é relatado.

Tabela 2.7. Recuperação do sulfito com o tempo, para cada estabilizante testado. Adaptado de Lindgren e Lindbeg (1982).

	0h	4h	24h	72h
Não estabilizado	100%	92%	74%	22%
Formaldeído	100%	100%	100%	100%
Acetona	100%	100%	100%	98%
Isopropanol	100%	97%	93%	65%
Glicerol	100%	97%	95%	62%
Frutose	100%	100%	96%	78%
Glicose	100%	95%	78%	30%
Manose	100%	98%	95%	68%

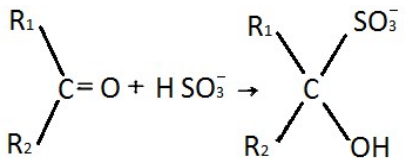

Figura 2.13. Mecanismo de estabilização do sulfito com aldeídos e cetonas, em solução aquosa. Adaptado de Lindgren e Lindberg (1982).

A dificuldade de se quantificar $CaSO_3$ em IC sem que ele oxide a $CaSO_4$ é reportada por Böke et al. (2004). Chen et al. (2009) determinaram o $CaSO_3$ de amostra sólida de FGD pela diferença entre o enxofre medido por IC na forma de $SO_4^=$ e o enxofre medido pelo método de combustão seca. Apesar de não reportar a estabilização do sulfito, Ortiz et al. (1993) quantificaram o teor de $CaSO_3$ e $CaSO_4$ em amostras de dessulfuriziação de gases a baixas temperaturas, utilizando solução de CaO.

Gobbi et al. (1998) reportaram a quantificação de $CaSO_3$ e $CaSO_4$ por IC em amostras de argamassa e cimento danificado. Medina et al. (1996) reportaram a quantificação de sulfito e sulfato em amostras de águas naturais por IC.

2.2.3 Difratometria de raio-X (DRX)

A técnica de DRX serve principalmente para identificação de compostos cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Um feixe de raios-X incide sobre um material e um detector mede o ângulo de difração, elucidando a distância dos átomos do material e sua estrutura cristalina. A Figura 2.14 apresenta um esquema de como é a análise por DRX. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como a densidade de átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (KAHN e FRONZAGLIA, 2000). Os procedimentos mais comuns para identificação se baseiam na busca por compostos presumivelmente presentes em uma amostra e comparação das informações cristolográficas com referências de uma ficha de banco de dados.

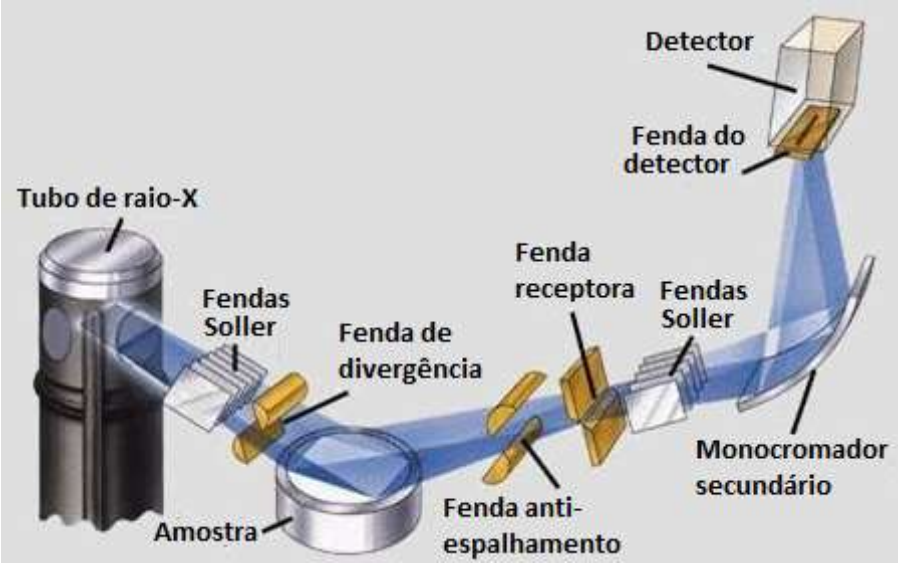

Figura 2.14. Esquema da análise por DRX (GREENTEC, 2014).

Segundo Kahn e Fronzaglia (2000), a dificuldade de identificação e quantificação dos compostos da amostra por DRX aumenta progressivamente com a elevação do número de fases cristalinas presentes na amostra. Já para análise quantitativa, outros fatores como orientação preferencial, microabsorção e granulação da amostra geram dificuldades adicionais para obter resultados quantitativos dentro de intervalos de precisão e exatidão aceitáveis, fazendo com que técnicas de análises quantitativas por difração de raios-X não sejam amplamente utilizadas (KAHN e FRONZAGLIA, 2000).

A análise quantitativa de cinzas volantes com espécies de cálcio utilizando DRX é especialmente desafiante devido ao alto conteúdo de fases amorfas, resultando em picos de fraca intensidade de muitas fases, além da sobreposição de picos (CHUNG e SMITH, 1999). A Figura 2.15 apresenta um difratograma de raio-X típico deste tipo de material, ilustrando a quantidade excessiva de picos de baixa intensidade e sobreposição de picos.

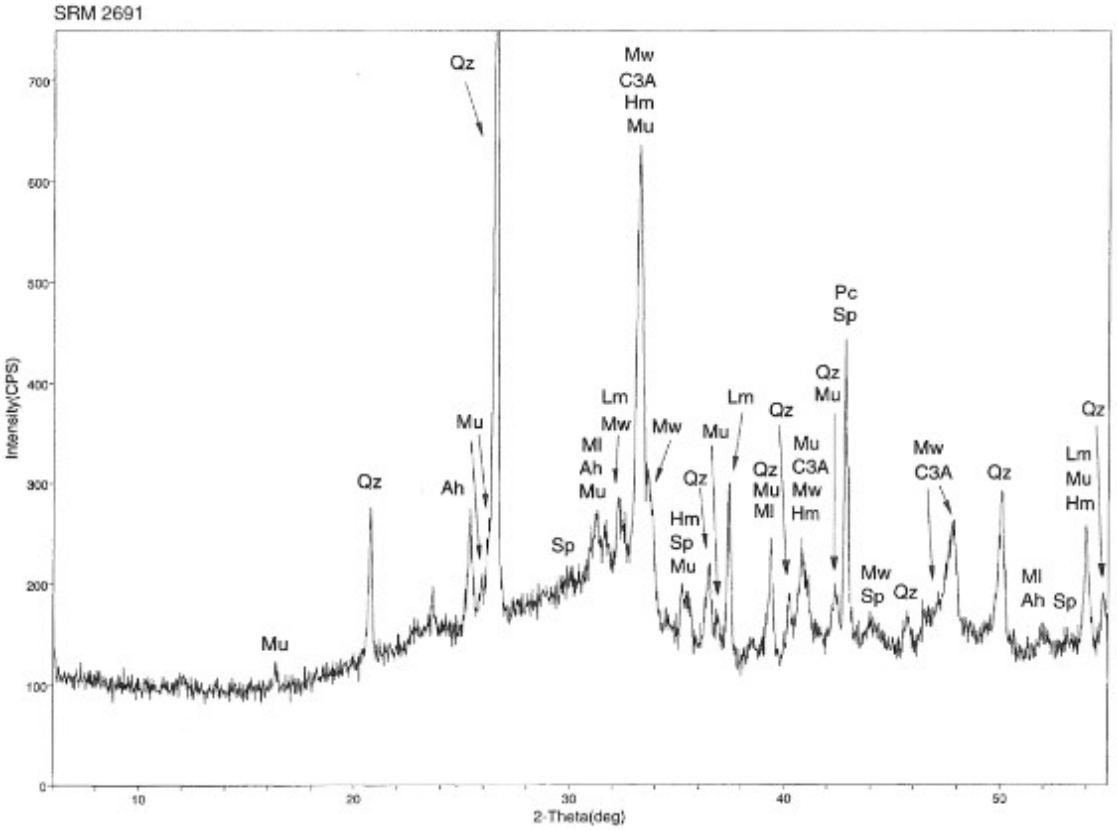

Figura 2.15. Difratograma de raio x de cinza volante classe C com alto conteúdo de cálcio (ASTM-C618-85, 1985).

Cohena e Zangen (1988) reportam a quantificação por DRX de $CaSO_3$ hemihidratado e anidro sintetizado pela mistura de soluções de Na_2SO_3 e $CaCl_2$. Munoz-Guillena et al (1994) reportam a análise qualitativa de $CaSO_3$, $CaSO_4$ e CaO por DRX em experimentos de abatimento de SO_2 com CaO e posterior oxidação. Xiao e Song (2011) reportam análise quantitativa em DRX de $CaSO_4$ e CaS em experimentos de redução de $CaSO_4$. Bishop et al. (2014) apresentam quantificação das diferentes formas cristalinas de de $CaSO_3$ e $CaSO_4$ em amostras de terra rica em gesso.

Como reportado por Munoz-Guillena et al (1994), em estágios iniciais da oxidação do $CaSO_3$, o $CaSO_4$ pode não ser cristalino suficiente para detecção, dificultando sua identificação. Segundo Yang et al. (2012), o DRX só pode ser utilizado quantitativamente para análise de fases cristalinas. Assim, dependendo da forma em que se encontram, parte do sulfito e do sulfato podem não ser quantificados pelo DRX. O sulfato de cálcio pode estar na forma cristalina como Gipsita ($CaSO_4.2H_2O$), como Bassanita ($CaSO_4.1/2H_2O$) ou como Anidrita ($CaSO_4$) ou ainda amorfo (WANG e

MELDRUM, 2012). Já o sulfito de cálcio pode estar na forma cristalina como *Hannebachite* ($CaSO_3.1/2H_2O$), ou amorfo (COHENA e ZANGEN, 1988). A Figura 2.16 apresenta o difractograma de raio-X de cada uma dessas fases cristalinas, em padrões puros. É possível observar que, em amostras onde há mistura dessas diferentes fases, ocorre sobreposição de alguns picos.

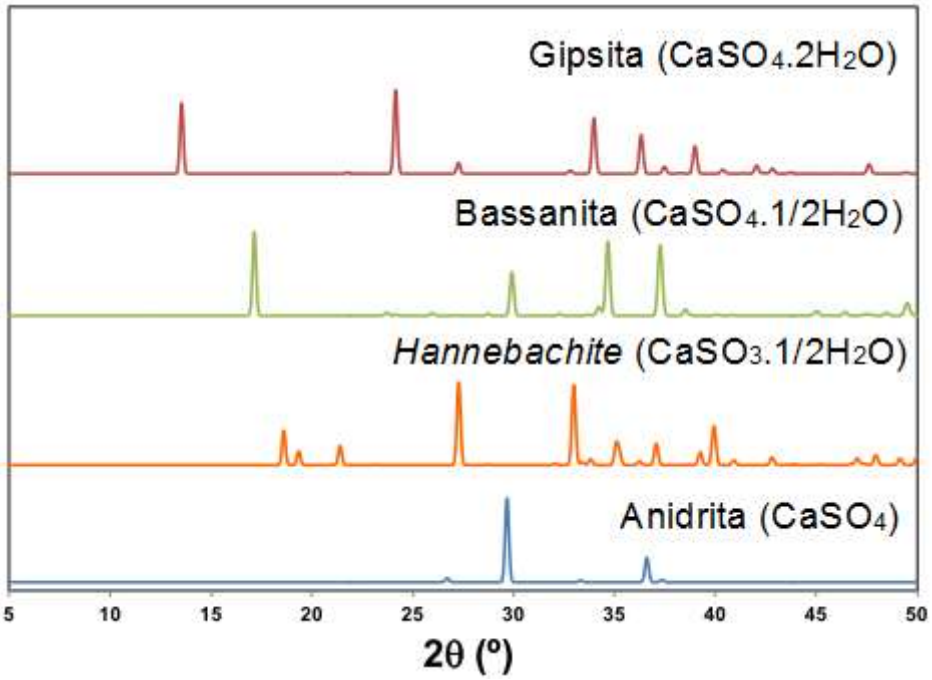

Figura 2.16. Difractograma de raio-X das diferentes fases cristalinas de $CaSO_4$ e $CaSO_3$ (BISHOP et al., 2014).

2.2.4 Método Monier-Williams

Os sulfitos são muito utilizados em alimentos e bebidas como aditivos conservantes. Eles evitam o escurecimento e o crescimento de microrganismos que causam a deterioração de alimentos durante o seu processamento e armazenamento. Os agentes sulfitantes mais usados pela indústria são o Na_2SO_3 , o $NaHSO_3$ e $KHSO_3$, que liberam SO_2 nas condições de uso (NAGATO et al., 2013). Os sais de sulfito ingeridos, por outro lado, podem causar dificuldades respiratórias e reações alérgicas em pessoas sensíveis. Dessa forma, para controlar e monitorar a quantidade de sulfitos em bebidas e alimentos, é recomendado pela *Association of Analytical Communities* (AOAC, 2006) o método baseado na destilação Monier-Willians (MW) (HILLERY et al., 1988).

O método MW permite detectar $SO_3^=$ em quantidades acima de 10 ppm em alimentos e bebidas (WARNER e FAZIO, 1987). O SO_2 total é quantificado por meio do aquecimento da amostra misturada com água destilada, ao mesmo tempo que HCl é adicionado, em atmosfera inerte. Um condensador na saída do balão garante que a solução ácida fique em refluxo, permitindo a liberação apenas do SO_2. O dióxido de enxofre gerado é borbulhado em solução de H_2O_2 e oxidado a H_2SO_4 sendo este estequiometricamente determinado por posterior titulação com NaOH. Um esquema do sistema MW é apresentado na Figura 2.17. O $SO_4^=$ solúvel remanescente no balão contendo amostra é posteriormente determinado gravimetricamente como sulfato de bário ($BaSO_4$), após adição de solução de cloreto de bário (HILLERY et al., 1988; NAGATO et al., 2013; VOGEL, 1984). A solubilidade de $BaSO_4$ em água a 25ºC é de aproximadamente 3 mg/L (VOGEL, 1984).

Não foram encontradas referências que utilizem MW para quantificação de $SO_3^=$ e $SO_4^=$ em amostras de resíduos de FGD especificamente. Espécies de sulfitos e sulfatos em bebidas e alimentos (Na_2SO_3, $NaHSO_3$ e $KHSO_3$) são majoritariamente solúveis em sua maioria, enquanto que em resíduos de FGD o sulfito está na forma de $CaSO_3$, cuja solubilidade é baixa, o que pode ser um problema para a quantificação.

São citadas como desvantagens do método MW o fato de ser demorado, não podendo ser utilizado como um método de rotina em laboratórios, e a possibilidade de destilação de outros ácidos voláteis presentes na amostra, ácidos gerados durante a análise ou do próprio HCl adicionado, acarretando erro. Outra fonte de erro é a possibilidade de vazamento de SO_2 durante a análise, diminuindo a recuperação do analito (POPOLIM, 2009). Apresenta a vantagem, no entanto, de ser um método facilmente implementável com vidrarias de laboratório comuns e utilizando reagentes comerciais baratos, servindo como alternativa para quando outras metodologias de quantificação de $SO_3^=$ e $SO_4^=$ não forem disponíveis ou falharem.

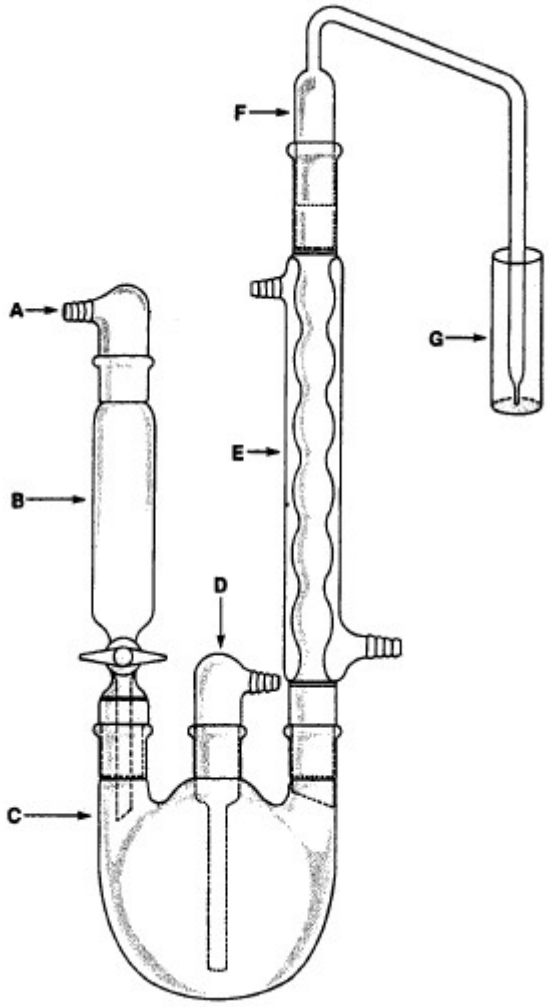

Figura 2.17. Aparelho de MW. A, canal adaptador; B, Funil separador; C, Frasco redondo com três saídas; D, tubo de gás inerte; E, Condensador; F, bulbo; G, receptor com H_2O_2.(WARNER e FAZIO, 1987).

2.2.5 Validação de Métodos Analíticos

O desenvolvimento de métodos de análise deve ser acompanhado de validação. O Inmetro, em 2010, indicou as orientações a serem seguidas pelo laboratório para o processo de validação de um método analítico. A validação de um método estabelece que ele é adequado à finalidade, isto é, suas características de desempenho são capazes de produzir resultados correspondentes às necessidades do problema analítico. As características de desempenho do método devem estar explícitas, devendo incluir, quando aplicável: seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, sensibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), tendência/recuperação e precisão (INMETRO, 2011; NAGATO et al., 2013).

Uma das exigências da norma ABNT ISO/IEC 17025 (2005) é a validação de métodos não normalizados, métodos criados e desenvolvidos pelo próprio laboratório, métodos normalizados ampliados, modificados ou usados fora dos escopos para os quais foram concebidos. Este é o caso do MW neste estudo, que foi concebido para quantificação de sulfitos em amostras de alimentos e bebidas, proposto para análise de sulfito em amostras sólidas de resíduo misto de FGD e cinzas volantes. A Tabela 2.8 resume as características de desempenho do método que devem ser especificados na sua validação (ABNT, 2005; NAGATO et al., 2013).

Tabela 2.8. Características de desempenho do método para validação. Adaptado de Nagato et al. (2013).

Característica de desempenho do método	**Descrição**
Seletividade	A seletividade avalia o quanto o método é indiferente à presença de espécies que poderiam interferir na determinação do analito na amostra
Linearidade / Faixa linear	Linearidade é a capacidade de um método em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito, em uma dada faixa de concentração
Faixa de trabalho	A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, se situar no centro da faixa de trabalho
Sensibilidade	A sensibilidade é refletida na menor diferença de concentração que é mensurável por um método
Limite de deteção	O limite de detecção é a menor quantidade de analito na amostra teste que pode ser verdadeiramente distinguida de zero
Limite de quantificação	O limite de quantificação é também denominado “Limite de Determinação”. Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco)
Tendência / Recuperação/Exatidão	A exatidão, recuperação do analito e tendência do método pode ser estimada pela análise de amostras com quantidades conhecidas dessa substância.
Precisão	Avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes. É usualmente expressa pelo desvio-padrão e coeficiente de variação
Robustez	Verificação do quanto a condição analítica para a determinação do teor do analito é resistente às variações do sistema analítico

3. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

O alto conteúdo de $CaSO_3$ no resíduo misto (Cinzas + FGD) sólido limita o seu potencial de uso e anula o seu valor comercial, tornando-o um rejeito. A principal razão é o alto teor de $CaSO_3$. Portanto, para valorar este resíduo sólido, é proposta a conversão de $CaSO_3$ a $CaSO_4$ via oxidação a seco. O $CaSO_4$ tem maior potencial de aplicação, especialmente na indústria de cimentos e de construção de barragens. Métodos analíticos acessíveis para monitoramento desta reação são escassos na literatura, e constitui-se na lacuna que o presente trabalho se propõe a preencher. A relevância da pesquisa está na necessidade de desenvolvimento e teste de metodologias para avaliação da oxidação de resíduos sólidos de FGD, com sensibilidade e reprodutibilidade para quantificação da concentração de sulfito antes e após a reação de oxidação.

4. OBJETIVOS

O objetivo geral da pesquisa é caracterizar os sólidos de FGD e desenvolver metodologia analítica para quantificação de sulfito de cálcio em resíduo de FGD. Apresentam-se objetivos específicos relacionados ao processo alvo, a saber, a oxidação de sulfito de cálcio em reator de leito fluidizado (FBR), em desenvolvimento no Laboratório H2CIN da Universidade Federal do Rio de Janeiro – FBR/H2CIN.

4.1 Objetivos específicos

Visando a caracterização do sólido e o seu uso em ensaios de emprego da análise, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização química e física do resíduo sólido de SDA a ser tratado em protótipo do FBR/H2CIN. Tal objetivo requer o desenvolvimento e análise comparativa de metodologias analíticas;
- Planejamento e execução de experimentos em escala de bancada de oxidação de resíduo sólido de SDA. Contempla-se como equipamento de bancada uma mufla, permitindo a comprovação da extensão da reação de oxidação em função de parâmetros operacionais (temperatura e tempo de conversão de $SO_3^{=}$). Adicionalmente, os experimentos na escala de bancada têm o objetivo de gerar amostras de validação do procedimento analítico objeto da dissertação;
- Avaliação da fluidização de sólidos de SDA em FBR construído em acrílico, operando a temperatura ambiente. O objetivo justifica-se em que a dissertação está inserida no plano de desenvolvimento de protótipo do FBR/H2CIN (em aço inox).

5. MÉTODOS

Este capítulo apresenta procedimentos e métodos empregados orientados pelos objetivos apresentados.

5.1 Coleta do resíduo sólido

O resíduo sólido utilizado como matéria prima nessa pesquisa é oriundo de amostragem única, e foi coletado dos filtros manga da termelétrica a carvão Pecém 1, Unidade B, em julho de 2015. Esta é uma termelétrica a carvão que utiliza um sistema de dessulfurização semi-seca com tecnologia SDA, sem pré-coleta de cinzas volantes. As cinzas volantes, misturadas com os sub-produtos do FGD semi-seco são retidas nos filtros manga da unidade. Desta forma, o resíduo é uma mistura sólida contendo cinzas volantes, CaO, espécies de $CaSO_3$, espécies de $CaSO_4$, e outras espécies similares de magnésio em menor quantidade. A Figura 5.1 apresenta um diagrama simplificado do processo indicando o ponto de coleta da amostra.

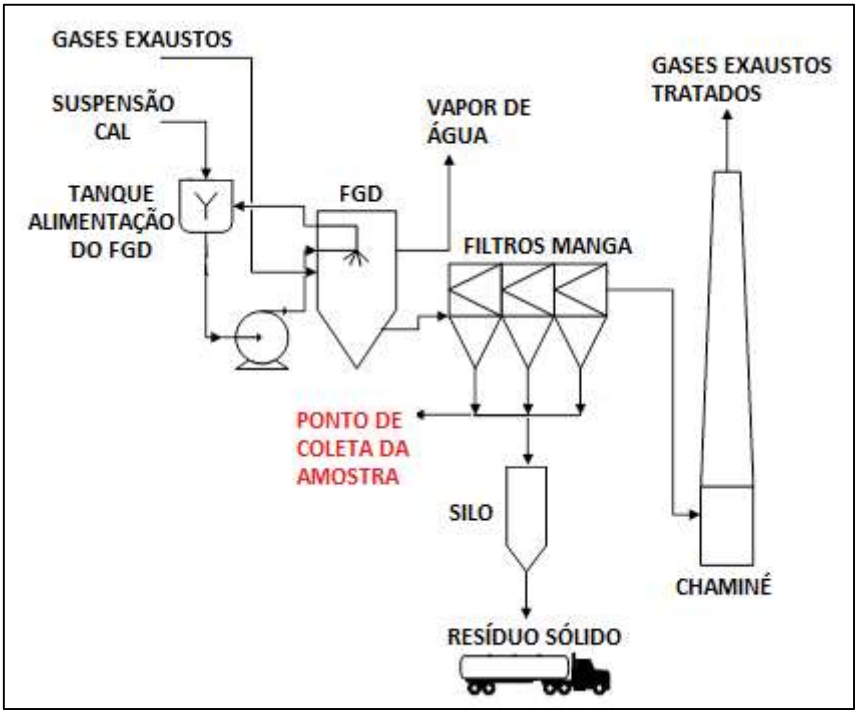

Figura 5.1. Diagrama simplificado do processo indicando o ponto de coleta da amostra. Adaptado de Cruz et al., 2016.

