



**Andreia Filipa
Freitas Vicente**

**Aplicação de cinzas volantes na dessulfurização de
efluentes gasosos**



**Andreia Filipa
Freitas Vicente**

Aplicação de cinzas volantes na dessulfurização de efluentes gasosos

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação do Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “BiomAshTech – Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa”

PTDC/AACAMB/116568/2010 – FCOMP-01-0124-FEDER-019346, financiado por fundos FEDER através do Programa Operacional de Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Dedico este trabalho aos meus pais, ao meu irmão e a toda a minha família.

O júri

presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda

Professora Catedrática do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

(Orientador)

Doutora Maria Jorge Pratas de Melo Pinto

Doutorada em Engenharia Química

(Arguente)

agradecimentos

Agradeço às pessoas mais importantes da minha vida, aquelas que permitiram que pudesse chegar aqui, e que deram sempre o melhor deles por mim. A vocês, Cristina e António Vicente, um muito obrigada pelos pais maravilhosos que são e parabéns pela força com que lutam por mim. Estou muito agradecida por tudo o que ainda hoje fazem pela vossa filhota. Obrigada também ao meu eterno irmãozinho. A ti, Francisco, obrigada por me encheres de orgulho todos os dias pelo Homem incrível que te tornaste e por me dares força para lutar para que um dia também te possas orgulhar da tua mana.

À Professora Isabel Nunes pela orientação, pela motivação e pelos ensinamentos transmitidos, que me fizeram crescer tanto a nível de ensino/profissional como a nível pessoal. Obrigada professora por nunca ter desistido e por me ter sempre motivado mesmo quando as coisas não corriam como pretendíamos. Levarei comigo sempre os seus ensinamentos e conselhos de pensamento positivo.

Agradeço também ao Professor Arlindo Matos pela ajuda que prestou no laboratório, por todos os ensinamentos e conhecimentos transmitidos, e pela disponibilidade que demonstrou durante o período experimental deste trabalho. Muito obrigado professor.

Aos meus companheiros nesta jornada. Cátia, obrigada por todos estes anos, pela partilha de bons e maus momentos e pela paciência que partilhamos uma com a outra. Daniela Couto, obrigada por tudo miúda. Pela partilha, ajuda, paciência (às vezes) e todo o carinho que me deste nestes últimos anos. Joni, pelas gargalhadas que me proporcionas e pelo grande amigo que és.

Agradeço também a ti Tiago Duarte, pela pessoa que és. Por toda a força e motivação que me deste. Obrigada por teres partilhado este tempo comigo, e por lutares sempre por mim e nunca me deixares baixar os braços. OBRIGADA.

A toda a minha Família que mesmo longe me apoiou, principalmente aos meus avós, Engrácia, Maria e José.

Por fim, à minha mais que tudo. A ti Andreia Ribeiro, um especial obrigada pela compreensão e pela dedicação que tens na nossa amizade e por todo o apoio que me deste ao longo destes anos. Estás longe da minha vista, mas sempre no meu coração. Obrigada por tudo amiga.

palavras-chave

Biomassa florestal, cinzas volantes, adsorvente, dessulfurização

resumo

As emissões de óxidos de enxofre (SO_x) para atmosfera são uma das causas da poluição atmosférica, com efeitos nefastos na saúde humana, em algum do património edificado e também nos vários compartimentos ambientais. O dióxido de enxofre (SO_2) é um gás que resulta principalmente de atividades de queima de combustíveis fósseis. O enxofre (S) emitido por este tipo de atividade é combinado com o oxigénio (O_2) presente na atmosfera origina o SO_2 e o SO_3 . Estes poluentes, por sua vez permanecem no ar sob a forma de gotículas que, após reações de oxidação com a humidade, formam ácido sulfúrico (H_2SO_4) que volta à Terra em forma de chuvas ácidas. Este poluente também é fortemente prejudicial à saúde humana estando associado a doenças respiratórias. Existem várias técnicas de controlo das emissões de SO_x . As que incidem no tratamento pós-combustão podem ser por via húmida, semi-seca e seca. Esta última normalmente baseiam-se na adsorção do SO_2 por óxidos metálicos.

Desde da década de 20 que se assiste a um incremento da produção de cinzas volantes provenientes da queima de carvão em indústrias de produção de energia. Este tipo de resíduo é prejudicial para o meio ambiente e para a saúde humana devido à sua composição química rica em oligoelementos potencialmente tóxicos. Devido aos impactes causados por este tipo de resíduo, e numa tentativa de diminuir a dependência da sociedade em combustíveis fósseis, foram promovidas as Fontes de Energias Renováveis (FER). Contudo, a utilização da biomassa como combustível também produz grandes quantidades de cinzas volantes, mas menos tóxicas que as provenientes da queima de carvão. Este resíduo carece de estudos que visem a sua valorização de modo a desviá-lo do comum destino final, o aterro.

As características físico-químicas das cinzas volantes, tais como, a densidade, o tamanho da partícula, a porosidade, a capacidade de retenção de água e a área específica conferem-lhe potencial para a produção de adsorventes destinados (entre outros) a processos de dessulfurização por via seca.

Neste contexto, o presente estudo surgiu com o objetivo avaliar a influência da temperatura e da composição de um efluente gasoso na remoção de SO_2 utilizando um adsorvente preparado a partir de cinzas volantes resultantes da queima de biomassa. Para tal, o estudo foi conduzido à escala laboratorial, com a realização de vários ensaios de dessulfurização por via seca.

Para o planeamento experimental foi utilizado o modelo de delineamento composto de centro rotacional (DCCR), com o objetivo de avaliar a influência de quatro variáveis independentes (temperatura, concentração de SO_2 , concentração de CO_2 e concentração de O_2) sobre a quantidade de SO_2 adsorvida (variável dependente) pelo adsorvente à base de cinzas volantes de biomassa.

Da análise estatística do modelo DCCR conclui-se que a temperatura e a concentração de SO_2 no efluente gasoso são as variáveis com maior significância, i.e., que mais influenciam a quantidade de SO_2 adsorvido. Nas gamas testadas, as eficiências de dessulfurização mais altas registaram-se em condições de temperatura baixa e concentrações de SO_2 elevadas.

keywords

Forest biomass, fly ashes, adsorbent, desulfurization

abstract

Emissions of sulfur oxides (SO_x) into the atmosphere are one of the causes of air pollution, with adverse effects on human health, in some of the built heritage and also in the various environmental compartments. The sulfur dioxide (SO_2) is a gas that mainly results from burning of fossil fuels activities. The sulfur (S) emitted by this type of activity when combined with oxygen (O_2) in the atmosphere gives the SO_2 and SO_3 . These pollutants in turn remain in the air in the form of droplets, which after oxidation reactions with H_2O (g), forms sulfuric acid (H_2SO_4) that returns to earth in the form of acid rain.

This pollutant is also strongly harmful to human health and is associated with respiratory diseases.

here are several control techniques SO_x Emission. Those that focus on post-combustion treatment can be wet, semi-dry and dry. The latter one is typically based on adsorption of SO_2 by metallic oxides. Since the '20s there is observed an increase in the production of fly ash from burning coal in power generation industries. This type of waste is harmful to the environment and human health due to its rich chemical composition of potentially toxic trace elements. Due to the impacts caused by this type of waste, and in an attempt to reduce the dependence of society on fossil fuels, the Renewable Energy Sources (RES) were promoted. However, the use of biomass as a fuel also produces large amounts of fly ash, but less toxic than those from burning coal. This residue lacks studies aimed at its recovery in order to divert it from the common end-use, landfill.

The physic-chemical properties of the fly ash, such as the density, particle size, porosity, water holding capacity and the surface area gives it the potential for producing intended adsorbents (among others) the process desulphurization by dry.

Against this background, the current study emerged with the aim to evaluate the influence of temperature and composition of a gaseous effluent SO_2 removal using an adsorbent prepared from fly ash resulting from the burning of biomass.

To this end, the study was conducted in laboratory scale by carrying out several tests on dry desulphurization pathway.

For the experimental planning model was used to design composite rotational center (CCRD), with the objective of evaluating the influence of four independent variables (temperature, concentration of SO_2 , concentration of CO_2 and concentration of O_2) on the amount of SO_2 adsorbed (dependent variable) based on the sorbent fly ash from biomass.