5.2 Análise granulométrica e densidade do sólido

A análise granulométrica das cinzas coletadas nos filtros manga de Pecém 1B em julho de 2015 foi realizada em uma mesa agitadora (Bertel, modelo único) com peneiras (Bertel) de aberturas 90 µm, 75 µm, 53 µm, 45 µm, 38 µm e 20 µm. Foi utilizada agitação com amplitude 9 em uma escala de 0 a 10, durante 30 minutos. O diâmetro médio de Sauter, calculado a partir das massas retidas em cada peneira, é dado pela Equação 5.1. A densidade do sólido foi medida pelo método do deslocamento da água (BOYES, 2010).

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \tag{5.1}$$

onde:

x_i = fração mássica retida na peneira

d_p = diâmetro médio de Sauter, em µm

d_{pi} = abertura da peneira, em µm

5.3 Protótipo de Fluidização de Sólidos de FGD

Para os testes de viabilidade de fluidização do sólido em FBR, foi utilizado um sistema de fluidização construído em acrílico, sem aquecimento. Adicionalmente, o sistema de fluidização foi dotado de dois ciclones, projetados e fabricados para essa aplicação, de forma a reter as cinzas volantes no sistema, evitando sua perda para o ambiente externo durante os testes de fluidização. Na Figura 5.2 (a), é apresentado o esquema do sistema de fluidização em acrílico e, na Figura 5.2 (b), é apresentada a foto do sistema em acrílico montado.

A Figura 5.3 (a) e (b) mostra em detalhes o corpo central do FBR Acrílico. Trata-se de equipamento com diâmetro interno de 200mm, altura de 600mm e espessura de 5mm, que é dotado de disco poroso de plástico sinterizado para permitir a passagem e a distribuição de ar e impedir a descida de particulado sólido que é mantido suspenso no leito fluidizado acima deste disco.

Os ciclones utilizados para coleta de sólidos também foram construídos em acrílico. Suas dimensões, calculadas de acordo com metodologia para projetos de ciclones convencionais Lapple (MASSARANI, 2002), são apresentadas na Tabela 5.1. Destaca-se que o sistema de fluidização, com dois ciclones, tem a flexibilidade de operar com sólidos de origens diversas.

As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam os desenhos e a foto dos ciclones, respectivamente.

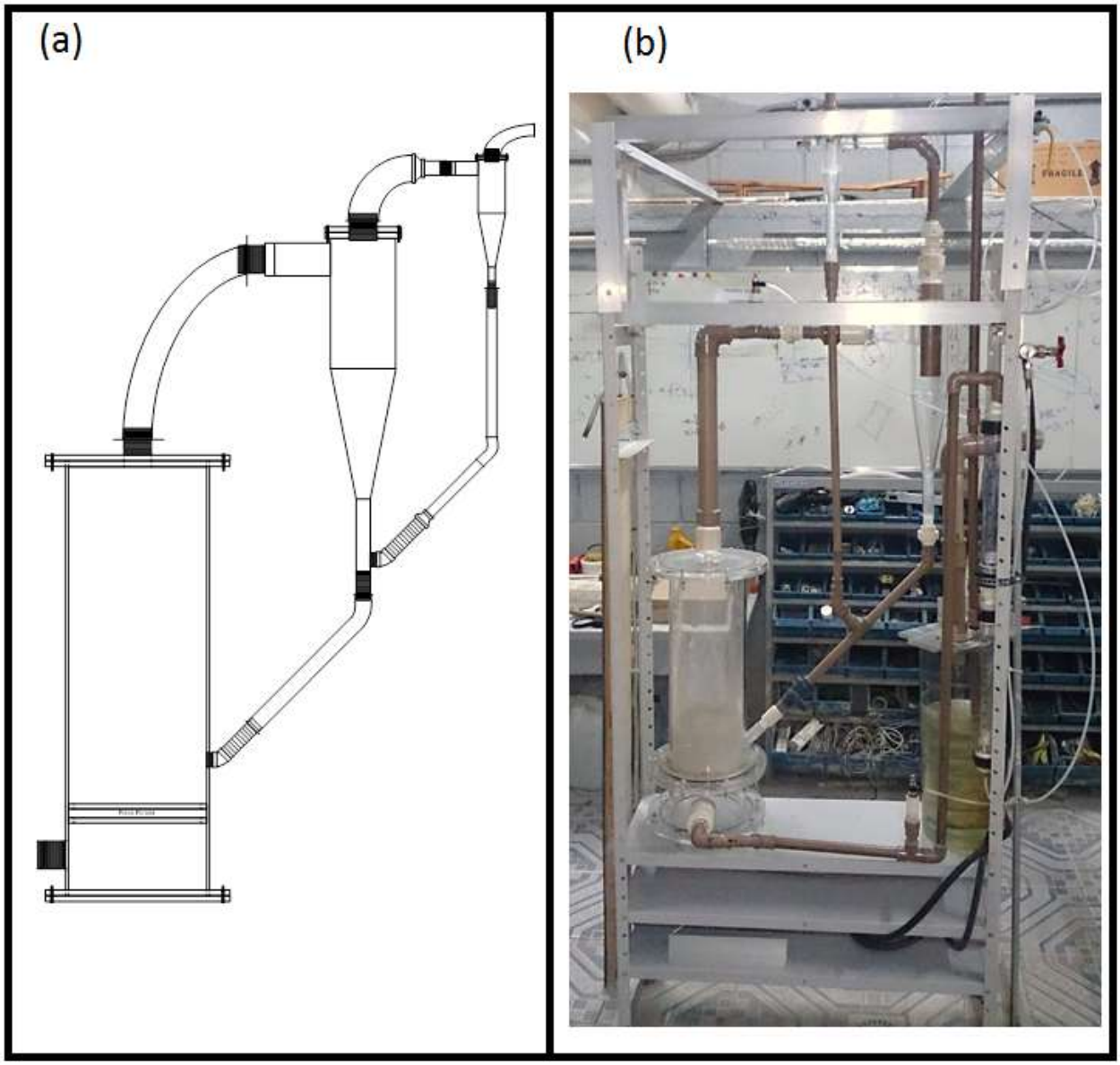

Figura 5.2. (a) Esquema do Sistema de Fluidização em Acrílico: FBR Acrílico com 02 Ciclones Sequenciais Acrílicos; (b) Sistema de Fluidização fabricado em Acrílico – Visão Geral. Os desenhos esquemáticos foram elaborados pelo Engenheiro Matheus de Andrade Cruz em 2015.

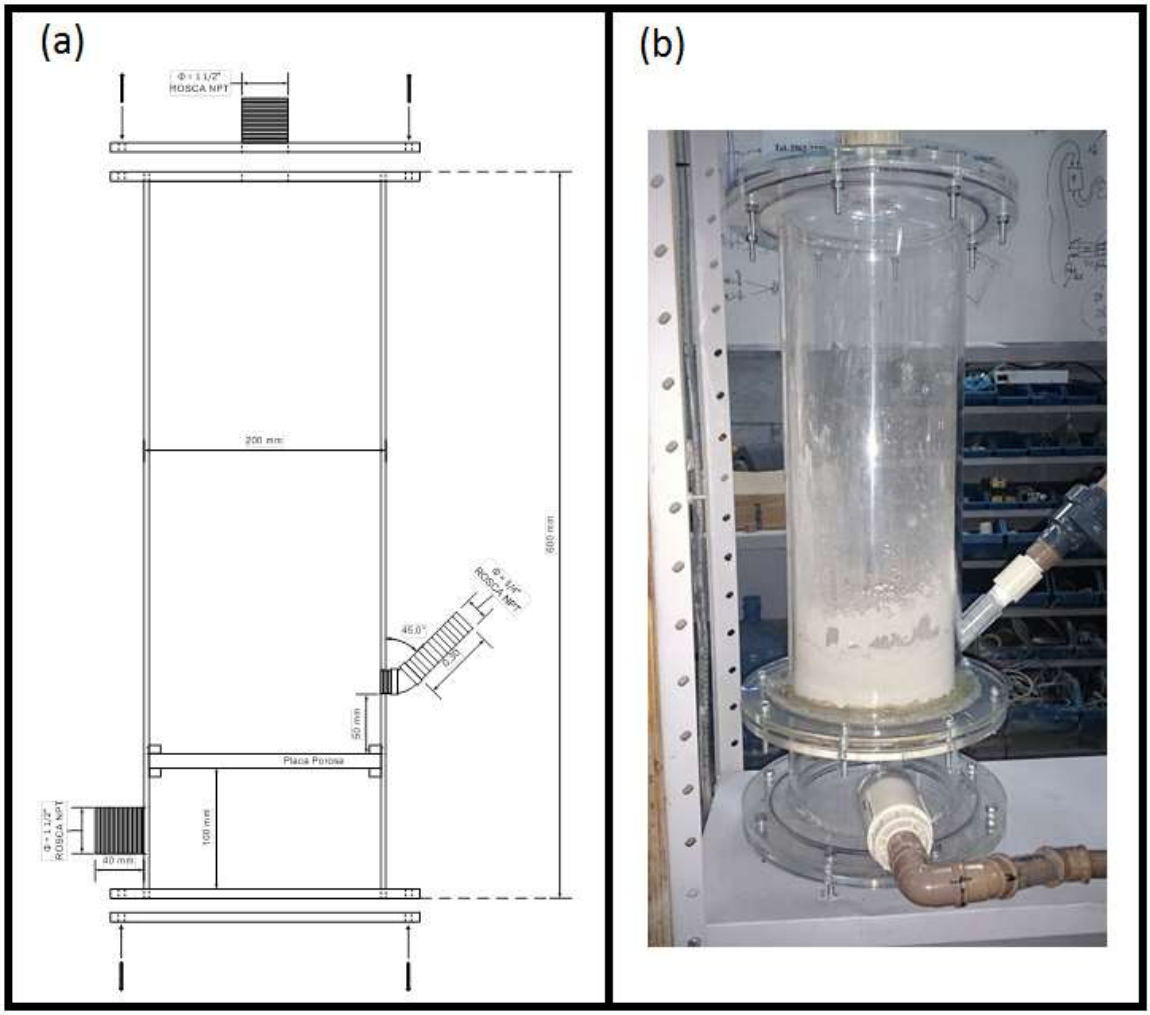

Figura 5.3. (a) Projeto do FBR; (b) FBR construído em acrílico.

Tabela 5.1. Dimensões dos Ciclones.

Dimensão	Ciclone 1	Ciclone 2	Unidade
Dc	90,3	36,9	mm
L	180,6	73,9	mm
z	180,6	73,9	mm
D_s	45,2	18,5	mm
J	22,6	9,2	mm
H	45,2	18,5	mm
B	22,6	9,2	mm

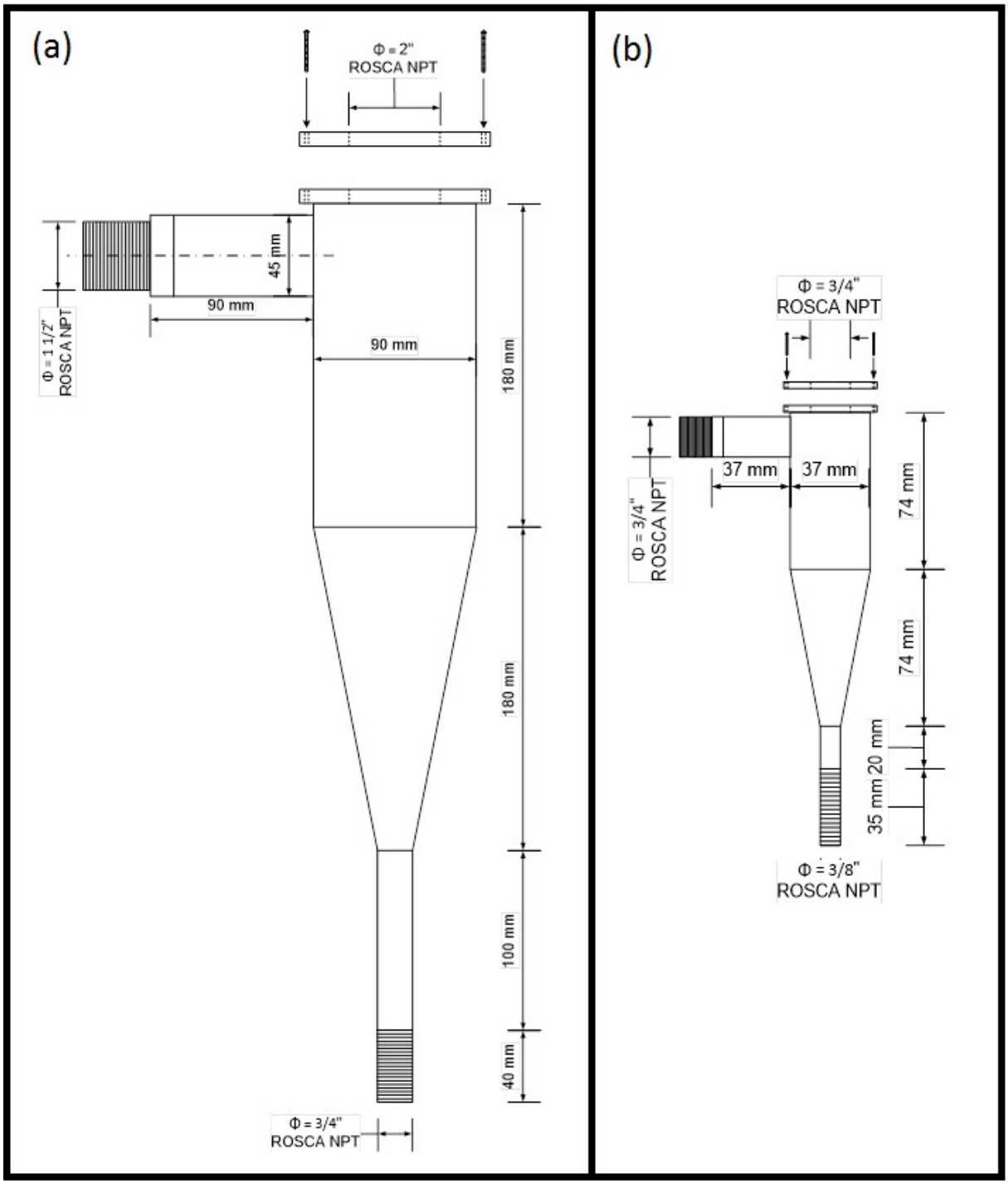

Figura 5.4. Projeto dos ciclones: (a) Ciclone 1 e (b) Ciclone 2.

Figura 5.5. Ciclones construídos em acrílico.

5.4 Experimento em bancada de oxidação do resíduo de FGD

A oxidação da amostra de resíduo sólido de FGD foi realizada com aproximadamente 1,0 g de sólido em um cadinho. O tempo e a temperatura de duração do experimento são objeto de planejamento experimental, constituindo-se nos parâmetros operacionais investigados. Utilizou-se como equipamento para oxidação da amostra uma mufla de laboratório (QUIMIS modelo Q-318M21). A massa inicial e final foi pesada e anotada. A Figura 5.6 mostra uma foto da mufla utilizada nos experimentos de oxidação.

Figura 5.6. Mufla utilizada nos experimentos de oxidação a seco.

5.5 Métodos Analíticos

Neste item os métodos analíticos para caracterização composicional do sólido são descritos em detalhes.

5.5.1 Determinação de $CaSO_3$ e $CaSO_4$ por Monier-Williams modificado

Para as determinações de sulfitos e sulfatos, foi utilizado o método adaptado de Monier-Williams, conforme Hillery et al. (1988). O sulfito presente na amostra é transformado em SO_2, pela adição de HCl. O SO_2 gerado é borbulhado em solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), onde se forma o ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico é então titulado com solução de hidróxido de sódio de concentração conhecida e o sulfito presente na amostra é quantificado, de forma indireta.

A Figura 5.7 apresenta o sistema de análise de sulfitos. Em um balão de 1 L, adiciona-se de 1g a 2g de amostra de sólidos de SDA, e, a seguir 400mL de água destilada. Em um dos dois bocais de entrada laterais do balão, é conectado um dosador de solução HCl 4M. No bocal de entrada central, conecta-se uma mangueira de admissão de ar comprimido. No segundo bocal lateral, acopla-se um condensador e um tubo fino direcionando os gases para uma solução de H_2O_2 3% contendo indicador vermelho de metila, titulado ao ponto de virada amarelo.

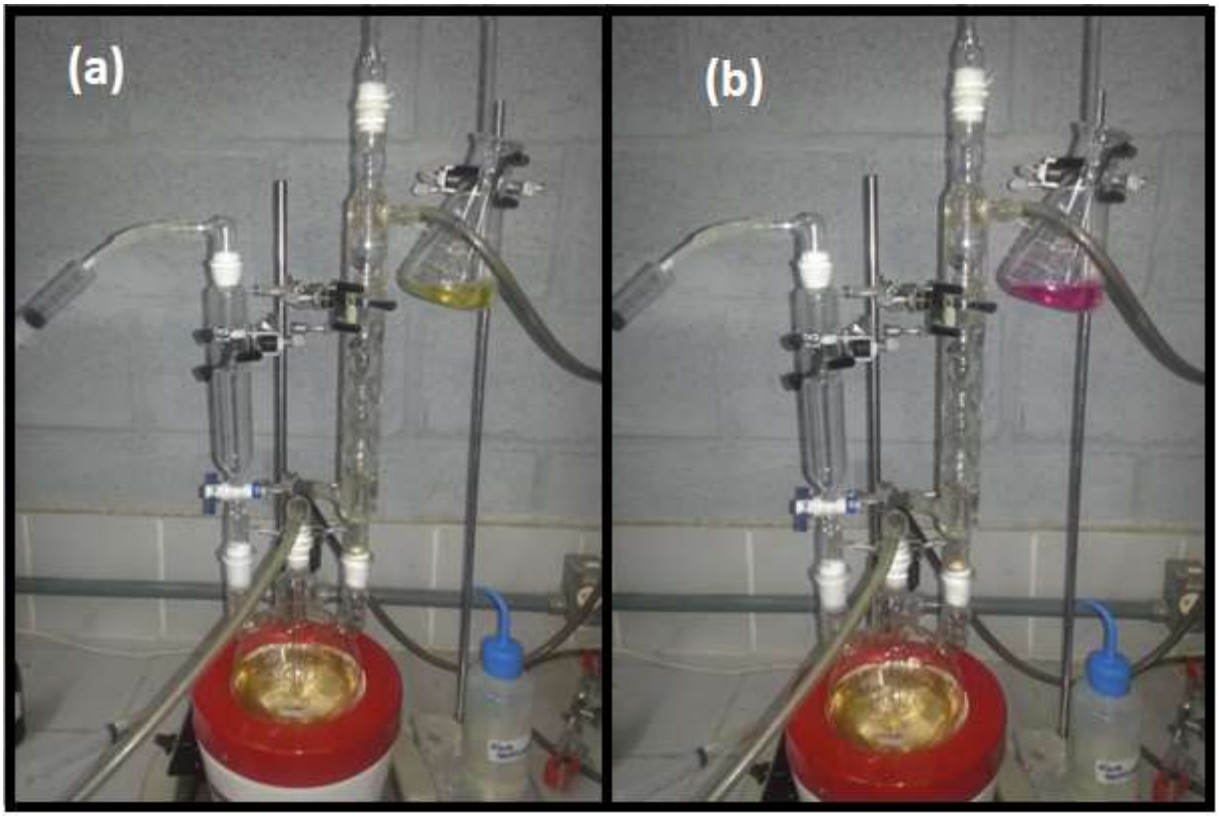

Figura 5.7. Sistema de análise MW para $SO_3^{=}$: (a) início da determinação; (b) final da determinação.

Após fechar o sistema, liga-se a circulação de água no condensador e admite-se ar comprimido a 50 NL/h. Introduz-se 50 mL de solução de HCl 4M no balão e liga-se o aquecimento da manta, durante 25 a 105 minutos, dependendo da concentração de sulfito na amostra. À medida que o dióxido de enxofre é liberado, ácido sulfúrico começa a ser formado no erlenmeyer situado após o condensador, tornando a solução

cada vez mais lilás. Após a destilação do SO_2, titula-se o conteúdo do erlenmeyer com solução de hidróxido de sódio 0,1N. Registra-se o volume no ponto de virada amarelo.

A reações envolvidas na análise estão representadas nas Equações 5.2 e 5.3. A concentração mássica de $SO_3^=$ é então calculada de acordo com a Equação 5.4.

$$CaSO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + SO_2 \tag{5.2}$$

$$SO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4 \tag{5.3}$$

$$C_{SO_3^=} = \frac{\left(\frac{V_{NaOH} * C_{NaOH}}{2} * MMSO_3^= \right)}{M_{amostra}} \tag{5.4}$$

onde:

$C_{SO_3^=}$ = Concentração mássica de $SO_3^=$ (m/m)

V_{NaOH} = Volume de solução de NaOH utilizada na titulação, em Litros

C_{NaOH} = Concentração da solução titulante de NaOH, em mol/L

$MMSO_3$ = Massa molar do $SO_3^=$, em g/mol

$M_{amostra}$ = Massa de amostra utilizada na análise

Conforme Hillery et al. (1988), após a destilação do SO_2, a determinação dos sulfatos solúveis que ficaram no balão é feita por gravimetria, a partir de adaptação de Vogel (1984). A adição de cloreto de bário à amostra produz a precipitação dos sulfatos na forma de $BaSO_4$, cuja solubilidade em água é de 3 mg/L a 20 ºC segundo Vogel (1984). A reação envolvida nesta análise é apresentada na Equação 5.5.

$$CaSO_4 + BaCl_2 \longrightarrow CaCl_2 + BaSO_4 \tag{5.5}$$

Na metologia descrita em Vogel (1984), a quantificação é feita a partir de uma amostra líquida na qual os sulfatos estão solúveis. Para o caso das cinzas de FGD, cujo $CaSO_4$ pode estar parcialmente insolúvel em água, a própria adição de HCl 4 M durante a destilação de SO_2 aumenta a solubilidade o $CaSO_4$ presente para cerca de 80 g/L (FLINT, 2001). É feita então uma filtração a quente, de forma a reter as cinzas insolúveis, obtendo-se como permeado uma solução ácida com sulfato de cálcio dissolvido. Fotos dessa etapa de filtração são apresentadas na Figura 5.8.