From statistical analysis of the DCCR model, it was concluded that the temperature and the SO_2 concentration in the flue gas are the variables with higher significance, this way, that most influence the amount of adsorbed SO_2 . In the tested range, the highest desulfurization efficiency it's observed at low temperatures and high concentrations of SO_2 .

Índice

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA | 2 |
| 1.2 | OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO | 4 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1 | INTRODUÇÃO | 5 |
| 2.2 | DESSULFURIZAÇÃO | 6 |
| 2.2.1 | <i>Dessulfurização húmida.....</i> | <i>7</i> |
| 2.2.2 | <i>Dessulfurização semi-seca.....</i> | <i>8</i> |
| 2.2.3 | <i>Dessulfurização seca.....</i> | <i>9</i> |
| 2.3 | ADSORVENTES DE SO _x | 9 |
| 2.4 | CINZAS VOLANTES | 15 |
| 2.4.1 | <i>Propriedades da cinzas volantes de carvão.....</i> | <i>17</i> |
| 2.4.2 | <i>Propriedades das cinzas volantes de biomassa.....</i> | <i>19</i> |
| 2.5 | CONCLUSÃO..... | 22 |
| 3 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 25 |
| 3.1 | PRÉ-TRATAMENTO DAS CINZAS: PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE..... | 25 |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ADSORVENTE..... | 26 |
| 3.3 | ENSAIOS DE DESSULFURIZAÇÃO | 28 |
| 3.3.1 | <i>Planeamento experimental.....</i> | <i>28</i> |
| 3.3.2 | <i>Montagem experimental.....</i> | <i>31</i> |
| 3.3.3 | <i>Procedimento experimental.....</i> | <i>37</i> |
| 3.3.4 | <i>Tratamento de dados.....</i> | <i>38</i> |
| 4 | RESULTADOS | 43 |
| 4.1 | INTRODUÇÃO | 43 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE | 43 |
| 4.3 | ENSAIOS DE DESSULFURIZAÇÃO | 47 |
| 4.3.1 | <i>Ensaios em branco.....</i> | <i>47</i> |
| 4.3.2 | <i>Avaliação do efeito da temperatura e das concentrações de SO₂, CO₂ e O₂ na adsorção de SO₂.....</i> | <i>49</i> |
| 4.4 | CONCLUSÃO..... | 65 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO | 67 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 69 |
| | ANEXO A – PROCEDIMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 72 |