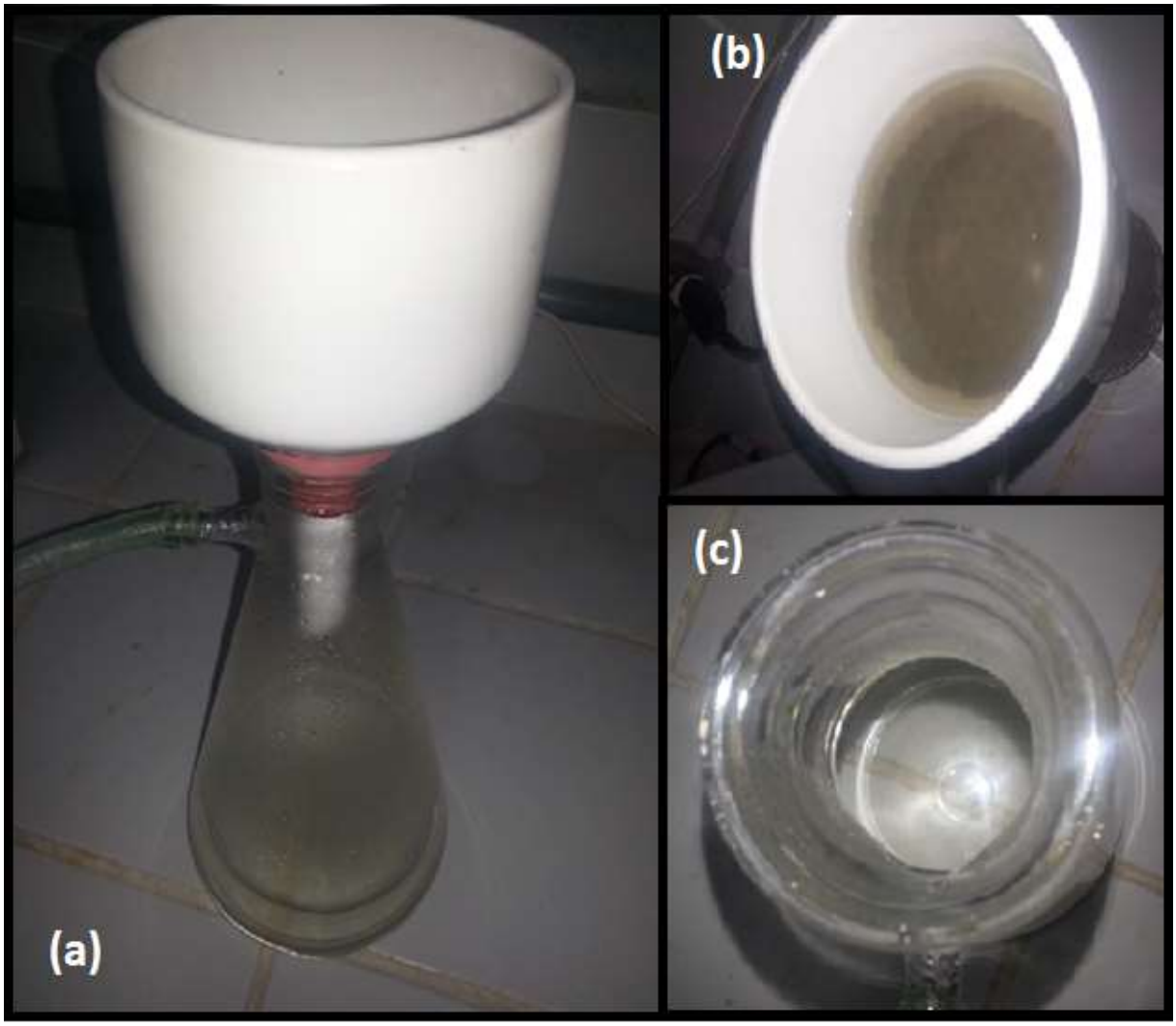

Figura 5.8. (a) sistema de filtração à vácuo utilizado; (b) cinzas insolúveis retidas no filtro; (c) permeado da solução das cinzas tratadas com HCL, clarificado.

Conforme apresentado na foto da Figura 5.9, 50 mL de uma solução previamente preparada de $BaCl_2$ 10% é adicionada ao permeado da filtração, sob aquecimento. Na

presença de sulfato na solução, ocorre precipitação imediata de $BaSO_4$, que é praticamente insolúvel em água. A solução com $BaSO_4$ precipitado é aquecida à temperatura de ebulição da água por mais 30 minutos, sendo a seguir resfriada e deixada em repouso por 24h. Transcorrido este tempo, a solução é novamente aquecida e filtrada a quente, utilizando-se papel de filtro quantitativo. O sólido retido no filtro ainda é lavado duas vezes com 50 mL de água quente, para solubilizar qualquer $CaCl_2$ (formado durante a adição do $BaCl_2$) ou outros sais que tenham co-precipitado e que ainda possam estar sólidos junto com o $BaSO_4$. O papel utilizado na filtração é então secado sob aquecimento e então pesado, sendo a massa de sólido pesada correspondente ao sulfato de bário. Deve-se então converter a leitura para se obter o equivalente em $SO_4^=$, conforme a Equação 5.6.

$$C_{SO_4^=} = \frac{M_{BaSO_4}}{M_{amostra}} * \frac{MMSO_4^=}{MMBaSO_4} \tag{5.6}$$

onde:

$C_{SO_4^=}$ = Concentração mássica de sulfato (m/m)

M_{BaSO_4} = Massa de sulfato de bário seco, obtida após secagem em mufla

$M_{amostra}$ = Massa de amostra utilizada na análise, em gramas

$MMSO_4^=$ = Massa molar do sulfato de cálcio, em g/mol

$MMBaSO_4$ = Massa molar do sulfato de bário, em g/mol

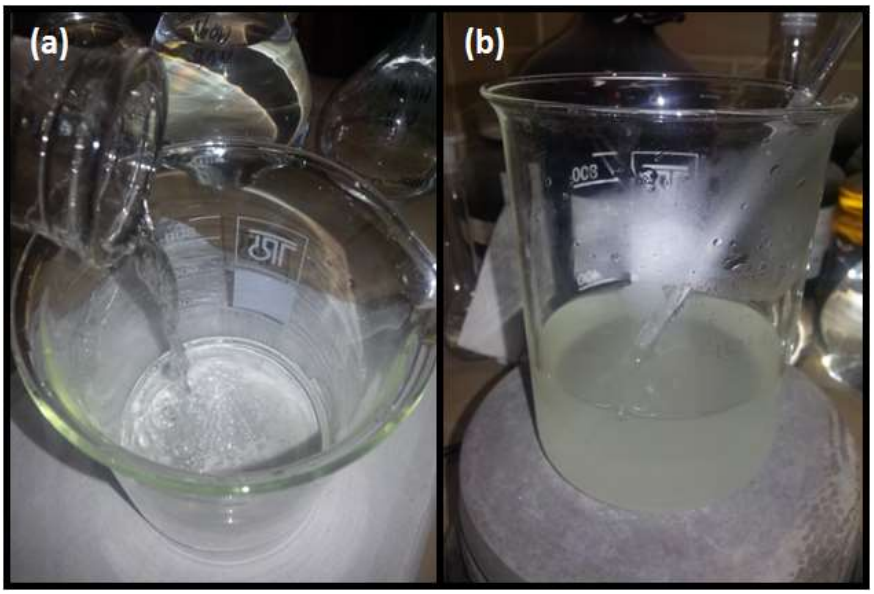

Figura 5.9. (a) Adição de solução de cloreto de bário à solução ácida contendo sulfato de cálcio solúvel; (b) Solução turva após a adição do cloreto de bário, devido à precipitação imediata de sulfato de bário.

A precisão do método, tanto para $SO_3^=$ como para $SO_4^=$, foi expressa pela dispersão dos resultados de repetitividade entre as replicatas das amostras por meio do coeficiente de variação (CV), usualmente expresso em % e também chamado de desvio padrão relativo (DPR), calculado conforme Equação 5.7.

$$CV(\%) = DPR(\%) = \frac{DP*100}{CMD} \tag{5.7}$$

onde CMD é a concentração média determinada.

Já a recuperação dos analitos foi calculada de acordo com a Equação 5.8.

$$\mathrm{R}\ (\%) = \frac{C_D}{C_T}*100 \tag{5.8}$$

onde C_D é a concentração determinada do analito e C_T é a concentração teórica do analito, e *R* é a recuperação percentual de analitos.

5.5.2 Determinação de $SO_3^=$ e $SO_4^=$ por Cromatografia Iônica

A quantificação de $SO_3^=$, $SO_4^=$, Ca^{+2}, Na^+ e Cl^- foi feita em um Cromatógrafo de Íons da METROHM, modelo 930 Compact IC Flex. Para análise de ânions, foi utilizada uma coluna Metrosep A sup 5-150/4.0 com solução aquosa de eluente 1,0 mM $NaHCO_3$ + 3,2 mM $NaCO_3$ e uma vazão de 0,6 mL/min. Para análise de Cátions, foi utilizada uma coluna Metrosep C4 – 250/4.0 com solução aquosa de eluente HNO_3 0,7M + 1,7mM ácido dipiconílico com uma vazão de 0,9 mL/min.

A técnica de cromatografia iônica demanda que os padrões e amostras sejam bastante diluídos, em torno de 10 mg/L, de forma a prolongar a vida útil das colunas. Como $SO_3^=$ aquoso é instável e pode ser oxidado a $SO_4^=$, gerando erros no resultado final, alguns inibidores de oxidação podem ser adicionados, como formaldeído, acetona, isopropanol, glicerol, frutose, glicose ou manose, sendo o formaldeído e a acetona os inibidores mais eficientes (LINDGREN e LINDBERG, 1982). Neste estudo, 5% v/v acetona foi utilizada na diluição das amostras e padrões. A curva de calibração foi obtida utilizando soluções padrão da Fluka Analytical.

5.5.3 Análise de Espectrofotometria de raio-X e Difratometria de raio-X

As análises com Espectrômetro de Fluorescência Raio-x por energia dispersiva (EDX) e Difratometria de Raio-x (DRX) do sólido coletado na termelétrica foram realizadas pelo laboratório da DAIRIX (fornecedora de equipamentos RIGAKU no Brasil). Para a análise de DRX, foi utilizado o equipamento Miniflex600 com detector de cintilação. Para a análise de EDX, foi utlizado o equipamento NEXQC, utilizando um detector semicondutor de alta performance.

5.6 Projeto Experimental dos experimentos de oxidação e Método de Superfície de Respostas

A metodologia de superfície permite desenvolvimento, melhorias e otimização de processos e produtos. O Método de Superfície de Respostas (SRM, do inglês *Surface Response Method*) é particularmente útil na área industrial, onde variáveis de

operação (entradas ou fatores) influenciam o desempenho do processo e a qualidade do produto (respostas). Várias ferramentas estão disponíveis comercialmente para a implementação de SRM como o pacote estatístico R (R Development Core Team, software aberto disponível em http://www.R-project.org) que disponibiliza funções para codificação de métodos de superfície de resposta. No presente trabalho, utiliza-se ferramenta desenvolvida pelo Laboratório H2CIN, SURFACE_RESPO, em plataforma MATLAB (Mathworks Inc).

O SRM permite gerar modelos que expressem respostas de um processo em função de variáveis independentes presumivelmente envolvidas no processo (HIMMELBLAU, 1970), orientando a sua operação (experimental ou industrial) ou projeto. Destaca-se que um método de tentativa e erro na condução de experimentos pode ser ineficiente em termos de tempo e recursos (HIMMELBLAU, 1970). Dessa forma, um benefício da SRM é a redução do número de experimentos necessários comparados a um projeto experimental completo no mesmo nível (WU et al., 2010). Assim, busca-se com SRM uma representação matemática da causalidade entradas-saídas no processo de oxidação de $CaSO_3$ em escala de bancada.

O planejamento experimental utilizado neste trabalho foi do tipo composto central rotacional 2^2 com $\alpha=\sqrt{2}$, resultando em 9 pontos experimentais. Como variáveis independentes, temperatura (ºC) e tempo de exposição (reação) (h) foram escolhidos e referenciados como F_1 e F_2, respectivamente. Como variável dependente foi escolhida a % de Conversão de $CaSO_3$. A % Conversão foi calculada via Equação 5.9. Os níveis planejados (codificados) e reais (em variáveis físicas, i.e., temperatura e exposição) das variáveis independentes, assim como o número de réplicas por experimento, são mostradas na Tabela 5.2 e nas Figuras 5.10 a e b.

$$SO_3^{=}\ Conversion(\%) = 100 * \frac{M^{i}_{SO3} - M^{f}_{SO3}}{M^{i}_{SO3}} \tag{5.9}$$

onde M^{i}_{SO3} , M^{f}_{SO3} representam, respectivamente, massa inicial de $SO_3^{=}$ e massa final de $SO_3^{=}$.

A análise estatística, a estimação de parâmetros e a construção da superfície de resposta (SR) foram realizados utilizando-se o software SURFACE_RESPO, desenvolvido em MATLAB R2008a pela equipe do laboratório H2CIN (GUIMARAES,

2013). Foram utilizados como *input* para a estimação de parâmetros e superfície de resposta os resultados de conversão de $SO_3^=$ obtidos por IC e MW modificado, comparativamente.

Tabela 5.2. Matriz de Projeto Experimental, com níveis codificados e reais dos fatores independentes: F_1 para Temperatura e F_2 para Tempo de Exposição.

Experimento	F_1		F_2		Réplicas
	Nível Codificado	Temperatura (ºC)	Nível Codificado	Tempo de Exposição (h)	
1	1	600	1	6	1
2	1	600	-1	2	1
3	-1	400	-1	2	1
4	-1	400	1	6	1
5	√2	641	0	4	1
6	0	500	-√2	1,17	1
7	-√2	359	0	4	1
8	0	500	√2	6,82	1
9	0	500	0	4	3

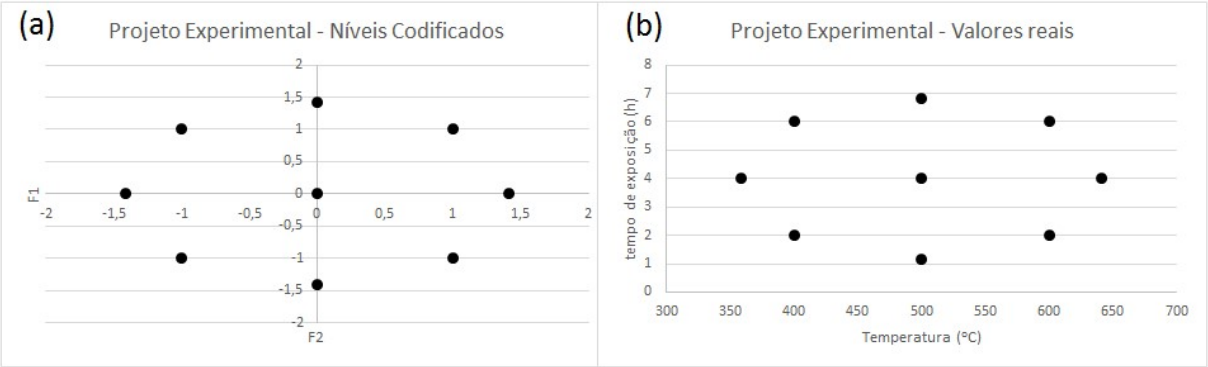

Figura 5.10. Projeto Experimental: (a) Níveis Codificados; (b) Valores reais

A partir dos dois fatores independentes e dos nove experimentos conduzidos, foram testadas as superfícies de resposta (SR) das Equações 5.10 a, b e c, com parâmetros estimados ($\underline{\hat{\beta}}$) e respostas estimadas ($\hat{Y}$).

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2 \tag{5.10a}$$

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2 + \hat{\beta}_3.F_1.F_2 \tag{5.10b}$$

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2 + \hat{\beta}_3.F_1.F_2 + \hat{\beta}_4.F_1^2 + \hat{\beta}_5.F_2^2 \tag{5.10c}$$

As fórmulas das estatísticas S_R^2, S_L^2, e S_Y^2, que podem estimar a Variância Fundamental do Processo ($\sigma_\varepsilon{}^2$) são apresentadas nas Equações 5.11, 5.12 e 5.13, respectivamente (HIMMELBLAU, 1970). Essas estatísticas servem como avaliadoras da qualidade da estimação, pois procedimentos de calibração de SR com menores valores destas estatísticas estão associados a melhor aderência da SR a experimentos. A Equação 5.14 apresenta a fórmula generalizada da SR que poderá recair em qualquer uma das três expressões particulares mostradas nas Equações 5.10 a, b e c.

$$S_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_E} P_i(\overline{Y}_i^E - \hat{Y}_i)^2}{DFR} \quad , \quad DFR = N_E - q - 1 \quad , \quad \overline{Y}_i^E = \frac{\sum_{j=1}^{P_i} Y_{ij}^E}{P_i} \tag{5.11}$$

$$S_L^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_E}\sum_{j=1}^{P_i}(Y_{ij}^E - \overline{Y}_i^E)^2}{DFL} \quad , \quad DFL = \sum_{i=1}^{N_E} P_i - N_E \tag{5.12}$$

$$S_Y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_E}\sum_{j=1}^{P_i}(Y_{ij}^E - \hat{Y}_i)^2}{DFY} \quad , \quad DFY = \sum_{i=1}^{N_E} P_i - q - 1 \tag{5.13}$$

$$\hat{Y}_i = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_{1i} + \hat{\beta}_2.F_{2i} + ... + \hat{\beta}_q.F_{1i}^n.F_{2i}^m \tag{5.14}$$

onde:

- *i, j* são índices de Experimento e Réplica, respectivamente.
- $N_E, q+1, P_i$ são, respectivamente, o Número de Experimentos do Projeto experimental, o Número de Parâmetros da SR ($q+1$) e o Número de Réplicas do Experimento *i* (neste caso somente o experimento nove, que era o ponto central do projeto experimental, teve réplicas).
- Y_{ij}^E, $\overline{Y}_i^E, \hat{Y}_i$ são, respectivamente, a Resposta Observada da Réplica *j* no Experimento *i*; a Resposta Observada Média de Experimento *i* e a Resposta Estimada a partir da equação 5.10 para o experimento *i*.
- As estatísticas S_R^2, S_L^2, e S_Y^2 são denominadas, respectivamente, Soma de Quadrados de Resíduos Modelo-Médias, Soma de Quadrados de Resíduos Réplicas-Médias e Soma de Quadrados de Resíduos Modelo-Réplicas.
- Os termos DFR, DFL e DFY são os Números de Graus de Liberdade associados às estatísticas S_R^2, S_L^2 e S_Y^2.

As três Estatísticas são estimadores para a Variância Fundamental do Processo (σ_ε^2), sendo S_Y^2 considerada a melhor delas por possuir máximo Número de Graus de Liberdade (DFY>DFR>DFL), ou seja, máximo peso estatístico. A partir das estatísticas S_R^2, S_L^2, e S_Y^2 têm-se que:

- Pequenos valores de S_L^2 indicam boa qualidade dos dados experimentais;
- Pequenos valores de S_R^2 e S_Y^2 indicam que a SR tem bom desempenho para representar os dados experimentais;
- Pequenos valores de S_L^2, e S_Y^2 que, além disto, são próximos, indicam boa SR ajustada a um bom conjunto de dados;
- A razão S_R^2 / S_L^2 pode ser utilizada para teste F do Modelo SR (HIMMELBLAU, 1970);
- A razão $\frac{\hat{\beta}_k^2}{S_Y^2}$ pode ser usada para teste F de significância do Parâmetro $\hat{\beta}_k$ do modelo SR (HIMMELBLAU, 1970) ;
- O produto $t_{1-\alpha/2} \cdot \sqrt{S_Y^2}$ pode ser usado para definer Limites Superior e Inferior de Confiança de Parâmetro Correto com Probabilidade

$(1-\alpha)*100\%, (\alpha = 0.05)$ onde $t_{1-\alpha/2}$ é a abscissa t-Student a DFY Graus de Liberdade com $\Pr ob(-t_{1-\alpha/2} < t < t_{1-\alpha/2}) = (1-\alpha)*100\%$ (HIMMELBLAU, 1970);

- O produto $t_{1-\alpha/2}.\sqrt{S_Y^2}$ pode ser usado para definer Limites Superior e Inferior de Confiança de Respostas Corretas da SR com Probabilidade $(1-\alpha)*100\%, (\alpha = 0.05)$ onde $t_{1-\alpha/2}$ é a abscissa t-Student a DFY Graus de Liberdade com $\Pr ob(-t_{1-\alpha/2} < t < t_{1-\alpha/2}) = (1-\alpha)*100\%$ (HIMMELBLAU, 1970);
- O produto $\phi_{1-\alpha}(q+1).S_Y^2$ pode ser usado para definer Elipsóides 3D de Confiança de Tríades de Parâmetros Corretos com Probabilidade $(1-\alpha)*100\%, (\alpha = 0.05)$ onde $\phi_{1-\alpha}$ é a abcissa Fisher a (*q+1,DFY*) Graus de Liberdade com $\Pr ob(\phi < \phi_{1-\alpha}) = (1-\alpha)*100\%$ (HIMMELBLAU, 1970).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresenta-se neste Capítulo os resultados analíticos e de superfícies de resposta obtidos com os métodos e procedimentos descritos no Capítulo 5.

6.1 Composição do sólido de FGD coletado

O difratograma de raio-X obtido para o sólido coletado é apresentado na Figura 6.1. Devido à diversidade de componentes presentes no sólido, observa-se uma grande quantidade de picos no difratograma, inclusive com alguns destes sobrepostos. A quantificação da amostra e o resultado é apresentado na Tabela 6.1. É possível observar que há uma elevada quantidade de CaO (23,49%), o que indica que o processo SDA da termelétrica está usando um excesso de cal. Não houve identificação de fases cristalinas de $CaSO_4$. Isto provavelmente ocorreu pois, se o $CaSO_4$ estiver em pequena concentração, como é esperado, seu pico pode estar sobreposto pelos picos de outros componentes no difratograma. Outra possibilidade é que formas cristalinas de $CaSO_4$ em baixa concentração tenham sido quantificadas junto com *Hannebachite* ($CaSO_3.1/2\ H_2O$) devido à sobreposição de picos, como observado em Bishop et al. (2014).

A Tabela 6.2 apresenta a varredura de elementos fornecida pela análise de EDX. A quantidade de Si (10,39%) e de Ca (16,786%) se destacam. O silício, na forma de SiO_2, evidencia que há uma quantidade razoável de cinzas volantes no sólido, e o cálcio é devido às diferentes espécies de cálcio utilizadas e geradas no processo FGD, principalmente CaO, $CaSO_3$ e $CaSO_4$.

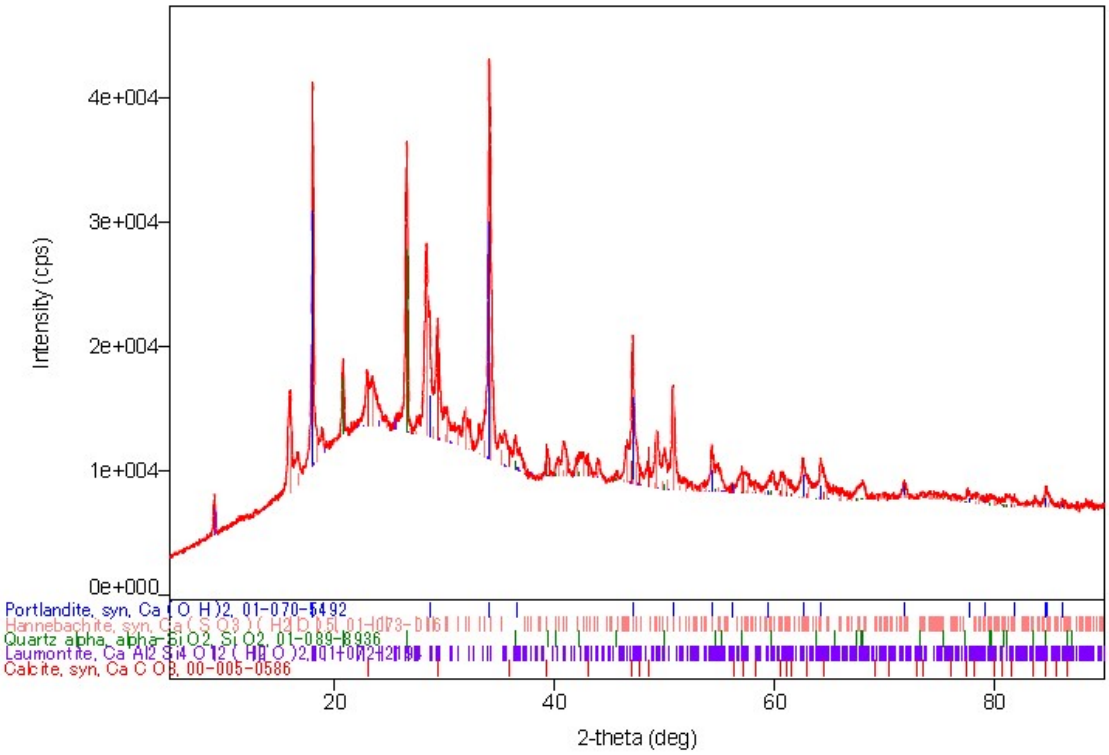

Figura 6.1. Difratograma de raio-x do sólido coletado na Termelétrica

Tabela 6.1. Resultado quantitativo do DRX/EDX.

Componente	Resultado % m/m
Na_2O	1,26
MgO	1,32
Al_2O_3	9,85
SiO_2	22,24
P_2O_5	0,14
SO_3	14,74
K_2O	0,90
CaO	23,49
TiO_2	0,59
MnO	0,04
Fe_2O_3	4,77
ZnO	0,02
SeO_2	0,01
SrO	0,09
ZrO_2	0,04

Tabela 6.2. Resultados da varredura de elementos por EDX.

Componente	Resultado (%m/m)
Na	0,93
Mg	0,80
Al	5,21
Si	10,40
P	0,06
S	5,90
Cl	0,06
K	0,75
Ca	16,79
Ti	0,36
Mn	0,03
Fe	3,34
Zn	0,01
Se	0,01
Sr	0,08
Zr	0,03
O	20,43

6.2 Peneiramento e densidade do sólido

A Tabela 6.3 e a Figura 6.2 apresentam os resultados da análise granulométrica realizada com as cinzas. O diâmetro médio de Sauter calculado para a amostra foi de 46,32 μm. A densidade do sólido obtida foi de 2279 Kg/m^3. Segundo a classificação de sólidos de Geldart, este sólido se encaixa no grupo A (Figura 2.7), que são os sólidos classificáveis como aeráveis a baixas velocidades de gás e adequados para fluidização (GELDART, 1973).

Tabela 6.3. Resultados de Peneiramento para o resíduo sólido.

TYLER	abertura (mm)	massa retida (g)	% que passa	Xi	Xi/dpi	dp (μm)
170	0,09	3,12	91,6%	0,084	0,93	
200	0,075	7,67	70,9%	0,207	2,76	
270	0,053	5,32	56,6%	0,143	2,71	46,32
325	0,045	10,26	28,9%	0,277	6,15	
400	0,038	8,04	7,3%	0,217	5,70	
635	0,02	2,48	0,57%	0,067	3,34	
Fundo		0,21				

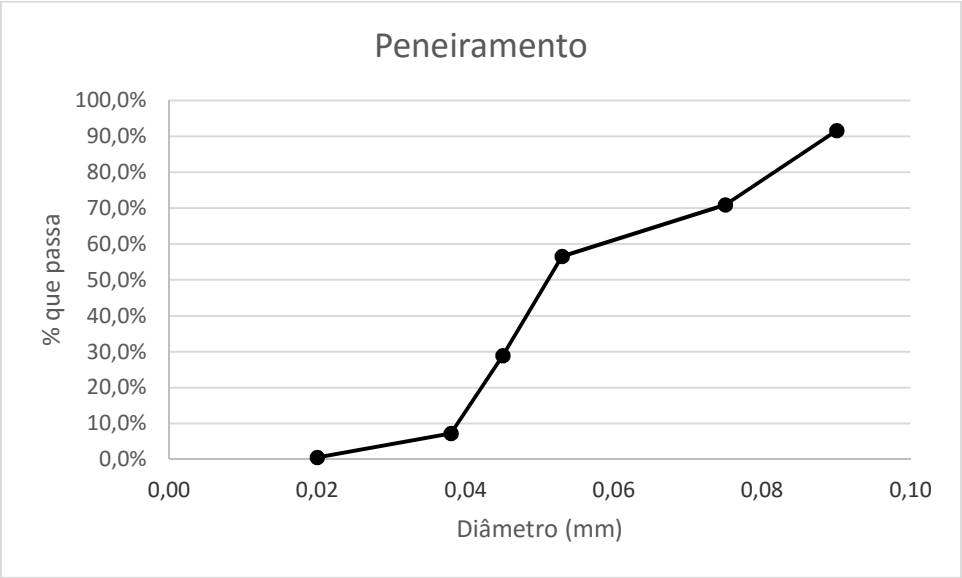

Figura 6.2. Distribuição Granulométrica do resíduo sólido.

6.3 Testes de fluidização

Os testes de fluidização foram realizados com 1,5 kg e 3,0 kg de resíduo sólido, sem aquecimento, no sistema de fluidização em acrílico. Nos testes com 1,5 kg de sólido, foi observada a formação de caminho preferencial na parte frontal do leito, com estagnação da parte posterior até a vazão de 10 Nm^3/h. Constatou-se que deve ser utilizada uma massa maior de sólidos para evitar esse problema.

No experimento com 3,0 kg de sólidos, notou-se pequena estagnação na parte direita do reator (próximo ao bocal de retorno dos ciclones) até a vazão de 7 Nm^3/h somente. As Figura 6.3 mostra fotos do regime de fluidização durante o experimento com 3,0 kg em algumas vazões. É possível observar na figura 6.3.c uma expansão do leito, quando antingiu-se o regime borbulhante. Na figura 6.3.f é observada a maior expansão do leito, quando o regime observado já era o turbulento.

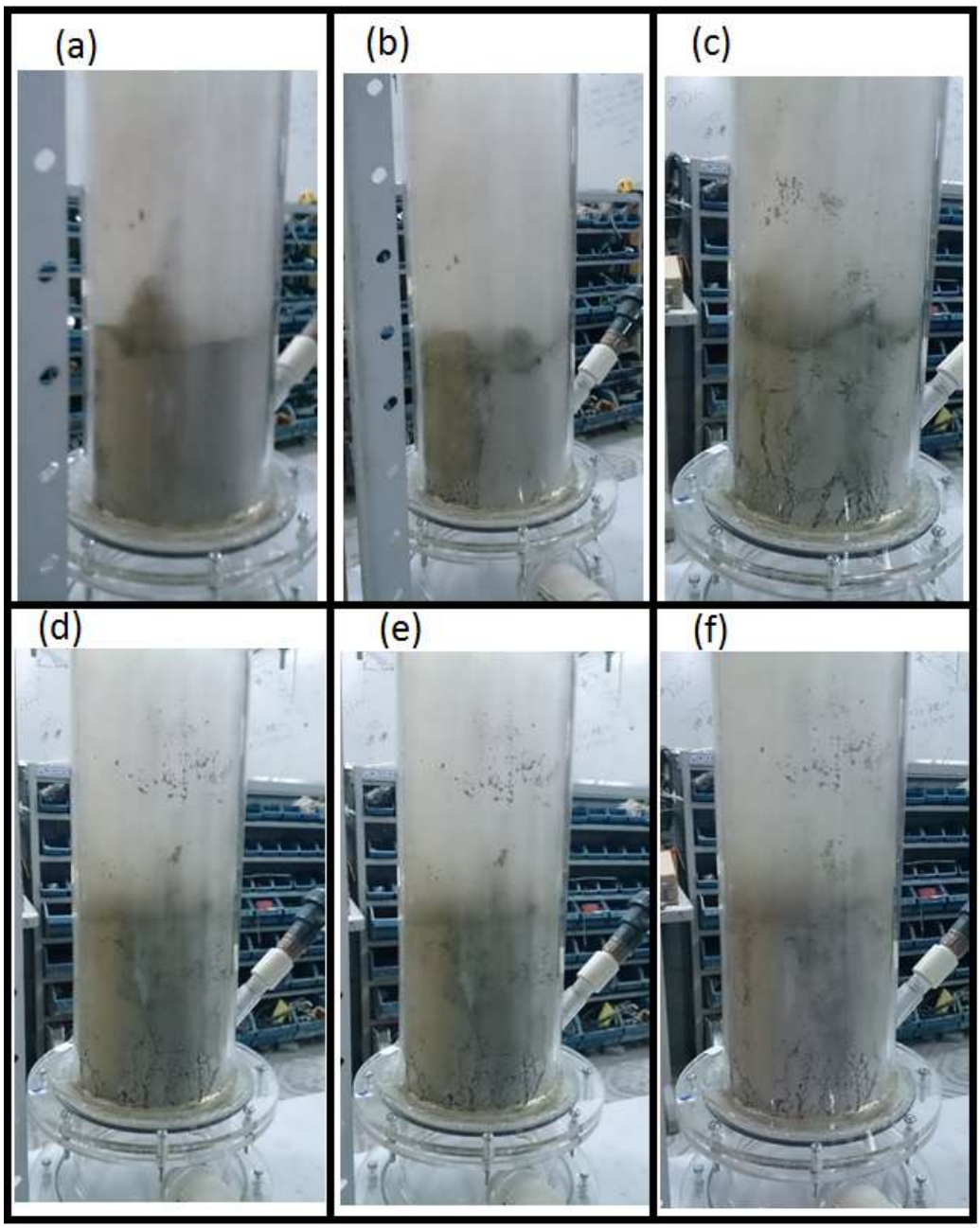

Figura 6.3. Foto do teste em FBR acrílico para vazões de: (a) 2 Nm^3/h; (b) 4 Nm^3/h; (c) 6 Nm^3/h; (d) 8 Nm^3/h; (e) 11 Nm^3/h; (f) 12 Nm^3/h.

A Tabela 6.4 apresenta o regime de fluidização obtido e a pressão a montante do leito para cada vazão volumétrica de ar testada. Na vazão de 10 Nm^3/h, obteve-se um regime de fluidização turbulento. Nessa vazão, o leito expandiu de 14 cm para 18 cm e uma pressão manométrica de 110 mmHg foi medida (à montante do leito fluidizado). A razão $H_{leito}/H_{fluidizador}$ (onde H = altura) é um parâmetro importante para o processo de fluidização. Sendo a altura do fluidizador de 48 cm, esta razão no experimento utilizando 3,0 kg de sólido correspondeu a 0,30.

Tabela 6.4. Regime de Fluidização vs. Vazão de ar vs. Pressão a montante do leito.

Vazão ar (Nm^3/h)	Regime de Fluidização	Pressão (mmHg)
2	Leito fixo	10
3	Leito fixo	
4	Leito expandido	20
5	Leito expandido	40
6	Borbulhante	50
7	Slugging	
8	Slugging	100
9	Slugging	
10	Turbulento	110
11	Turbulento	135
12	Turbulento	200
13	Turbulento	
14	Turbulento	

A partir do experimento de fluidização, constatou-se a que a razão $H_{leito}/H_{fluidizador}$ = 0,30 é satisfatória, e que a faixa de vazão entre 7 e 10 Nm^3/h é a ideal para que a fluidização ocorra de maneira homogênea. Também se observou que após a homogeinização do leito (acima de 10 Nm^3/h) a vazão de ar pode ser reduzida a até aproximadamente 7 Nm^3/h sem que a fluidização seja afetada ou apareçam zonas de estagnação relevantes.

Após um certo tempo de exposição dos sólidos a fluxo de ar, observou-se a formação de pelotas de sólidos, com diâmetro muito superior ao diâmetro médio da amostra, como mostra a Figura 6.4. Tal evento pode ser fruto da umidade presente no ar injetado, que causa a agregação de partículas. Essa peletização faz com que o movimento de fluidização fique limitado ao sólido fino, que ainda está livre. No caso de experimento a altas temperaturas em FBR piloto, esse problema operacional não é esperado pois a alta temperatura utilizada irá vaporizar a água presente no ar.

Figura 6.4. Pelotas formadas durante o experimento de fluidização.

Na Figura 6.5 é apresentada a variação da pressão a montante do leito com o aumento da vazão de ar. É possível observar que houve uma redução da taxa de aumento de pressão entre 8 e 10 Nm^3/h, característico de quando o leito se torna

fluidizado e se obtém a vazão mínima de fluidização. A partir de 10 Nm^3/h, a pressão voltou a aumentar agudamente, ao contrário do esperado, até o rompimento do fluidizador em acrílico. Isso provavelmente ocorreu devido à pelotização das partículas, que aumentou o diâmetro das partículas e deixou o sólido mais pesado, exigindo uma pressão maior para que o aumento da vazão continuasse durante o experimento (pressão esta que o acrílico não suportou e rompeu).

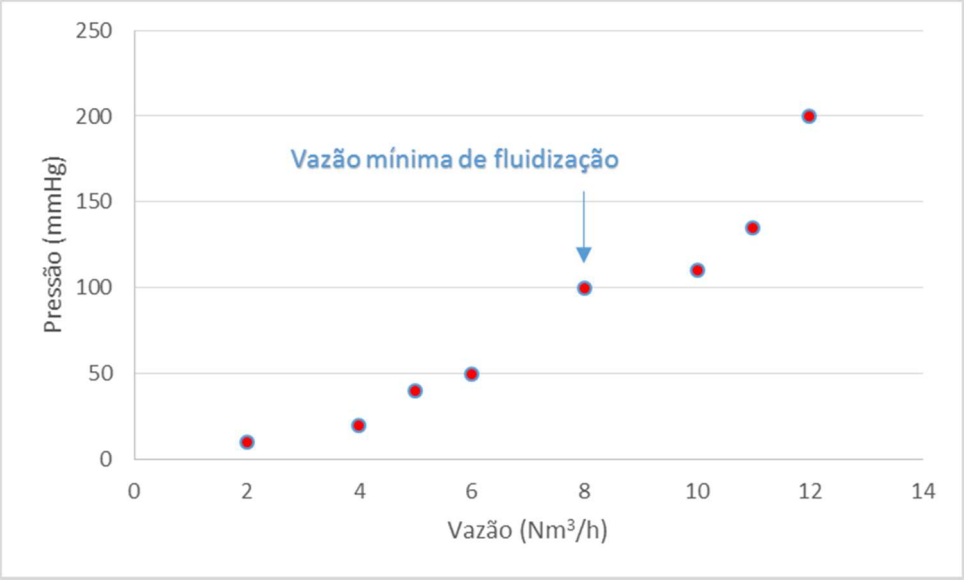

Figura 6.5. Vazão de ar vs. Pressão a montante do leito, durante o experimento de fluidização em FBR acrílico, com 3,0 kg de sólido.

Os ciclones foram capazes de coletar e devolver as partículas carregadas de volta ao FBR acrílico até a vazão de 10 Nm^3/h, onde a fluidização se tornou turbulenta. No regime turbulento, a quantidade de partículas carregadas do FBR aumentou muito e os ciclones permitiram a passagem de partículas mais finas. As partículas que passaram, no entanto, eram tão finas que foram dispersadas pelo ar no final do sistema, impossibilitando coleta e, dessa forma, impossibilitaram o cálculo da massa passante dos ciclones. A Figura 6.6 apresenta fotos dos ciclones durante a fluidização turbulenta.

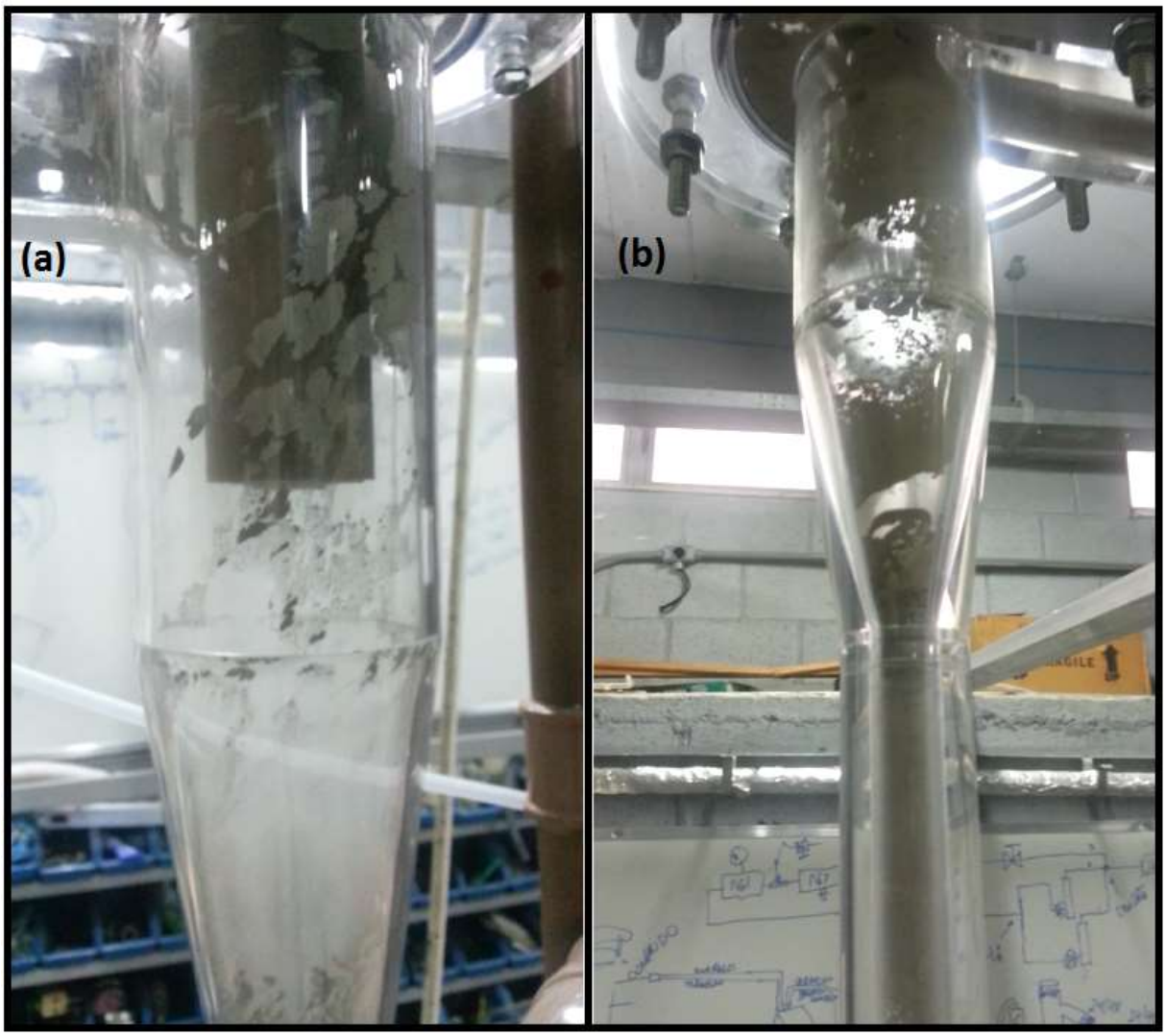

Figura 6.6. Ciclones durante a fluidização turbulenta: (a) Ciclone 1; (b) Ciclone 2.

6.4 Desenvolvimento da metodologia de MW para $SO_3^=$

Alguns ensaios foram realizados de forma a fazer um adequamento prévio da metodologia MW para quantificação de $CaSO_3$, para uma posterior validação através de comparação com resultados de IC para amostras reais. Como não há padrões nem amostras com composição conhecida de $CaSO_3$ disponíveis comercialmente, essa adequação prévia foi feita com Na_2SO_3 98 % m/m, com massas de $SO_3^=$ próximas as que seriam introduzidas na análise do resíduo sólido de FGD.

A Tabela 6.5 apresenta alguns resultados para a recuperação de $SO_3^=$ de Na_2SO_3 por análise de MW variando-se o tempo de destilação de SO_2 e a adição de

acetona como estabilizante para evitar a degradação de sulfito. Todos os ensaios foram feitos em triplicata. Em algumas determinações, no entanto, houve vazamento de SO_2 e o resultado não foi apresentado. É possível observar que tempos acima de 35 min não melhoraram a recuperação de sulfito, apesar de tempos de destilação de até 105 minutos terem sido reportados em Hillery et al. (1988). A adição de acetona como estabilizante de fato aumentou a recuperação. A estabilização do sulfito com acetona para análise em IC já havia sido reportada por Lindgren e Lindberg (1982), mas para análise em MW não foram encontradas referências que o fizessem. Não houve aumento da recuperação para concentrações maiores que 5% v/v de acetona. Soluções de HCl mais concentradas que 4M e soluções de H_2O_2 mais concentradas que 3% v/v também foram testadas, sem aumento da recuperação de $SO_3^=$.

Tabela 6.5. Recuperação de $SO_3^=$ de Na_2SO_3 em análises de MW, variando o tempo de destilação e a concentração de estabilizante.

Ensaio	Tempo destilação (min)	Acetona (% v/v)	$SO_3^=$ teórico (% m/m)	$SO_3^=$ encontrado (% m/m)	Recuperação (%)	Recuperação Média (%)	DP
1	25	0	62,3	51,2	82,27	81,47	0,80
			62,3	50,2	80,67		
2	35	0	62,3	55,1	88,47	88,82	0,30
			62,3	55,5	89,21		
			62,3	55,3	88,78		
3	60	0	62,3	53,4	85,76	86,30	0,54
			62,3	54,1	86,84		
4	35	5	62,3	58,4	93,78	93,82	0,22
			62,3	58,6	94,11		
			62,3	58,3	93,57		
5	35	10	62,3	58,5	93,98	93,65	0,39
			62,3	58,4	93,88		
			62,3	58,0	93,10		

As determinaçãoes de MW dos sólidos de FGD neste estudo, portanto, foram realizadas com as seguintes modificações em relação ao método MW descrito por Hillery et al. (1988):

- Alteração do tempo de determinação de 105 para 35 minutos
- Uso de Acetona 5 % v/v como estabilizante de $SO_3^=$

6.5 Conversão de $SO_3^=$

A Tabela 6.6 apresenta os resultados de IC e MW modificado para análise do resíduo sólido de FGD antes e após o experimento de oxidação seca. Os resultados para Conversão de $SO_3^=$ segundo as técnicas de IC e MW modificado são apresentados na Tabela 6.7. O experimento 0 é a análise do sólido antes da reação. É possível notar que, apesar do resultado de $SO_3^=$ quantificado pela técnica de MW modificado ter sido sistematicamente menor que o fornecido por IC, os resultados de conversão de $SO_3^=$ a partir dos resultados das duas técnicas são razoavelmente próximos. Como esperado, altas temperaturas e tempos de exposição mais longos aumentaram a % de conversão de $SO_3^=$ em $SO_4^=$. O experimento 5, com uma temperatura de 641 °C e tempo de exposição de 4 horas, resultou em uma conversão de $SO_3^=$ de 89,4% por IC e 93,4% por MW modificado, a maior observada nos experimentos deste estudo. A Figura 6.7 apresenta o cromatograma de IC para as injeções sobrepostas das amostras após oxidação do experimento 5, experimento 7 e a amostra antes da oxidação.

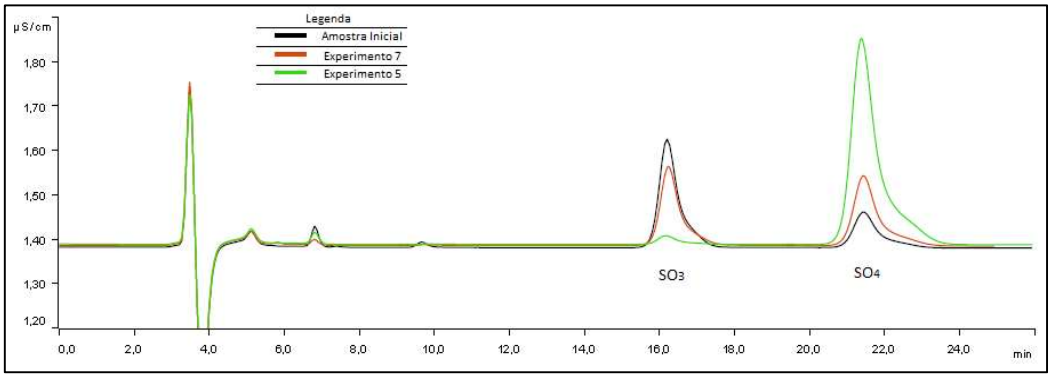

Figura 6.7. Cromatograma de IC com sobreposição das curvas da injeção da amostra inicial (preto), experimento 7 (vermelho) e experimento 5 (verde) onde houve a maior oxidação.

Tabela 6.6. Resultados de IC e MW modificado para a amostra original e após experimentos de oxidação a seco em mufla.

Exp.	Massa inicial (g)	Massa final (g)	IC			MW	
			Ca^{+2} (%m/m)	$SO_4^{=}$ (%m/m)	$SO_3^{=}$ (%m/m)	$SO_4^{=}$ (%m/m)	$SO_3^{=}$ (%m/m)
0			15,60%	2,55%	9,52%	2,94%	7,02%
1	1,055	1,008	16,00%	10,12%	4,06%	11,42%	3,16%
2	1,105	1,063	15,50%	9,67%	4,72%	7,23%	3,48%
3	1,087	1,033	16,30%	6,76%	7,76%	8,55%	5,76%
4	1,125	1,083	14,90%	7,29%	6,85%	8,80%	4,46%
5	1,151	1,088	16,10%	13,82%	1,07%	13,41%	0,49%
6	1,135	1,071	16,50%	8,87%	5,99%	9,46%	4,17%
7	1,128	1,077	16,30%	5,74%	7,71%	5,10%	5,82%
8	1,136	1,101	15,70%	9,54%	4,78%	8,55%	3,10%
9.1	1,13	1,025	15,60%	10,90%	5,55%	11,20%	3,24%
9.2	1,153	1,094	16,10%	9,60%	5,77%	10,51%	3,70%
9.3	1,121	1,072	15,60%	8,12%	6,29%	8,39%	4,34%

Tabela 6.7. Resultados para Conversão de $SO_3^{=}$, por IC e por MW modificado.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo de exposição (h)	IC	MW
			Conversão $SO_3^{=}$ (%)	Conversão $SO_3^{=}$ (%)
1	600	6	59,3	57,0
2	600	2	52,2	52,3
3	400	2	22,5	22,0
4	400	6	30,7	38,8
5	641	4	89,4	93,4
6	500	1,17	40,6	44,0
7	359	4	22,7	20,9
8	500	6,82	51,3	57,2
9.1	500	4	47,1	58,1
9.2	500	4	42,5	50,0
9,3	500	4	36,8	40,9

No aspecto qualitativo, foi possível observar que as amostras após a oxidação a seco em mufla apresentavam uma mudança de cor perceptível a olho nu, como apresentado na Figura 6.8. O resíduo original, que é cinzento, se torna marrom após a exposição a temperaturas elevadas. Este fato pode servir como indicativo de que a oxidação está ocorrendo, para o operador de uma planta piloto de oxidação de resíduos de FGD.

Figura 6.8. Esquerda: sólido após oxidação a seco em mufla (experimento 5); Direita: resíduo sólido original, antes da exposição ao calor.

6.6 Validação da Metodologia de MW modificado para resíduo de FGD

A técnica de IC é um método já utilizado para quantificação de $SO_3^=$ e $SO_4^=$ em resíduos de FGD. Além disso, todas as análises de IC foram realizadas após calibração com padrões puros de sulfito e sulfato da Fluka Analytical. Dessa forma, assumindo as análises de IC como corretas, a validação do método de MW modificado para quantificação de resíduos de FGD foi feita por comparação com os resultados de IC.

6.6.1 Recuperação e Exatidão

Os resultados para recuperação de $SO_3^=$ e $SO_4^=$ para as análises de MW modificado das amostras oxidadas em mufla são apresentados na Tabela 6.8. É possível observar que a recuperação para $SO_3^=$ foi de 67,66% e não atingiu o mínimo de 80% preconizado pelo método oficial de Monier-Williams (AOAC) em nenhuma análise. Para as análises com Na_2SO_3 deste estudo, conforme visto na Tabela 6.5, as

recuperações chegaram a 93,65%. Desta forma, é possível que o fato do $CaSO_3$ ser praticamente insolúvel tenha dificultado sua reação com o HCl e a liberação de SO_2, impossibilitando uma boa recuperação e comprometendo também a exatidão do método.

Tabela 6.8. Recuperação obtida para SO3= e SO4=, através de MW modificado.

Exp.	IC		MW		Recuperação		Recuperação Média	
	$SO_4^=$ (%m/m)	$SO_3^=$ (%m/m)	$SO_4^=$ (%m/m)	$SO_3^=$ (%m/m)	$SO_4^=$ (%)	$SO_3^=$ (%)	$SO_4^=$ (%)	$SO_3^=$ (%)
0	2,55%	9,52%	2,94%	7,02%	115,11%	73,76%	103,99%	67,66%
1	10,12%	4,06%	11,42%	3,16%	112,88%	77,78%		
2	9,67%	4,72%	7,23%	3,48%	74,79%	73,68%		
3	6,76%	7,76%	8,55%	5,76%	126,51%	74,26%		
4	7,29%	6,85%	8,80%	4,46%	120,70%	65,16%		
5	13,82%	1,07%	13,41%	0,49%	97,06%	45,82%		
6	8,87%	5,99%	9,46%	4,17%	106,67%	69,63%		
7	5,74%	7,71%	5,10%	5,82%	88,88%	75,44%		
8	9,54%	4,78%	8,55%	3,10%	89,64%	64,81%		
9.1	10,90%	5,55%	11,20%	3,24%	102,80%	58,34%		
9.2	9,60%	5,77%	10,51%	3,70%	109,51%	64,20%		
9.3	8,12%	6,29%	8,39%	4,34%	103,32%	69,06%		

6.6.2 Tendência, Linearidade e Faixa de trabalho

A Figura 6.9 apresenta a relação entre o teor de $SO_3^=$ obtido por MW e $SO_3^=$ obtido por IC (aqui considerado como o valor correto), revelando uma faixa linear de trabalho de 1% $SO_3^=$ a 8% $SO_3^=$ aproximadamente, com equação da reta $y = 0,766x - 0,0041$, e $R^2 = 0,9644$. Na Figura 6.10, é apresentado o gráfico de resíduos (concentração versus diferença entre a resposta e o valor calculado pela equação da regressão). Não há uma tendência pronunciada, com os pontos distribuídos razovelmente em torno do zero.

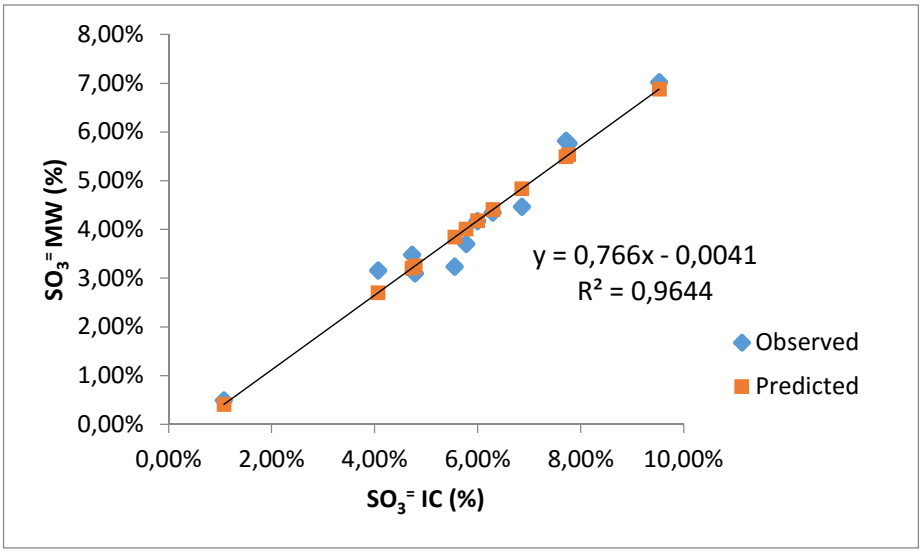

Figura 6.9. Curva de regressão dos teores de $SO_3^=$ determinados por IC vs. Teores de $SO_3^=$ determinados por MW modificado.

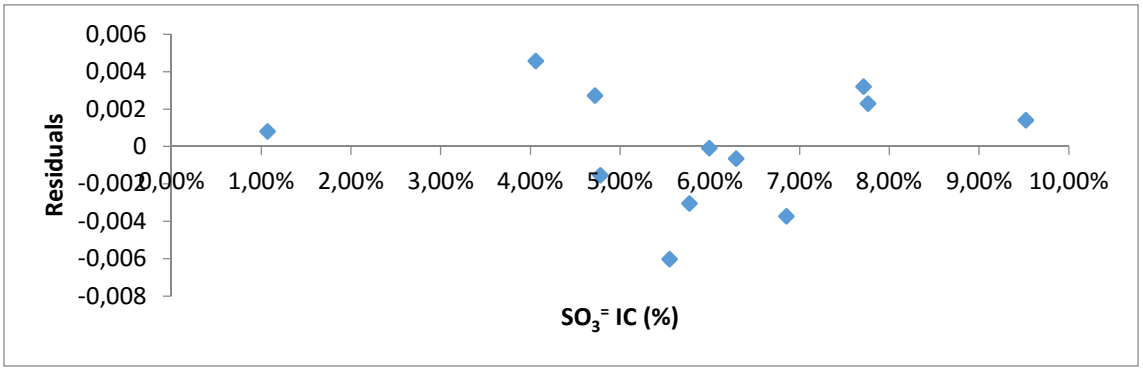

Figura 6.10. Gráfico de resíduos da regressão apresentada na Figura 6.9.

A Figura 6.11 apresenta a relação entre o teor de $SO_4^=$ obtido por MW modificado e $SO_4^=$ obtido por IC, revelando uma faixa com linearidade de trabalho de 3% $SO_4^=$ a 14% $SO_4^=$ aproximadamente, com equação da reta y = 0,9115x + 0,0098, e R^2 = 0,8306. Apesar da recuperação média do $SO_4^=$ por MW ter sido próxima de 100% (Tabela 6.8), o baixo valor de R^2 evidencia um ajuste pobre dos dados para a linha de regressão bem como baixa linearidade. No gráfico de resíduos (Figura 6.12), não há uma tendência pronunciada, com os pontos distribuidos razovelmente em torno do zero.

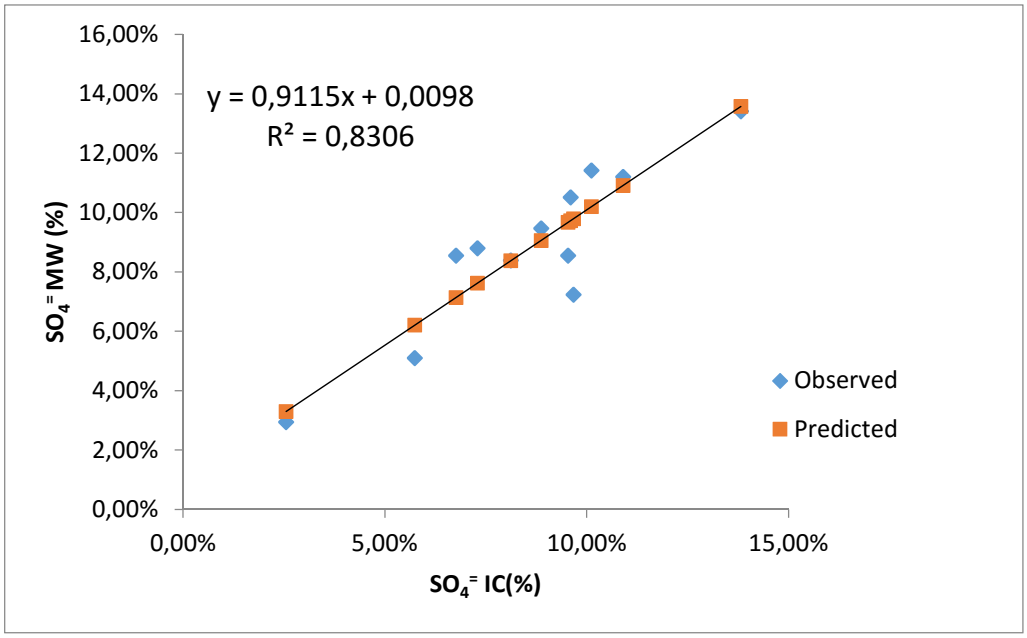

Figura 6.11. Curva de regressão dos teores de $SO_4^=$ determinados por IC vs. Teores de $SO_4^=$ determinados por MW modificado.

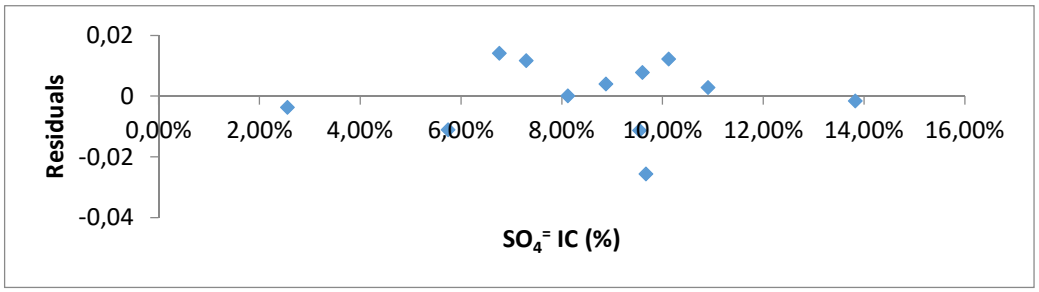

Figura 6.12. Gráfico de resíduos da regressão apresentada na Figura 6.11.

6.6.3 Precisão

Para determinar a precisão do método, é essencial que a análise seja realizada com réplicas. Só foi possível fazer réplicas, no entanto, do sólido antes da oxidação, já que as amostras oxidadas em cadinho não tinham massa suficiente para mais de uma determinação. A Tabela 6.9 apresenta os resultados de MW modificado para análise de $SO_3^=$ e $SO_4^=$ do sólido, antes da oxidação, em triplicata. O DPR mais elevado para a análise de $SO_4^=$ (DPR=10,61%) evidencia que o método deve ser melhorado em termos de precisão para este analito. Por se tratar de um método gravimétrico, qualquer outro sólido retido no papel de filtro, como o $CaCl_2$ possivelmente, irá gerar erro na análise. Outra possível fonte de erro é a possibilidade

de parte do $CaSO_4$ não estar totalmente solubilizado (mesmo após a adição de HCl) e ter sido retido no filtro, durante filtragem à quente para retenção das cinzas volantes, após a destilação do SO_2.

É importante observar que, em termos de validação de metodologia analítica, a sugestão é que uma quantidade maior de repetições das determinações seja realizada e em diferentes concentrações de analito, de forma a se obter uma análise de precisão mais refinada.

Tabela 6.9. Resultados de MW modificado para análise de $SO_3^=$ e $SO_4^=$ do resíduo de FGD antes da oxidação, em tréplicas.

Analito	Resultado % (m/m)	Média % (m/m)	DP	DPR (%)
$SO_3^=$	7,31 6,97 6,79	7,02	0,216	3,07
$SO_4^=$	3,07 2,51 3,24	2,94	0,312	10,61

6.6.4 Seletividade

Fontes diversas de SO_2 ou outros ácidos voláteis presentes na amostra poderiam gerar um erro na análise de MW, já que eles aumentariam a quantidade de H_2SO_4 na solução coletora de destilado e, consequentemente, o volume de NaOH para titulação. Ao se analisar a composição química do resíduo de FGD utilizada neste trabalho, no entanto, é possível observar que não há possibilidade de geração de SO_2 de outras fontes que não sejam o $CaSO_3$ presente, tampouco há possibilidade de destilação de outros ácidos voláteis. Dessa forma, para análise de $CaSO_3^=$ em resíduos sólidos de SDA, o método MW modificado é seletivo.

Já para a análise de $CaSO_4$ por gravimetria, na forma de $BaSO_4$, não há outras formas de sulfato presentes nas cinzas de FGD senão o próprio $CaSO_4$. Há, no entanto, a possibilidade de se quantificar o $CaCl_2$ formado durante a adição de $BaCl_2$ à amostra. Para evitar isto, é recomendado realizar a lavagem com água destilada quente do $BaSO_4$ obtido ao final do método.

6.6.5 Limite de quantificação

Normalmente, o limite de quantificação é determinado pela menor concentração dos padrões de calibrabração utilizados (NAGATO et al., 2013). No caso da metodologia desenvolvida, isto não se aplica, e os limites de quantificação foram considerados como o início da faixa de trabalho linear encontradas. Dessa forma, de acordo com a figura 6.9, 0,49% m/m de $SO_3^=$ foi considerado o limite de quantificação para sulfitos da metodologia desenvolvida. Foi considerado o limite de quantificão 2,94% m/m de $SO_4^=$ para sulfatos da metodologia desenvolvida, de acordo com Figura 6.11.

6.6.6 Sensibilidade

A sensibilidade foi determinada pela inclinação da curva de regressão na faixa de trabalho, apresentada nas Figuras 6.9 e 6.11. Quanto maior a inclinação, maior é a sensibilidade do método. Para o $SO_3^=$, a sensibilidade foi de 0,766 (coeficiente angular da reta de regressão) indicando que há uma certa insensibilidade do valor medido em relação ao valor correto de concentração. Já para o $SO_4^=$, a sensibilidade foi maior, no valor de 0,9115. A sensibilidade no valor de 1 indicaria que variações de concentração resultam em variações diretamente proporcionais na resposta, ou seja, equivalência entre o valor teórico e o valor medido.

6.7 Estimação de Parâmetros para Superfície de Resposta

A seguir são apresentados os resultados de estimação de parâmetros para superfície de resposta utilizando como *input* os dados de conversão de $SO_3^=$ a partir de IC e MW modificado da Tabela 6.7.

6.7.1 Estimação a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ obtidos por IC

A Tabela 6.10 apresenta os valores das estatísticas S_R^2, S_L^2, *and* S_Y^2 para a regressão de cada modelo de SR candidato a reproduzir os resultados de conversão obtidos por IC. Como essas estatísticas configuram estimadores para a variância fundamental *(σ_ε^2)*, elas servem como indicadores da qualidade da aderência do modelo aos dados experimentais. Valores baixos dessas estatísticas significam uma superfície de resposta melhor ajustada. Como os valores mais baixos para os estimadores de variância foram obtidos para o modelo da Equação 6.1, foi assumido que a melhor superfície de resposta (SR) para prever a oxidação do $SO_3^=$ nas amostras de resíduo de FGD é essa. Análise estatística foi conduzida apenas para a melhor SR obtida. A Equação 6.2 apresenta os valores estimados dos parâmetros para Equação 6.1.

Tabela 6.10. Estimadores de Variância calculados para cada modelo, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por IC.

Modelo	S_R^2	S_L^2	S_Y^2
$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2$	0.008	0.003	0.007
$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2 + \hat{\beta}_3.F_1.F_2$	0.010	0.003	0.008
$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2 + \hat{\beta}_3.F_1.F_2 + \hat{\beta}_4.F_1^2 + \hat{\beta}_5.F_2^2$	0.012	0.003	0.008

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2 \tag{6.1}$$

$$\hat{Y} = -0.581016 + 0.00191002.F_1 + 0.0190287.F_2 \tag{6.2}$$

A Superfície de Resposta da Equação 6.2 foi aceita pelo teste F (Figura 6.13). O Parâmetro β_2 foi considerado menos significante no teste de significância de parâmetros F (Figura 6.14), indicando que o fator tempo de exposição, associado a

β_2, teve menor influência na conversão de $SO_3^=$, enquanto a temperatura foi muito mais influente.

```
<<<<< F Test of Model >>>>>
OXIDSULFITECONVERSION % SO3 CONVERTED vs TEMPERATURE, TIME [9Pts]
Y=B0+B1.F1+B2.F2
N= 9, No.Y=11, Pars=3, DFR=6, S2R=0.0082306, DFY=8, S2Y=0.0068385, DFL=2, S2L=0.0026623
Estimated B0= -0.581016, B1= 0.00191002, B2= 0.0190287

S2R/S2L= 3.09, FI95%(df=6,df=2)= 19.3 --> <<<<< Model Accepted >>>>>
```

Exp. Point	No. Repl.	r	Factor F1 TEMPERATURE(oC)	Factor F2 TIME(h)	Average % SO3 CONVERTED%	Predicted % SO3 CONVERTED%	Lower 95%Confidence	Upper 95%Confidence	Std.Deviation % SO3 CONVERTED%
1	1	1	600	6	0.593	0.67917	0.56772	0.79061	0.0483
2	1	1	600	2	0.522	0.60305	0.49164	0.71446	0.0483
3	1	1	400	2	0.225	0.22105	0.10964	0.33246	0.0483
4	1	1	400	6	0.307	0.29716	0.18572	0.40861	0.0483
5	1	1	641	4	0.894	0.71942	0.6082	0.83064	0.0482
6	1	1	500	1.17	0.406	0.39626	0.28485	0.50767	0.0483
7	1	1	359	4	0.227	0.1808	0.069575	0.29202	0.0482
8	1	1	500	6.82	0.513	0.50377	0.39259	0.61494	0.0482
9	3	1	500	4	0.42133	0.45011	0.39261	0.50761	0.0249

Figura 6.13. Teste F do modelo, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por IC.

```
<<<<< Significance Test of Parameters >>>>>
OXIDSULFITECONVERSION % SO3 CONVERTED vs TEMPERATURE, TIME [9Pts] [Y=B0+B1.F1+B2.F2]
N= 9, No.Y=11, Pars=3, DFR=6, S2R=0.0082306, DFY=8, S2Y=0.0068385, DFL=2, S2L=0.0026623
Estimated B0= -0.581016, B1= 0.00191002, B2= 0.0190287
```

Parameter	Value	Test	Limit	Significant
B0	-0.58102	13.25	5.3177	YES
B1	0.00191	42.5509	5.3177	YES
B2	0.019029	1.6923	5.3177	NO

Figura 6.14. Teste de significância de parâmetros, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por IC.

A Figura 6.15 apresenta os resultados experimentais versus preditos para % conversão $SO_3^=$, onde as predições seguem a Equação 6.2. A proximidade da nuvem experimental (círculos vermelhos) com a linha tracejada indica uma boa aderência do modelo aos dados experimentais. A Figura 6.16 apresenta a SR para % Conversão de $SO_3^=$ versus tempo de exposição (h) e temperatura (°C). Médias observadas são representadas por círculos vermelhos. Como esperado, maiores tempos de exposição e temperatura aumentaram a conversão de $SO_3^=$. A Temperatura é muito mais significante para a conversão de $SO_3^=$, fato este já observado no teste F de significância de parâmetros. As Figuras 6.17 e 6.18 apresentam a SR cercada por seus limites superiores e inferiores de confiança a 95%, em duas vistas diferentes. A pequena região entre as duas superfícies limites de confiança, assim como a falta de respostas experimentais (círculos vermelhos) fora da região do intervalo de confiança, sugere uma boa aderência da SR à nuvem experimental.

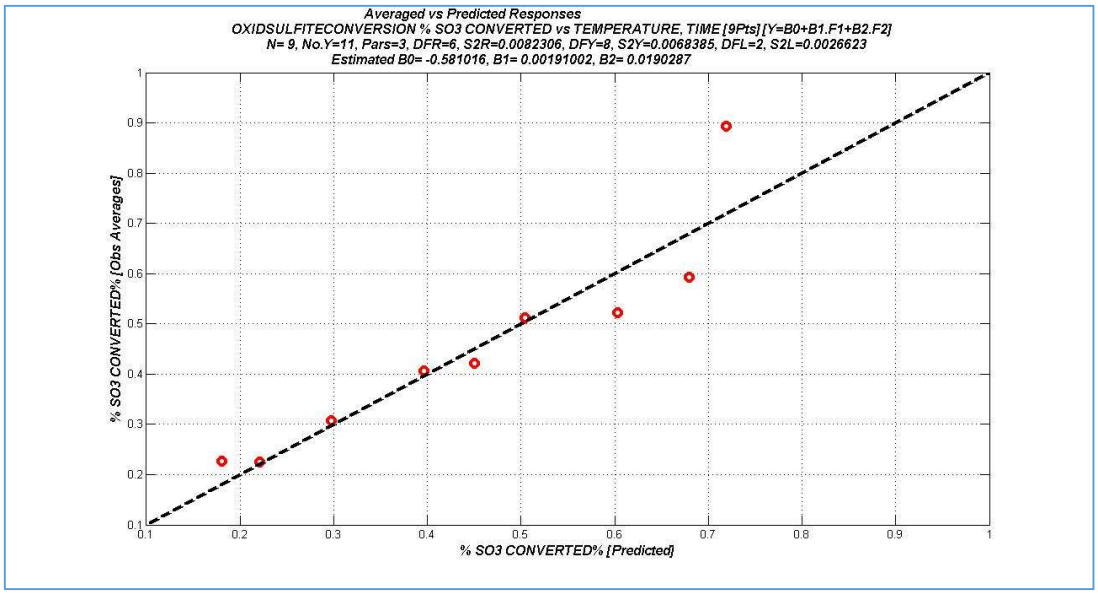

Figura 6.15. Respostas Previstas vs. Observadas para conversão de $SO_3^=$ por IC.

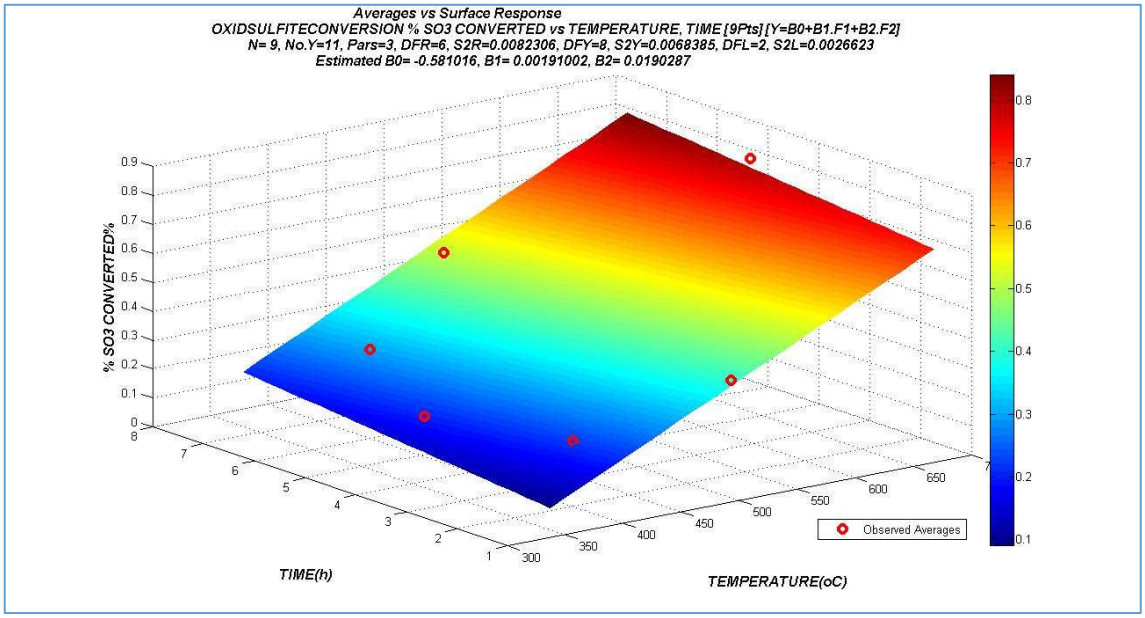

Figura 6.16. Médias observadas e SR para conversão de $SO_3^=$ vs Tempo de Exposição e Temperatura, a partir dos dados de IC.

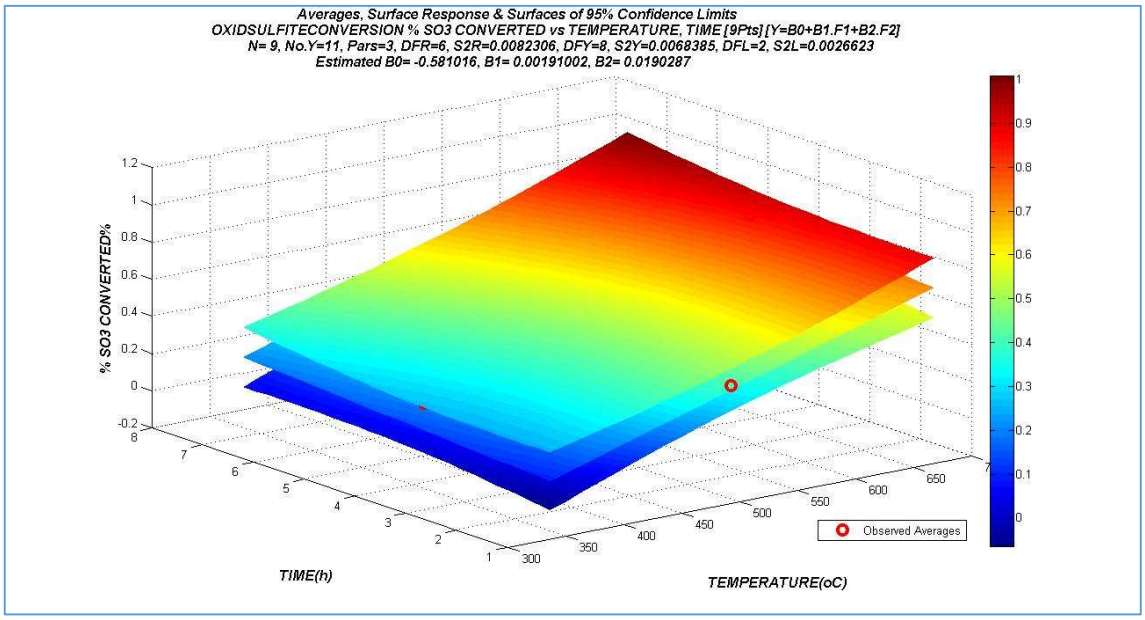

Figura 6.17. SR com limites de confiança a 95% superior e inferior e médias observadas, a partir dos resultados de IC. Vista 1.

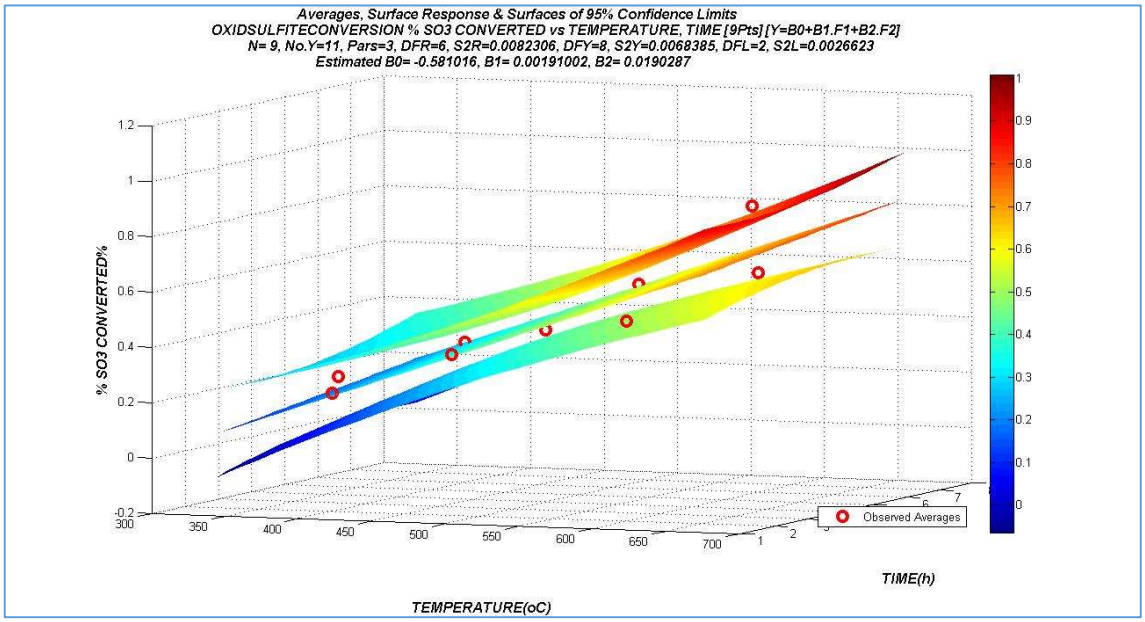

Figura 6.18. SR com limites de confiança a 95% superior e inferior e médias observadas, a partir dos resultados de IC. Vista 2.

A Matriz de Variância-Covariância para os parâmetros estimados é apresentada na Figura 6.19. Ela apresenta baixa covariância entre parâmetros, e o parâmetro β_0 tem uma variância maior, quando comparado com β_1 e β_2. Essa mesma conclusão é obtida analisando a Figura 6.20, que mostra os parâmetros estimados com limite de

confiança a 95% e os respectivos desvios padrão. Os parâmetros estimados são representados pela linha tracejada preta, enquanto as linhas azul e vermelha representam, respectivamente, os limites de confiança a 95% inferior e superior para cada parâmetro correto. Uma região maior entre os limites superior e inferior indicam maior incerteza para o parâmetro. Neste caso, o parâmetro β_0 apresentou a maior incerteza, seguido por β_2 e β_1. A matriz Variância-Covariância de resposta estimadas é retratada na Figura 6.21. Seus termos são de $O(10^{-3})$, implicando em baixas incertezas na conversão estimada de $SO_3^{=}$. Além disso, a dominância diagonal dessa matriz indica que há baixa correlação entre as respostas de diferentes experimentos, o que é um bom aspecto. Figura 6.22 retrata as respostas estimadas com limites de confiança limites a 95% de confiança, desvios padrões e médias observadas. As respostas estimadas são representadas pela linha preta tracejada, enquanto as linhas azul e vermelha representam os limites de confiança inferior e superior, respectivamente. O espaço entre o limite inferior e superior é uma medida da incerteza de cada resposta estimada pelo modelo. No caso da Figura 6.22, a incerteza é praticamente constante através dos nove pontos experimentais.

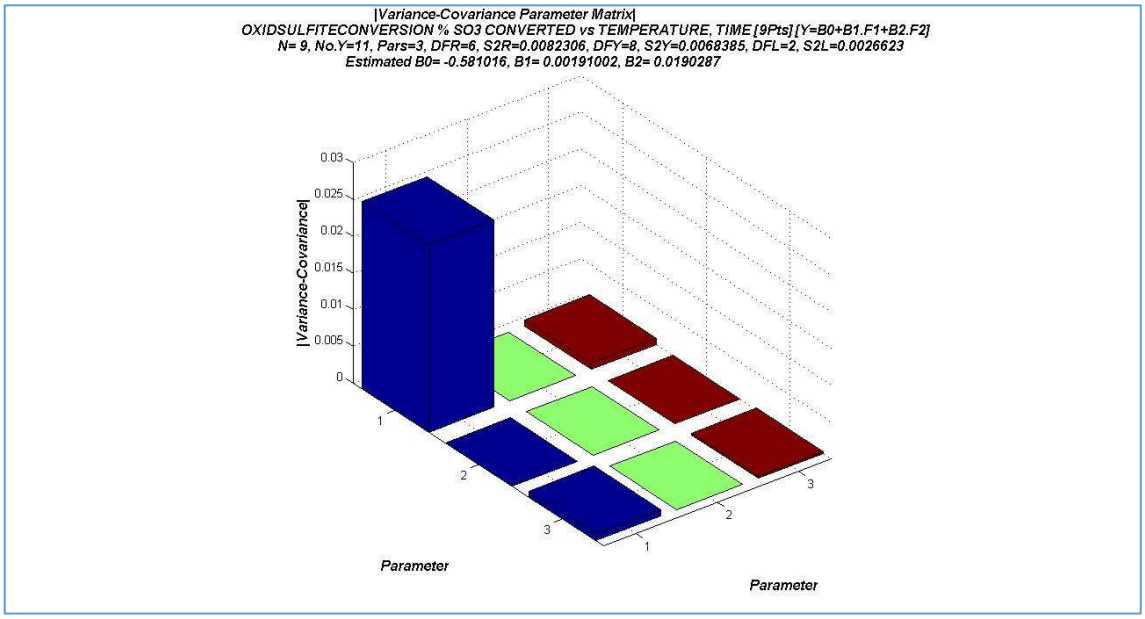

Figura 6.19. Matriz de Variância-Covariância para os parâmetros, a partir dos resultados de IC.

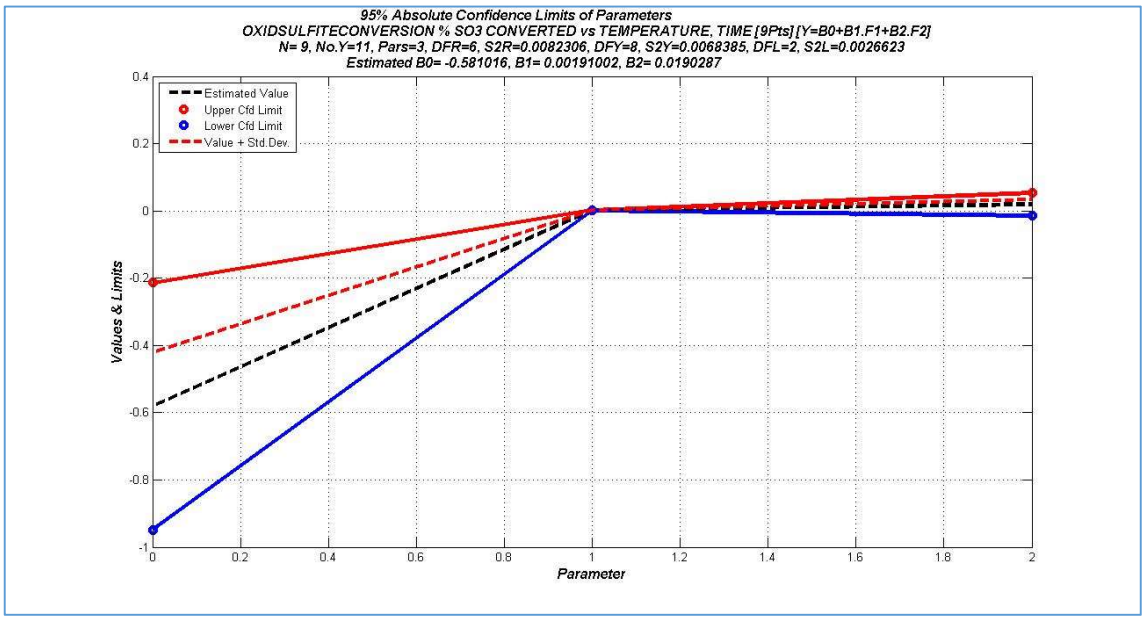

Figura 6.20. Limites de confiança a 95% para os parâmetros, a partir de resultados de IC.

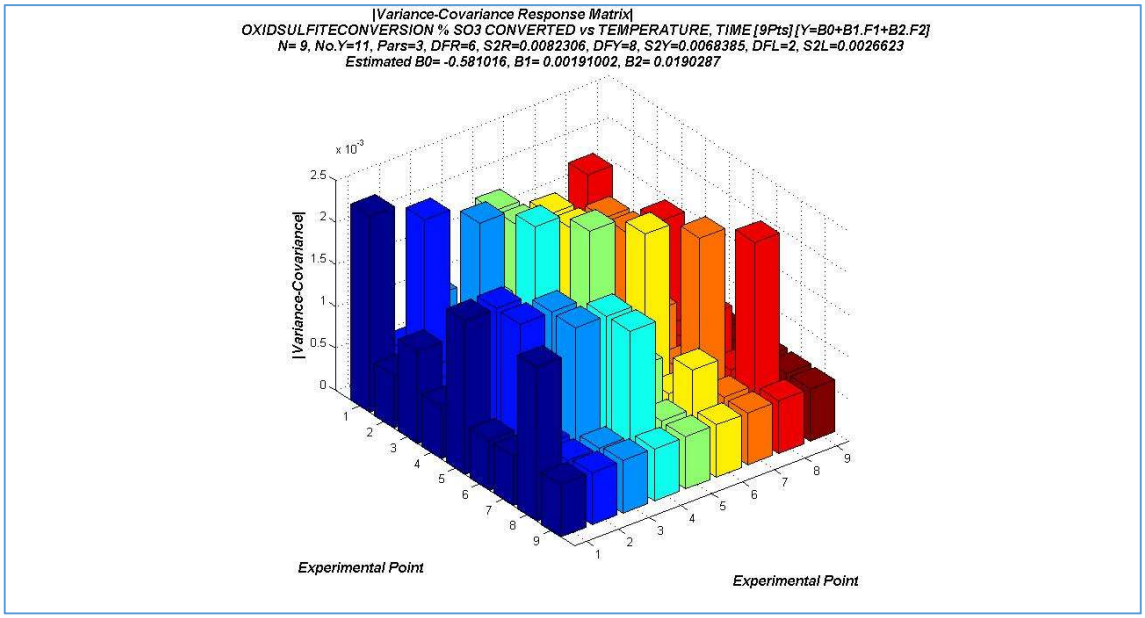

Figura 6.21. Matriz de Variância-Covariância para as respostas, a partir dos resultados de IC.

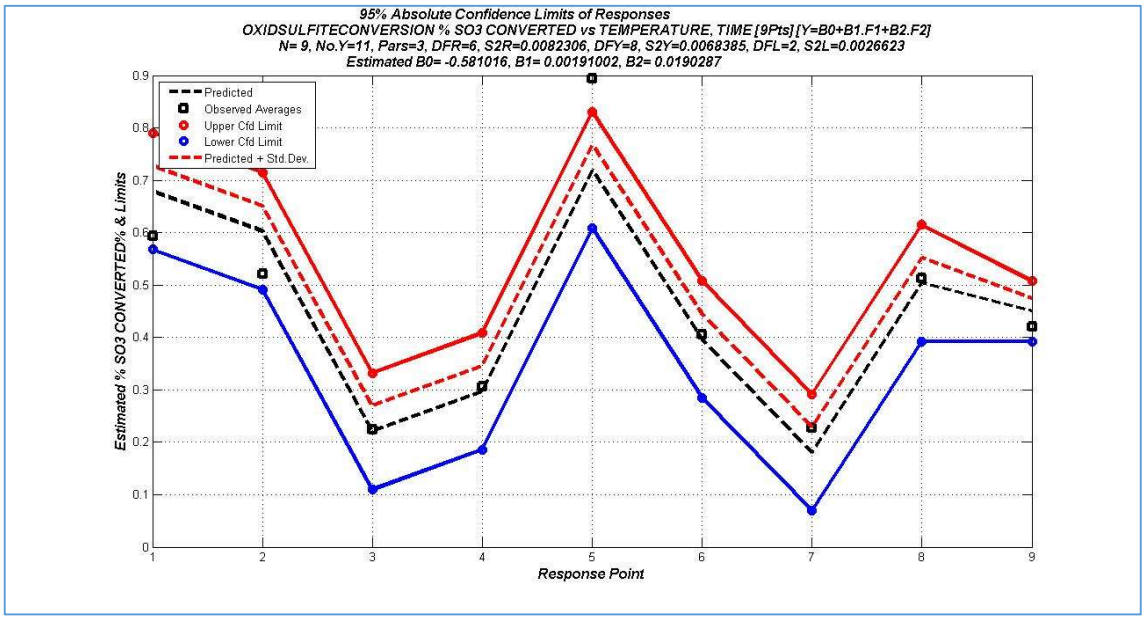

Figura 6.22. Limites de confiança a 95% para as respostas, a partir dos resultados de IC.

A projeção 3D do elipsóide a 95% de confiança para a tríade correta de parâmetros β_0 β_1 β_2 é mostrada na Figura 6.23. O volume do elipsóide representa a incerteza ao redor dos parâmetros corretos. A maior projeção do elipsóide é no eixo β_0, significando que a incerteza associada a esse parâmetro é maior do que a incerteza associada aos parâmetros β_1 e β_2, gerando dessa forma um elipsoide achatado. A Figura 6.24 apresenta os histogramas de resíduos entre os valores observados e os valores preditos (*Observed-Predicted*), com a função de de distribuição de probabilidade (PDF) normal representada pela linha vermelha tracejada. Apesar de apresentar um maior número de resíduos negativos, o histograma *Observed-Predicted* está seguindo aproximadamente uma PDF normal com média zero e variância S^2_Y. O fato de haver um maior número de resíduos negativos significa que o modelo selecionado tende a dar respostas otimistas em suas previsões.

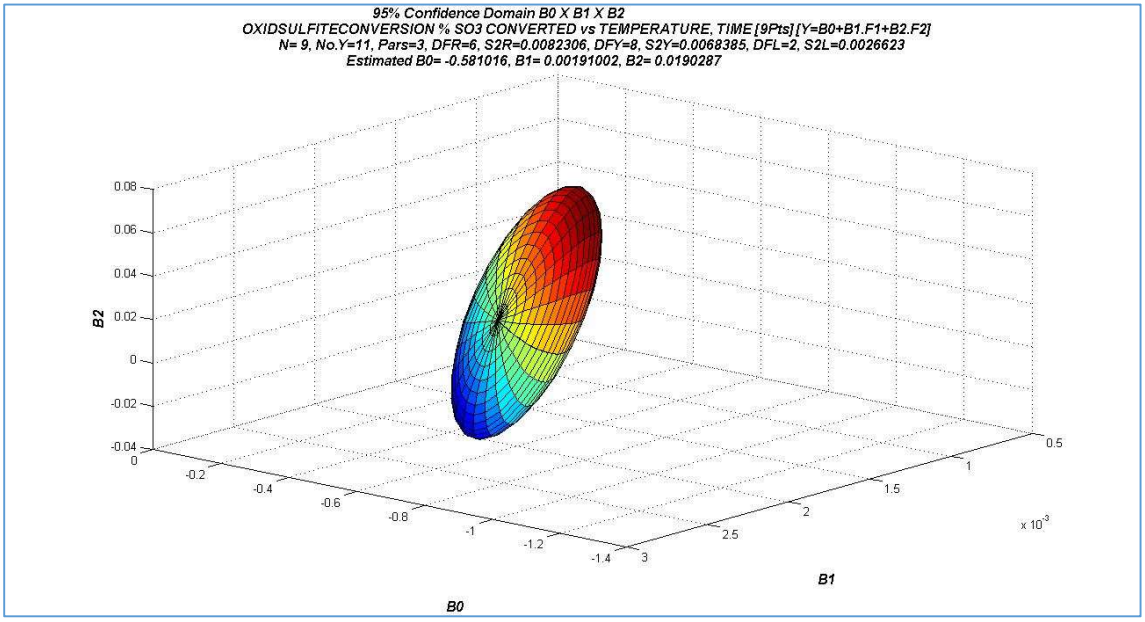

Figura 6.23. Projeção 3D do Elipsoide a 95% de Confiança dos parâmetros reais, a partir de resultados de IC.

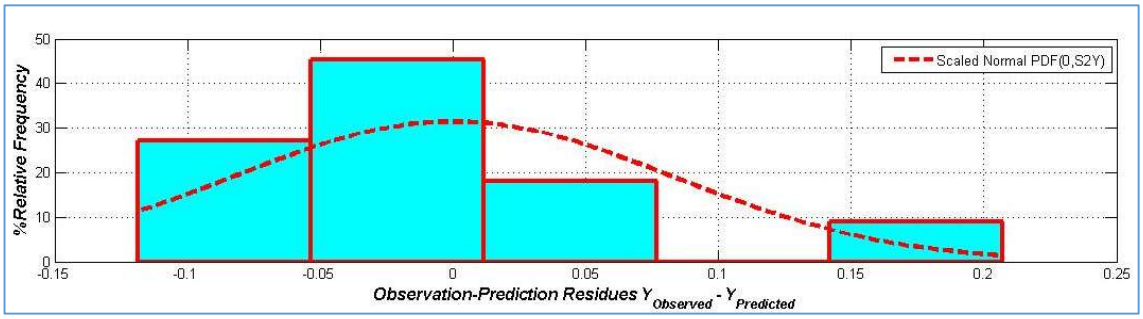

Figura 6.24. Histograma de Resíduos Observed-Predicted para SR com PDF Normal (0, S^2_Y), a partir de resultados de IC.

6.7.2 Estimação a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ obtidos por MW modificado

A Tabela 6.11 apresenta os valores das estatísticas S_R^2, S_L^2, *and* S_Y^2 para a regressão de cada modelo de SR candidato a reproduzir os resultados de conversão de $SO_3^=$ obtidos por MW modificado. É possível observar que os estimadores de variância neste caso apresentam valores um pouco maiores aos observados para a regressão obtida a partir dos resultados de conversão por IC, apresentados na Tabela

6.10. Isto indica que a qualidade da aderência do modelo aos dados experimentais neste caso foi um pouco inferior. Como os valores mais baixos para os estimadores de variância foram obtidos para o modelo da Equação 6.3, este modelo foi selecionado e a análise estatística foi conduzida apenas para este modelo. Equação 6.4 apresenta os valores estimados dos parâmetros para Equação 6.3.

Tabela 6.11. Estimadores de Variância calculados para cada modelo, tendo como *input* as conversões de $SO_3^=$ geradas por MW modificado.

Modelo	S_R^2	S_L^2	S_Y^2
$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2$	0.012	0.007	0.011
$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2 + \hat{\beta}_3.F_1.F_2$	0.013	0.007	0.012
$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2 + \hat{\beta}_3.F_1.F_2 + \hat{\beta}_4.F_1^2 + \hat{\beta}_5.F_2^2$	0.021	0.007	0.015

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1.F_1 + \hat{\beta}_2.F_2 \tag{6.3}$$

$$\hat{Y} = -0.559278 + 0.00188968.F_1 + 0.0251148.F_2 \tag{6.4}$$

A Superfície de Resposta da Equação 6.4 foi aceita pelo teste F (Figura 6.25). Assim como ocorreu para o modelo gerado a partir dos dados de IC, o Parâmetro β_2 foi considerado menos significante no teste de significância de parâmetro F (Figura 6.26), significando que o fator tempo de exposição, associado a β_2, teve menor influência na conversão de $SO_3^=$, enquanto a temperatura foi muito mais influente.

```
<<<<< F Test of Model >>>>>
OXIDSULFITECONVERSION % SO3 CONVERTED vs TEMPERATURE, TIME [9Pts]
Y=B0+B1.F1+B2.F2
N= 9, No.Y=11, Pars=3, DFR=6, S2R=0.011848, DFY=8, S2Y=0.010737, DFL=2, S2L=0.0074043
Estimated B0= -0.559278, B1= 0.00188968, B2= 0.0251148

S2R/S2L= 1.6, FI95%(df=6,df=2)= 19.3 --> <<<<< Model Accepted >>>>>
```

Exp. Point	No. Repl.	Factor F1 r	Factor F2 TEMPERATURE(oC)	TIME(h)	Average % SO3 CONVERTED%	Predicted % SO3 CONVERTED%	Lower 95%Confidence	Upper 95%Confidence	Std.Deviation % SO3 CONVERTED%
1	1	1	600	6	0.57	0.72522	0.58557	0.86487	0.0606
2	1	1	600	2	0.523	0.62476	0.48516	0.76436	0.0605
3	1	1	400	2	0.22	0.24682	0.10722	0.38643	0.0605
4	1	1	400	6	0.388	0.34728	0.20764	0.48693	0.0606
5	1	1	641	4	0.934	0.75247	0.6131	0.89183	0.0604
6	1	1	500	1.17	0.44	0.41495	0.27535	0.55455	0.0605
7	1	1	359	4	0.209	0.21958	0.080214	0.35894	0.0604
8	1	1	500	6.82	0.572	0.55685	0.41754	0.69615	0.0604
9	3	1	500	4	0.49667	0.48602	0.41398	0.55807	0.0312

Figura 6.25. Teste F do modelo, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por MW modificado.

```
<<<<< Significance Test of Parameters >>>>>
OXIDSULFITECONVERSION % SO3 CONVERTED vs TEMPERATURE, TIME [9Pts] [Y=B0+B1.F1+B2.F2]
N= 9, No.Y=11, Pars=3, DFR=6, S2R=0.011848, DFY=8, S2Y=0.010737, DFL=2, S2L=0.0074043
Estimated B0= -0.559278, B1= 0.00188968, B2= 0.0251148
```

Parameter	Value	Test	Limit	Significant
B0	-0.55928	7.81928	5.3177	YES
B1	0.0018897	26.5267	5.3177	YES
B2	0.025115	1.87755	5.3177	NO

Figura 6.26. Teste de significância de parâmetros, a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por MW modificado.

A Figura 6.27 apresenta os resultados experimentais versus previstos para % conversão $SO_3^=$, onde as predições seguem Equação 6.4. A nuvem experimental neste caso está ligeiramente mais afastada da linha tracejada, principalmente para maiores conversões, quando comparada à Figura 6.15. Isso indica uma aderência do modelo aos dados experimentais um pouco menor do que o observado para o modelo obtido a partir dos resultados de conversão por IC, como já era esperado a partir dos valores obtidos para os estimadores de variância. Figura 6.28 apresenta a superfície de resposta para % Conversão de $SO_3^=$ versus tempo de exposição (h) e temperatura (ºC) e Figuras 6.29 e 6.30 apresentam a SR cercada por seus limites superiores e inferiores de confiança a 95%, em duas vistas diferentes.

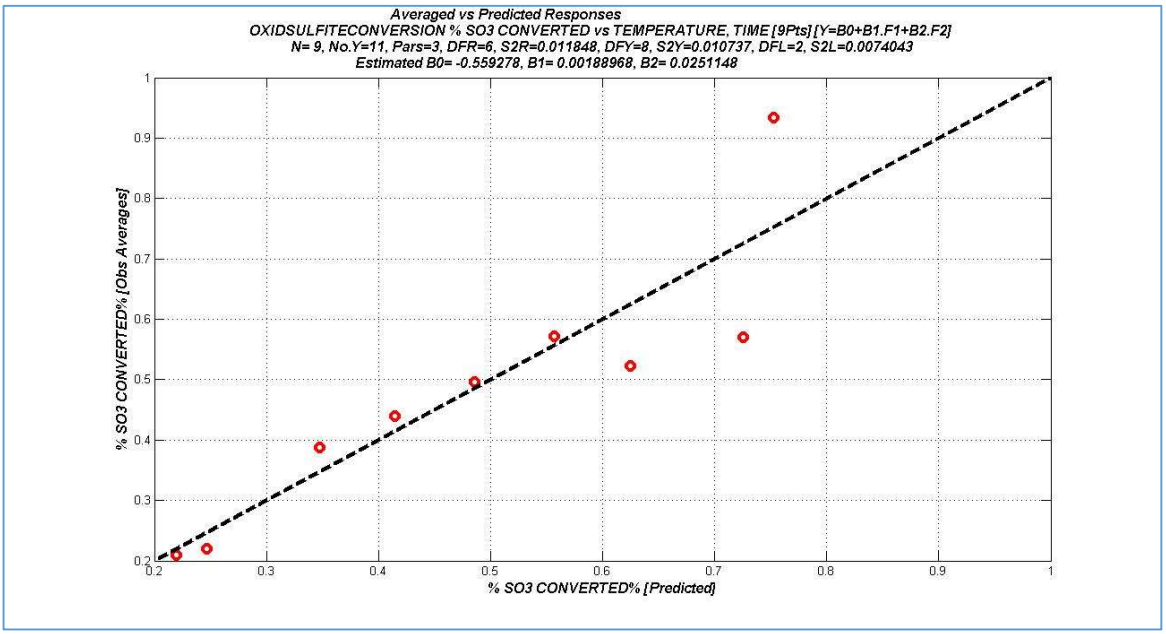

Figura 6.27. Respostas Previstas vs. Observadas para conversão de $SO_3^=$ analisadas por MW modificado.

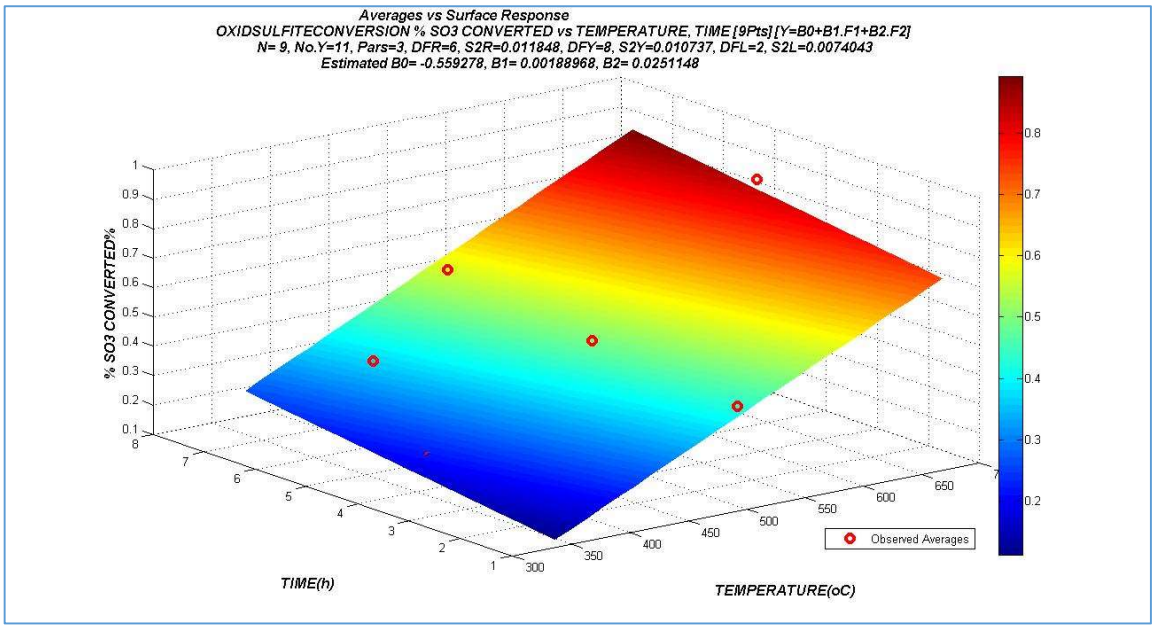

Figura 6.28. Médias observadas e SR para conversão de $SO_3^=$ vs Tempo de Exposição e Temperatura, a partir dos dados de MW modificado.

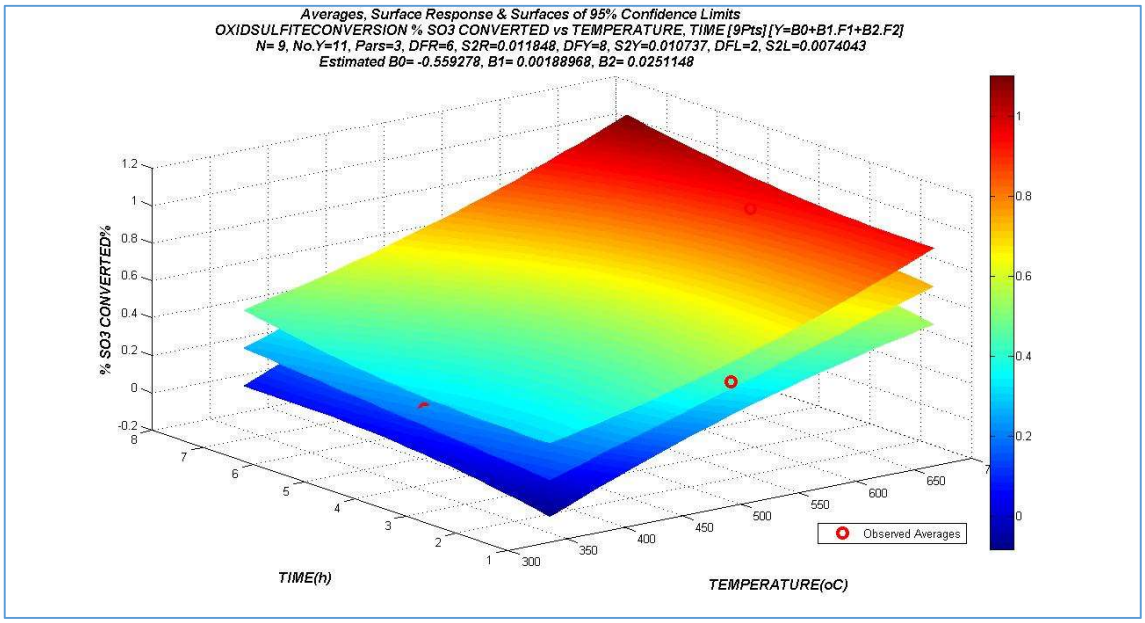

Figura 6.29. SR com limites de confiança a 95% superior e inferior e médias observadas, a partir dos resultados de MW modificado. Vista 1.

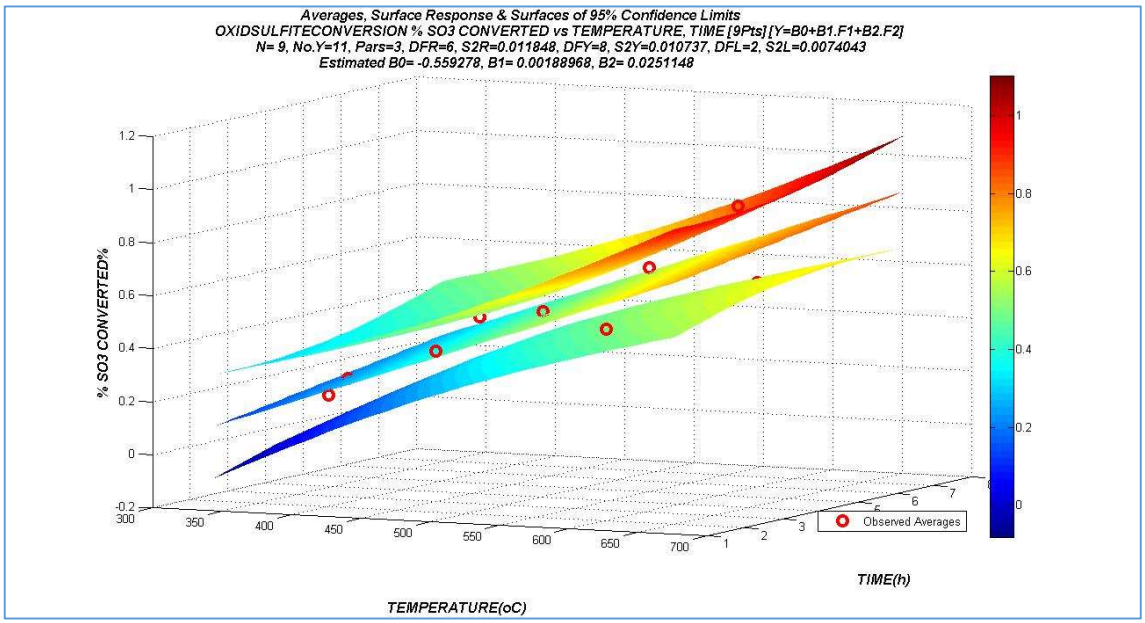

Figura 6.30. SR com limites de confiança a 95% superior e inferior e médias observadas, a partir dos resultados de MW modificado. Vista 2.

A Matriz de Variância-Covariância para os parâmetros estimados é apresentada na Figura 6.31 e os parâmetros estimados com limite de confiança a 95% com os respectivos desvios padrão são mostrados na figura 6.32. Semelhante ao que ocorreu nos parâmetros estimados a partir dos resultados de conversão de $SO_3^=$ por IC, o parâmetro β_0 tem uma variância maior, quando comparado com β_1 e β_2. A matriz

Variância-Covariância de resposta estimadas é retratada na Figura 6.33. Seus termos são de O(10^{-3}), implicando em baixas incertezas na conversão estimada de respostas estimadas com limites de confiança limites a 95% de confiança, desvios padrões e médias observadas. Novamente, há dominância diagonal dessa matriz, o que significa que há baixa correlação entre as respostas de diferentes experimentos. A Figura 6.34 retrata limites de confiança a 95% para as respostas, a partir dos resultados de MW modificado.

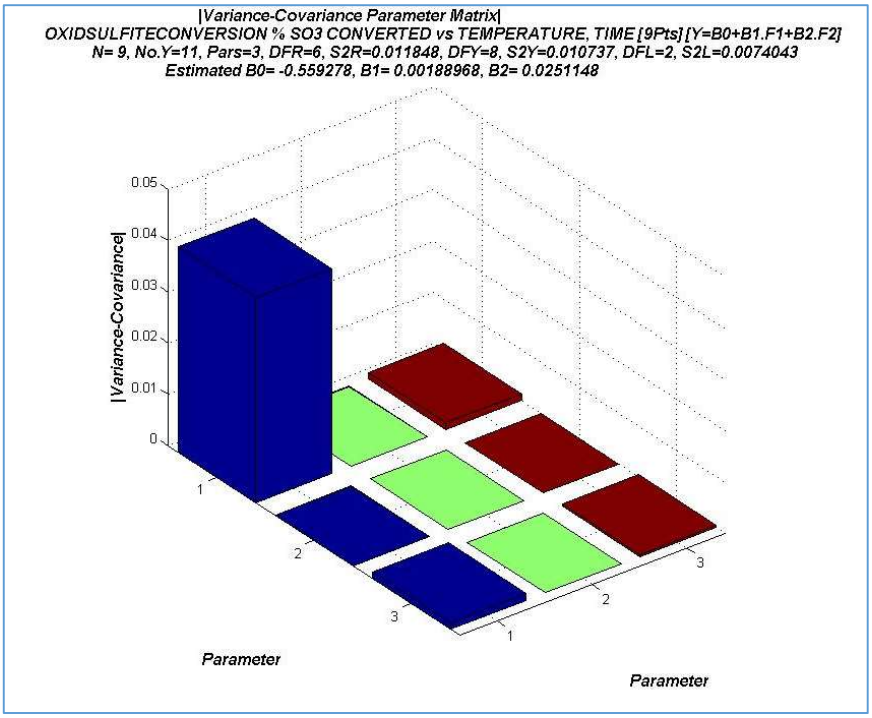

Figura 6.31. Matriz de Variância-Covariância para os parâmetros, a partir dos resultados de MW modificado.

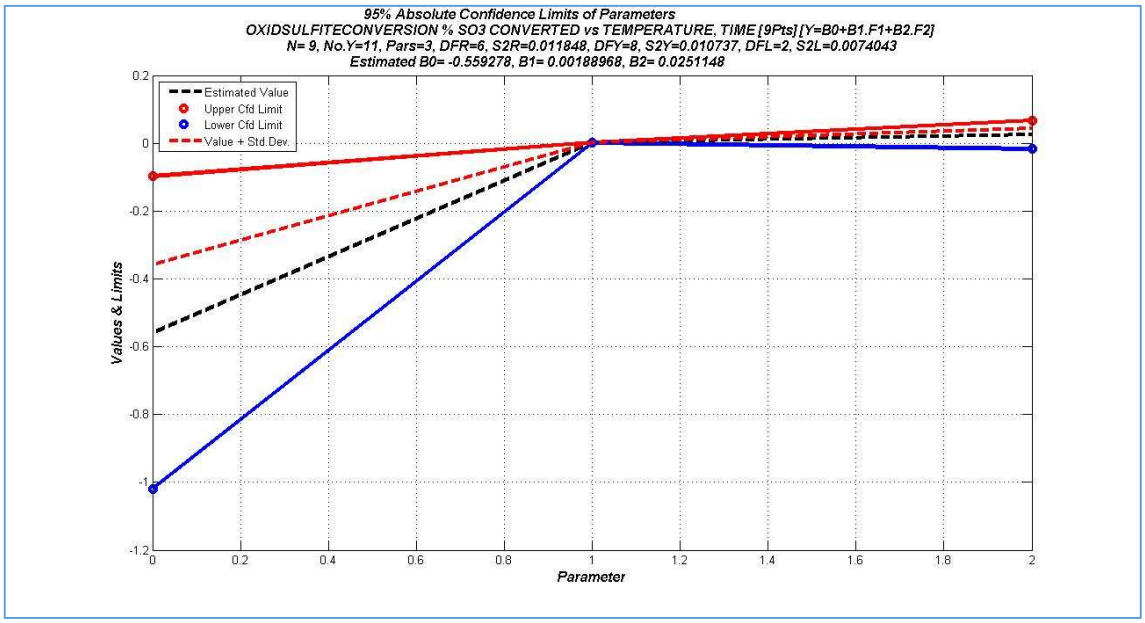

Figura 6.32. Limites de confiança a 95% para os parâmetros, a partir de resultados de MW modificado.

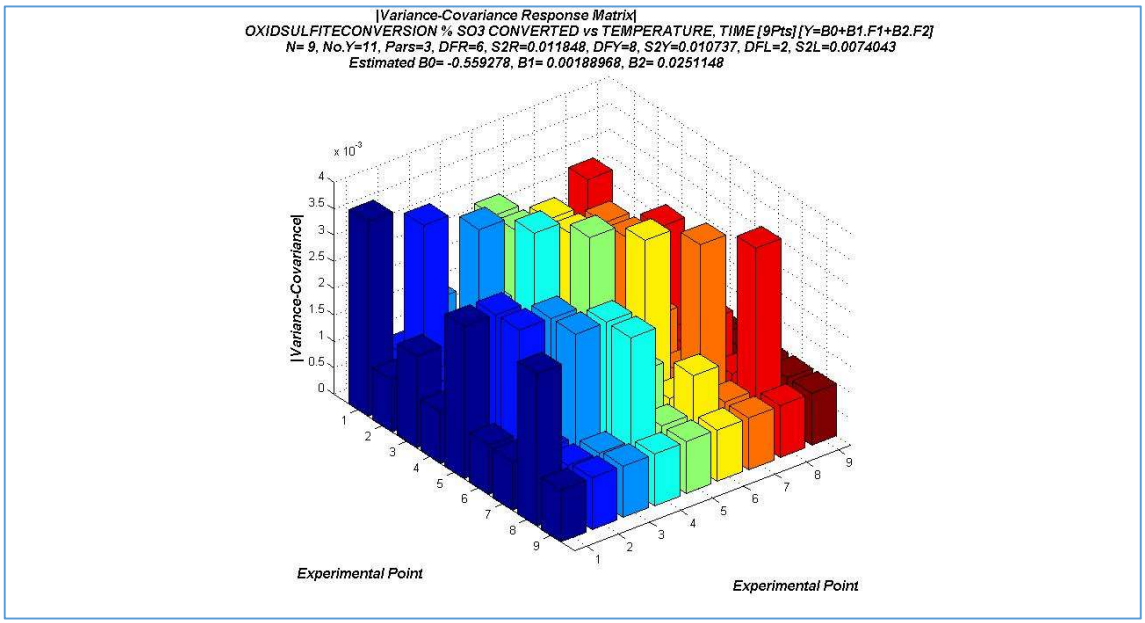

Figura 6.33. Matriz de Variância-Covariância para as respostas, a partir dos resultados de MW modificado.

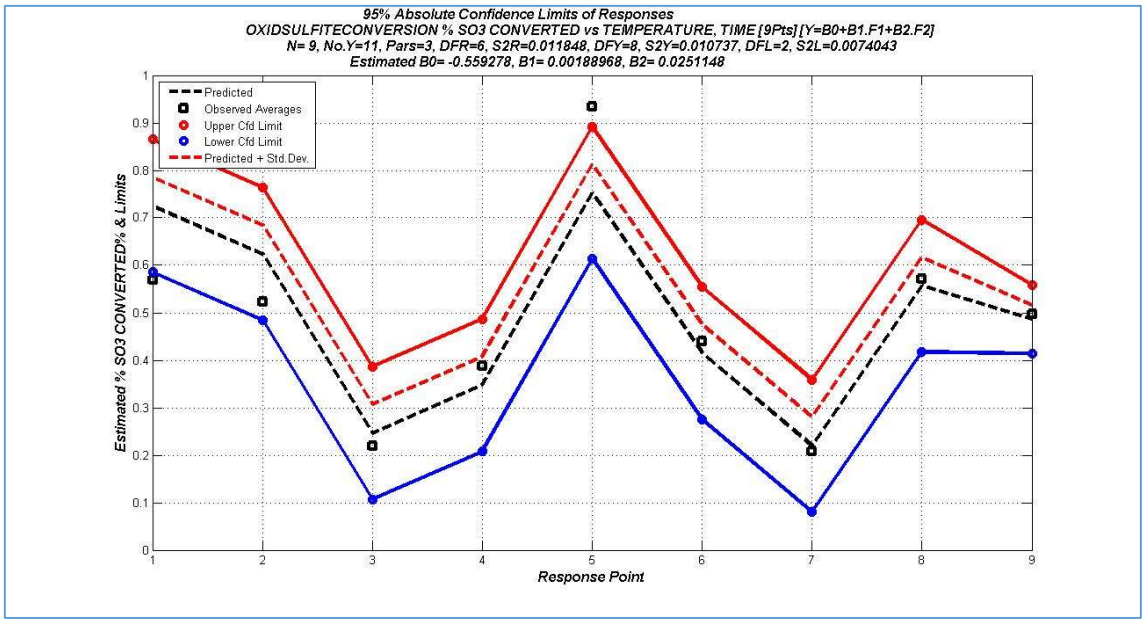

Figura 6.34. Limites de confiança a 95% para as respostas, a partir dos resultados de MW modificado.

A projeção 3D do elipsóide a 95% de confiança para a tríade correta de parâmetros β_0 β_1 β_2 é mostrada na Figura 6.35. Novamente, o elipsóide gerado é achatado, devido à maior incerteza associada ao parâmetro β_0 em comparação com a incerteza associada aos parâmetros β_1 e β_2. A Figura 6.36 apresenta o histograma de resíduos *Observed-Predicted*. É possível observar que o histograma segue de forma mais fiel a PDF normal com média zero e variâcia S^2_Y, o que significa que o modelo gerado a partir dos dados de conversão de $SO_3^=$ obtidos por MW é mais neutro em suas previsões. O modelo gerado pelos resultados de conversão de $SO_3^=$ a partir dos resultados de IC tendia a dar respostas mais otimistas em suas previsões.

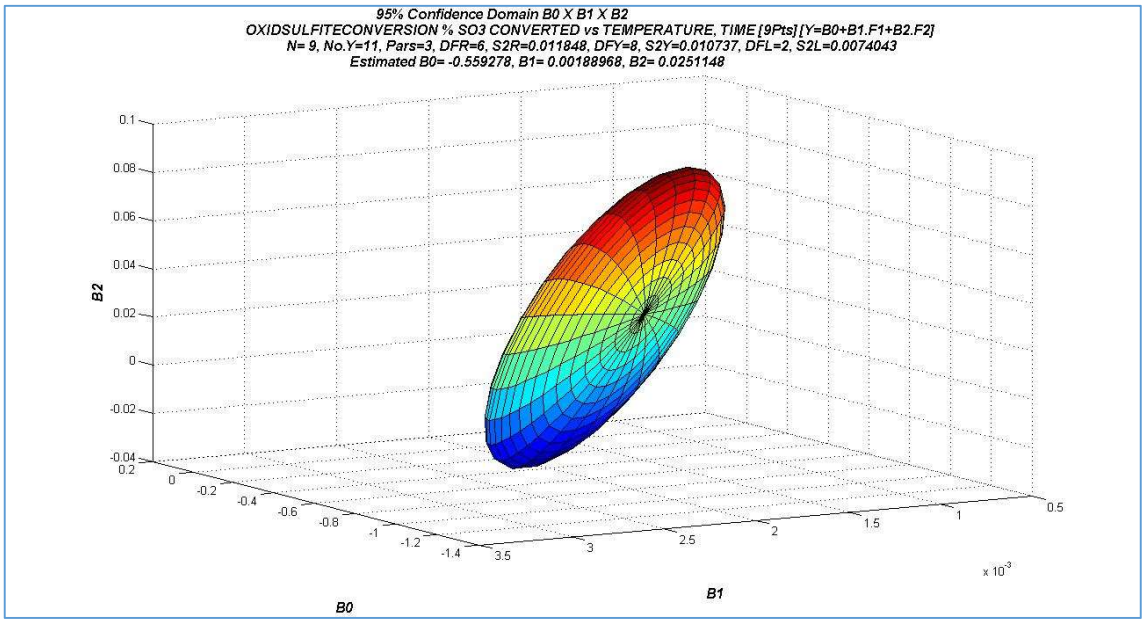

Figura 6.35. Projeção 3D do Elipsoide a 95% de Confiança dos parâmetros reais, a partir de resultados de MW modificado.

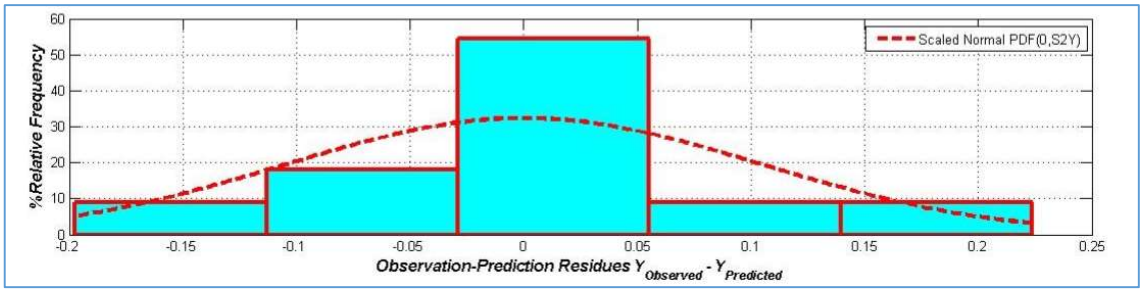

Figura 6.36. Histograma de Resíduos Observed-Predicted para SR com PDF Normal $(0,S^2_Y)$, a partir de resultados de MW modificado.

6.8 Discussão de Resultados

A caracterização física e os testes de fluidização em acrílico provaram que o sólido é aerável e fluidizável, para vazões de ar a partir de 7 Nm^3/h. Foi observada uma formação de pelotas ao longo da fluidização, que tornaram o material mais grosso e menos fluidizável. Essa formação de pelotas muito provavelmente ocorreu devido à umidade presente no ar comprimido utilizado nos testes, e em FBRs com aquecimento a partir de 400 ºC, mesmo que haja umidade no ar comprimido utilizado para fluidização, qualquer água irá evaporar e não irá umidificar o sólido.

O método desenvolvido para análise de $SO_3^=$ por MW apresentou uma baixa recuperação para a amostra de FGD, quando comparado ao método tradicionalmente utilizado de IC. Já para a análise de $SO_4^=$, a recuperação média foi satisfatória, mas o desvio padrão relativo foi alto, indicando imprecisão do método para este analito. Os resultados de conversão de $SO_3^=$ a partir de IC e MW, no entanto, foram semelhantes, gerando inclusive parâmetros estimados e superfícies de resposta semelhantes, sendo os estimadores de variância para o modelo gerado a partir dos resultados de MW modificado um pouco superiores.

Segundo Vogel (1984), o $BaSO_4$ tem uma tendência pronunciada de causar a co-precipitação de outros sais mais solúveis (como o $CaCl_2$), gerando erro na determinação gravimétrica de $SO_4^=$, o que poderia explicar a imprecisão elevada na etapa gravimétrica da determinação de MW modificado. Uma adição mais lenta da solução de $BaCl_2$, assim como uma agitação mais vigorosa da solução contendo sulfato, é recomendada para evitar a co-precipitação de outros sais.

Com relação a baixa recuperação de $SO_3^=$, é possível que a utilização de uma diluição maior da amostra no balão aumente a recuperação, apesar de aumentar também a imprecisão do método (NAGATO et al., 2013). Outra possibilidade é a utilização de um volume maior de solução de H_2O_2, de forma a evitar perdas de SO_2 destilado (o que também diminui a recuperação do método).

A maior conversão de $SO_3^=$ observada nos experimentos de bancada foi de 89,4% (a partir dos dados de IC) e de 93,4% (a partir de dados de MW modificado), para a temperatura de 641 ^oC 4h de exposição. Andreasen et al. (1982) e Angevine et al. (1992) reportam obtenção de conversões superiores, de 94% e 100% respectivamente. Ambos utilizaram um FBR para oxidação a seco, no entanto, onde o contato com o oxigênio necessário para a oxidação é muito superior, além da homogenização própria dos sólidos no leito fluidizado.

Todas as análises e ensaios de oxidação deste trabalho foram realizados com resíduo sólido oriundo de amostragem única. Como há a possibilidade de variabilidade na composição do resíduo gerado na termelétrica, é recomendado que a caracterização seja realizada para amostras coletadas em diferentes dias.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A validação do método de MW modificado aplicado para resíduos de FGD revelou uma baixa recuperação média para o $SO_3^=$ (67,66%) apesar da precisão razoável (DPR=3,07%). Já para o $SO_4^=$, apesar de uma recuperação média razoável ter sido obtida (103,99%), o desvio padrão relativo para as análises foi muito elevado (DPR=10,61%). Apesar disso, os resultados de conversão de $SO_3^=$ calculados a partir dos resultados de IC e MW foram muito próximos, assim como a estimação de parâmetros e a superfície de resposta gerada.

O método de MW desenvolvido neste trabalho serve, portanto, para monitoramento da conversão de $SO_3^=$. Para caracterização química precisa da composição do sólido, no entanto, o método ainda precisa ser desenvolvido, aumentando a recuperação de $SO_3^=$ e diminuindo a variância de resultados para o $SO_4^=$.

Os resultados mostraram que o conteúdo de $SO_3^=$ no resíduo sólido pode ser reduzido ao valor máximo comercial de 5% w/w após exposição a temperaturas superiores a 500 ^oC. A conversão máxima de $SO_3^=$ foi observada a 641 ^oC e 4 horas de exposição.

A SR proposta para oxidação a seco se ajustou adequadamente aos dados experimentais e elucidou o papel das variáveis independentes na conversão de $SO_3^=$. A temperatura foi mais significante para a conversão a seco do que o tempo de exposição.

Os testes de fluidização em sistema acrílico provaram que o sólido é adequado para utilização em FBR, apresentando regime de fluidização borbulhante entre 7 Nm^3/h até 10 Nm^3/h. Esse resultado, somado aos resultados de conversão de $SO_3^=$ em bancada servem como indicativo do potencial de oxidação de $SO_3^=$ em um FBR piloto ou em escala industrial.

Por fim, a caracterização, os testes de fluidização e oxidação foram feitos para o resíduo sólido oriundo de uma única amostragem. É recomendável realizar um estudo para avaliar a variabilidade composicional do resíduos sólido, já que isto pode influenciar os parâmetros do tratamento oxidativo.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO CARVÃO MINERAL. **Carvão Mineral Nacional**. Ouro Preto. ABCM, 2006. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/arquivos/carvao_mineral_nacional.pdf>. Acesso em: Julho, 2016

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025**. Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. ABNT, 2005.

ANDREASEN, J. et al. Improved process for flue gas desulfurization. **European Patent Office EP0074258 B1**, 1982.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 3a ed. Brasília: ANEEL. 2008.

ANGEVINE, P. A.; BENGTSSON, S.; KOUDLJS, G. P. Method for oxidation of flue gas desulfurlzatlon absorbent and the product produced thereby. **European Patent Office CA1224010 A1** , 1992.

ASSOCIATION OF ANALYTICAL COMMUNITIES. **Official mehods of analysis of AOAC International**. 20th ed. 2016.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th ed. 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specifications for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. **ASTM-C618-85**. 1985.

BASTOS, L. **Dessulfurização de efluentes gasosos - análise e avaliação de desempenho**. Universidade de Aveiro: Aveiro, Portugal, 2011. Disponível em: < http://ria.ua.pt/handle/10773/8544 >. Acesso em: Maio 2016.

BIGHAM, J. M. et al. Mineralogical and engineering characteristics of dry flue gas desulfurization products. **Fuel**, v. 84, n. 14-15, p. 1839–1848, 2005.

BISHOP, L. et al. Mineralogical characterization by XRD of Gypsum dunes at white sands national monument and application to gypsum detection on Mars. **45th Lunar and Planetary Science Conference.** v. 0, p. 10, 2014.

BLOSS, W.; MOHN, U. Method of treating final products from flue gas desulfurization**.** **US Patent 4,478,810**. 1984.

BÖKE, H. et al. Quantification of CaCO3-CaSO3·0.5H 2O-CaSO4·2H2O mixtures by FTIR analysis and its ANN model. **Materials Letters**, v. 58, n. 5, p. 723–726, 2004.

BOYES, W. **Instrumentation Reference Book**. 4a ed. Burlington, EUA. Elsevier, 2010.

BUECKER, B; BLAINE, R. Thermogravimetry: A Great Tool for Flue Gas Desulfurization Solids Analysis. Disponível em < http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA318.pdf >. Acesso em: Junho 2016.

CARLSON, C. L.; ADRIANO, D. C. Environmental Impacts of Coal Combustion Residues. **Journal of Environment Quality**, v. 22, p. 227, 1993.

CHEN, L. M. et al. Oxidation of FGD-CaSO3 and effect on soil chemical properties when applied to the soil surface. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1167–1172, 2009.

CHUNG, F. H.; SMITH, D. K. **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. Nova Iorque, EUA. Marcel Dekker Inc, 1999.

COHEN, A.; ZANGEN, M. Studies on alkaline earth metal sulfites. X[1] -thermal dehydration of calcium sulfite hemihydrate: dependence of the products on dehydration conditions. **Thermochimica Acta** v. 133, p. 21–25, 1988.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA 382**. 2006. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>. Acesso em: Maio, 2016.

CÓRDOBA, P. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. **Fuel**, v. 144, p. 274–286, 2015.

CRUZ, M. A. C.; CASTRO, R. P. V. C.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F.; RIBEIRO, G. T.; OLIVEIRA, V. R. Semi-dry FGD $CaSO_3$ contaminated Solid Waste Treatment Impacts on the Potential of Environmental Impacts and Life Cycle Assessment of a Coal Power Plant. **11th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SDEWES.** Aceito para publicação nos anais do congresso, 2016.

DAHLAN, I. et al. Evaluation of various additives on the preparation of rice husk ash (RHA)/CaO-based sorbent for flue gas desulfurization (FGD) at low temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 570–574, 2009.

DALE RITCHEY, K.; KINRAIDE, T. B.; WENDELL, R. R. Interactions of calcium sulfite with soils and plants. **Plant and Soil**, v. 173,n.2, pp 329-335, 1995.

DEZEM, V. Gas and Coal To Replace Hydropower in Brazil, Pollution to Follow. **Renewable energy**, 2014. Disponível em: < http://www.renewableenergyworld.com/news/2014/12/gas-and-coal-to-replace-hydropower-in-brazil-pollution-to-follow.html >. Acesso em: Maio, 2016.

EITH, C. et al. **Práticas em Cromatografia de Íons**. 2ª ed. Herisau, Suiça. Metrohm Ltda, 2007.

ELETROBRÁS/MME. Metodologia de valoração das externalidades ambientais da geração hidrelétrica e termelétrica com vistas à sua incorporação no planejamento de longo. **Centrais Elétricas S.A**, p. 210, 2000.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Plano Nacional de Energia 2030**. Rio de Janeiro. EPE, 2007. Disponívem em: < http://www.epe.gov.br/PNE/20080111_1.pdf>. Acesso em: Janeiro, 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Demanda de Energia 2050**. Rio de Janeiro. EPE, 2014. Disponível em:< http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/DEA%2013-14%20Demanda%20de%20Energia%202050.pdf>. Acesso em: Janeiro, 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Energia Termelétrica. Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear**. EPE, 2016. Disponível em < http://www.epe.gov.br/Documents/Energia%20Termel%C3%A9trica%20-%20Online%2013maio2016.pdf >. Acesso em: Julho, 2016.

ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE . **Review of literature related to the use of spray dryer absorber material**: production, characterization, utilization applications, barriers, and recommendations.Califórnia, EUA. EPRI, 2007.

EROL, M.; KÜÇÜKBAYRAK, S.; ERSOY-MERIÇBOYU, A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 418–425, 2008.

FLINT, O. Increased solubility of calcium sulphate in sea water containing hydrochloric acid. **Desalinization.** Vol. 4. n.3. p.328-335, 2001.

GELDART, D. Types of Gas Fluidization. **Powder Technology**. Vol 7. p.285-292, 1973.

GOBBI, G.; ZAPPIA, G.; SABBIONI, C. Sulphite quantification on damaged stones and mortars. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 4, p. 783–789, 1998.

GREENTEC. **Difração de raios-X**. Disponível em: <http://slideplayer.com.br/slide/44363/>. Acesso em: Junho, 2016.

GUIMARAES, A. R. S. **Estimação de parâmetros de preditores de loadings de equilíbrio de gases ácidos em soluções aquosas de etanolaminas: superfícies de resposta e modelo fenomenológico**.Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: < http://www.h2cin.org.br/download/equilibrio-de-gases-acidos-em-solucoes-aquosas-de-etanolaminas.pdf >. Acesso em: Março, 2016.

HILLERY, B. R. et al. Optimized Monier-Williams Method for Determination of Sulfites in Foods: Collaborative Study. **J Assoc Off Anal Chem**. 72(3). p.470-475. 1989. Disponível em: < http://europepmc.org/abstract/med/2745372>. Acesso em: Março, 2016.

HIMMELBLAU, D. M. **Process Analysis by Statistical Method**. John Wiley & Sons, 1970.

HJULER, K.; DAM-JOHANSEN, K. Wet oxidation of residual product from spray absorption of sulphur dioxide. **Chem. Eng. Sci.** v. 49, n.25, parte A, p. 4515-4521, 1994.

ILO-ICSC. **International Chemical Safety Card**. Disponível em: < http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1589 >. Acesso em: Maio, 2016.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. **DOQ-CGCRE-008**, 2011. Disponível em: < http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf>. Acesso em: Janeiro, 2016.

JAKOBSEN, H. **Chemical Reactor Modeling**. 2a ed. Suiça. Springer, 2008.

KAHN, H.; FRONZAGLIA, G. C. **Análises quantitativas por difração de raios x em engenharia mineral**. p. 1–18, 2000.

KIIL, S.; MICHELSEN, M. L.; DAM-JOHANSEN, K. Experimental investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization pilot plant. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.37, n.7, p. 2792–2806, 1998.

KOCH, W. H.; LICHT, W. New Design Approach Boosts Cyclone Efficiency. **Industrial Air Pollution Engineering Magazine**. V. Cavaseno (ed.), McGraw Hill Publications, p. 175-183, 1980.

LEDO DE MEDINA, H. et al. Determination of phosphate and sulphite in natural waters in the presence of high sulphate concentrations by ion chromatography under isocratic conditions. **Journal of Chromatography A**, v. 739, n. 1-2, p. 207–215, 1996.

LEE, Y. B. et al. Influence of soil pH and application rate on the oxidation of calcium sulfite derived from flue gas desulfurization. **J Environ Qual**. v.36, n.1. p.298-304, 2007.

LI, Y.; SADAKATA, M. Study of gypsum formation for appropriate dry desulfurization process of flue gas. **Fuel.** v. 78, p. 1089–1095, 1999.

LIM, K.; ZHU, J.; GRACE, J. Hydrodynamics of gas-solid fluidization. **International Journal of Multiphase Flow.** v. 21, p. 141-193, 1995.

LINDGREN, M.; LINDBERG, J. A. N. Analytica Chimica Acta. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed. v. 141, p. 279–286, 1982.

LIU, C. F.; SHIH, S. M.; YANG, J. H. Reactivities of NaOH Enhanced Iron Blast Furnace Slag/Hydrated Lime Sorbents toward SO2 at Low Temperatures: Effects of the Presence of CO2, O-2, and NOx. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 2, p. 515–519, 2010.

LIU, L. et al. Ozonation of sulfur dioxide in sulphuric acid solution. **Chin. J. Chem. Eng**, v. 21, n.7, p. 808-812. 2013.

LIU, Y. et al. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 10, p. 1175–1197, 2010.

LORA, E. E. S.; DO NASCIMENTO, M. A. R. **Geração Termelétrica - Planejamento, Projeto, Operação**. 1 ed. Rio de Janeiro. Editora Interciência, 2004.

LUTZ, H. D. Calcium Sulfite Critical Evaluation. **National Institute of Standards and Technology**, 1983. Disponível em: < http://srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/SDS-26/SDS-26-pages_187.pdf >. Acesso em: Maio, 2016.

MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em Sistemas Particulados**. 2a edição. Rio de Janeiro. E-papers. 2002.

MORAN, J. M.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**. 4ª ed. Rio de Janeiro. LTC, 2002.

MUNOZ-GUILLENA, M. J.; LINARES-SOLANO, A.; SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. A study of CaO-SO2 interaction in the presence of O2. **Applied Surface Science** .v. 15, p. 289–295, 1994.

NAGAR, Y. C. et al. Quaternary Geochronology Chronometry and formation pathways of gypsum using Electron Spin Resonance and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Quaternary Geochronology**, v. 5, n. 6, p. 691–704, 2010.

NAGATO, L. A. F. et al. Verificação do método Monier-Williams otimizado na determinação de dióxido de enxofre em sucos de frutas , água de coco e cogumelo em conserva. **Revist. Inst. Adolfo Lutz**. v. 72, n. 1, p. 28–40, 2013.

ORTIZ, M. I. et al. Flue gas desulfurization at low temperatures - Characterization of the structural changes in the solid sorbent. **Powder Technology** .v. 75, p. 167–172, 1993.

OSTROFF, N.; TAKVORYAN, E. N. Flue gas scrubbing and conversion of calcium sulfite to calcium sulfate. **US PATENT 4024220 A**, 1975.

PERKINELMER, **Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginer's Guide**. Disponível em < http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf>. Acesso em: Junho 2016.

POPOLIM, W. D. **Análise de sulfitos em sucos de frutas e estimativa de seu consumo por escolares**. Tese. Universidade Federal de São Paulo: São Paulo, 2009.

RANADE, V. **Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering**. Academic Press, 2002. Disponível em: < http://www.nigc.ir/Portal/Images/Images_Traning/files/files/chemist%20book%20cd2/Academic%20Press-Computational%20Flow%20Modeling%20For%20Chemical%20Reac.pdf >. Acessado em: Maio, 2015.

RUIZ, C. Role of Carbon and glass surface veilsin flue gas desulfurization plants. **Hollingsworth & Vose**, 2008. Disponível em: < http://www.hollingsworth-vose.com/Documents/White%20Papers/0821023%20AFNWhiteP.pdf >. Acesso em: Abril, 2016.

SANTOS, F. B. F. DOS. **Dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão – abordagem experimental e numérica**. Universidade

Federal de Santa Catarina, 2007. Disponível em < http://livros01.livrosgratis.com.br/cp103336.pdf>. Acesso em: Maio, 2016.

SRIVASTA, R. K. **Controlling SO2 emissions:** a review of technologies. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653** Materiais pozolânicos. ABNT, 1999.

TISSOT, R. C. M.; MISSEL, R. L. **Tratamento Dos Efluentes Atmosféricos Da Ute Charqueadas**. p. 1–9, 2011. Disponível em: < http://www.portalsatc.com/site/adm/arquivos/10743/030520121659202.PDF >. Acesso em: Maio, 2016.

TSUCHIYAMA, Y. Calcium Sulfite Oxidation Method and Apparatus. **US PATENT 6475445 B1**, 2001.

UWE D. NEUE. **HPLC Columns -** Theory, Technology, and Practice. 1a ed. Wiley-VCH, 1997.

VOGEL, A. I. **Quantitative Chemical Analysis**. 5a ed. Nova Iorque, EUA. John Wiley & Sons, 1989.

WALSH, M. A. Wet FGD types and fundamentals. **Marsulex Enviromental Technologies**, 2008. Disponível em: < http://wpca.info/pdf/presentations/Eskom2007/2)Overview%20of%20Basic%20Types%20&%20Config%20of%20WFGD%20by%20Mike%20Walsh-Marsulex.pdf >. Acesso em: Novembro 2015.

WANG, Y.-W.; MELDRUM, F. C. Additives stabilize calcium sulfate hemihydrate (bassanite) in solution. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 220-255, 2012.

WARNER, C.; FAZIO, T. **Food additives analytical manual**. EUA. AOAC International, 1987.

WEBSTER, W. C. Utilization of Dry Scrubber Waste Materials. **US PATENT 4354876 A**, 1982.

WORLD COAL ASSOCIATION. **Coal role in electricity generation worldwide**. Disponível em: <www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity. 2015>. Acesso em: Maio, 2016

WU, M. C. M. et al. **Dry FGD by-product characteristic and utilization** - international perspective, 2013. Disponível em: < http://www.flyash.info/2011/189-Wu-2011.pdf >. Acesso em: Junho, 2016.

WU, Y. et al. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 456–465, 2010.

XIAO, R.; SONG, Q. Characterization and kinetics of reduction of $CaSO_4$ with carbon monoxide for chemical-looping combustion. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 12, p.

2524–2539, 2011.

XIE, M. et al. Ternary system of Fe-based ionic liquid, ethanol and water for wet flue gas desulfurization. **Chin. J. Chem. Eng**, v. 20, p. 140-145, 2012.

YANG, J. et al. Novel attempts for the synthesis of calcium sulfate hydrates in calcium chloride solutions under atmospheric conditions.**Ceramics International**. v. 38, p. 381–387, 2012.

YOU, C. F.; XU, X. C. Coal combustion and its pollution control in China. **Energy**, v. 35, n. 11, p. 4467–4472, 2010.

ZHANG, J. et al. Characteristics and reactivity of rapidly hydrated sorbent for semidry flue gas desulfurization. **Environmental science & technology**, v. 42, p. 1705–1710, 2008.

ZHANG, Y. et al. Experimental study on SO2 recovery using a sodium–zinc sorbent based flue gas desulfurization technology. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 1, p. 241–246, 2015.

ZHAO, Y. et al. Primary air pollutant emissions of coal-fired power plants in China: Current status and future prediction. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 36, p. 8442–8452, 2008.

ZHAO, Y. et al. Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 108–112, 2010.

ZHOU, Y. et al. The effect of hydrogen peroxide solution on SO2 removal in the semidry flue gas desulfurization process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 436–42, 2009.

ZHOU, Y. .; WANG, D. .; ZHANG, M. . Study on multiphase flow and mixing in semidry flue gas desulfurization with a multifluid alkaline spray generator using particle image velocimetry. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 12, p. 5808–5815, 2009.