| | |
|--|-----------|
| A1 – GAMAS DE PADRÕES UTILIZADOS E RESPECTIVAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NOS ADSORVENTES: SÓDIO, POTÁSSIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO | 72 |
| A2 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA A ANÁLISE DOS METAIS NAS AMOSTRAS DIGERIDAS..... | 74 |
| ANEXO B – CONDIÇÕES CONSIDERADAS PARA CADA UM DOS ENSAIOS | 75 |
| ANEXO C – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO UTILIZADAS PARA CADA UM DOS ENSAIOS | 77 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| FIGURA 3.1- MODELO DE DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR) PARA TRÊS VARIÁVEIS (ADAPTADO RODRIGUES & IEMMA, 2014). | 28 |
| FIGURA 3.2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CIRCUITO DE GASES DA MONTAGEM LABORATORIAL USADA NOS ENSAIOS DE DESSULFURIZAÇÃO. | 32 |
| FIGURA 3.3 – MONTAGEM LABORATORIAL. UNIDADE DE CONTROLO DE GÁS (UCG) (1), SISTEMA AUTOMÁTICO DE CONTROLO E MONITORIZAÇÃO DOS CAUDAIS UTILIZADOS (2), FORNO (3), CONTROLADOR DE TEMPERATURA (4), CARGA QUE ALIMENTA O CONTROLADOR DE TEMPERATURA (5) E ANALISADOR (6). | 33 |
| FIGURA 3.4 – PORMENOR DA UNIDADE DE CONTROLO DE GÁS (UCG) (1), DO SISTEMA AUTOMÁTICO DE CONTROLO E MONITORIZAÇÃO DOS CAUDAIS UTILIZADOS (2), DO FORNO (3), DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA (4), DA CARGA QUE ALIMENTA O CONTROLADOR DE TEMPERATURA (5) E DO ANALISADOR (6). | 33 |
| FIGURA 3.5 – REATOR DE LEITO FIXO. | 34 |
| FIGURA 3.6 – ANALISADOR DE SO ₂ | 35 |
| FIGURA 4.1 - CONCENTRAÇÃO DE NA, K, CA E MG NO ADSORVENTE UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DESSULFURIZAÇÃO. | 43 |
| FIGURA 4.2 – CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS DETETADOS PELO ANALISADOR MINERAL PORTÁTIL GENIUS 7000 XRF NO ADSORVENTE UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DESSULFURIZAÇÃO. PARA O K E CA ENCONTRAM-SE TAMBÉM REPRESENTADAS AS CONCENTRAÇÕES DETERMINADAS POR EEA E EAA, RESPECTIVAMENTE. | 44 |
| FIGURA 4.3 – CURVAS DE <i>BREAKTHROUGH</i> E EM <i>BYPASS</i> OBTIDAS NOS ENSAIOS EM BRANCO A 1000PPM SO ₂ E: 220°C (B1), 170°C (B2), 120°C (B3), 70°C (B4) E 20°C (B5)..... | 49 |
| FIGURA 4.4 – DIAGRAMA DE PARETO. EFEITOS ESTIMADOS (VALORES ABSOLUTOS). | 52 |
| FIGURA 4.5 – COMPARAÇÃO DOS DESVIOS RELATIVOS UTILIZANDO-SE OS DOIS MODELOS USADOS PARA OS 28 ENSAIOS. | 59 |
| FIGURA 4.6 – REPRESENTAÇÃO DOS VALORES EXPERIMENTAIS OBSERVADOS E O DOS PREVISTOS PELO MODELO 2..... | 60 |
| FIGURA 4.7 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA QUANTIDADE DE SO ₂ ADSORVIDA: PREVISÃO DO MODELO 2 E VALORES EXPERIMENTAIS | 61 |
| FIGURA 4.8 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SO ₂ CONTIDA NO GÁS DE REAÇÃO NA QUANTIDADE DE SO ₂ ADSORVIDA: PREVISÃO DO MODELO 2 E VALORES EXPERIMENTAIS | 63 |
| FIGURA 4.9 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE CONTOURNO (B) PARA A QUANTIDADE DE SO ₂ ADSORVIDA POR GRAMA DE ADSORVENTE, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE SO ₂ | 64 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| TABELA 2.1 – COMPARAÇÃO DE PROCESSOS DE CONTROLO DE POLUIÇÃO DE SO _x (ADAPTADO DE CHEREMISINOF, 2002). | 6 |
| TABELA 2.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA RELATIVA À PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES COM CINZAS VOLANTES COMO MATÉRIA PRIMA, E AS RESPECTIVAS CONDIÇÕES DE DESSULFURIZAÇÃO. | 12 |
| TABELA 2.3 – QUANTIDADES PRODUZIDAS E UTILIZAÇÃO DE CINZAS VOLANTES EM DIFERENTES PAÍSES (ADAPTADO DE BASU ET AL., 2009). | 16 |
| TABELA 2.4 – INTERVALOS NORMAIS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARA CINZAS PRODUZIDAS A PARTIR DE DIFERENTES TIPOS DE CARVÃO (ADAPTADO DE AHMARUZZAMAN, 2010). | 18 |
| TABELA 2.5 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS BIOMASSA E CARVÃO (ADAPTADO DE DEMIRBAS, 2004). | 20 |
| TABELA 2.6 – COMPOSIÇÃO DE CINZAS OBTIDAS DA COMBUSTÃO DAS FORMAS MAIS COMUNS DE BIOMASSA EM PORTUGAL (ADAPTADO DE NUNES, ET AL., 2016). | 22 |
| TABELA 3.1 - COMPONENTES UTILIZADOS NO PRÉ-TRATAMENTO DA CINZA PARA A PRODUÇÃO DO ADSORVENTE. | 26 |
| TABELA 3.2 – CONCENTRAÇÕES DOS PADRÕES MISTOS USADOS PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO. | 27 |
| TABELA 3.3 – VALORES ESCOLHIDOS NO DCCR PARA AS VARIÁVEIS DE INFLUÊNCIA EM ESTUDO. | 30 |
| TABELA 3.4 – MATRIZ CODIFICADA DO PLANEAMENTO EXPERIMENTAL. | 30 |
| TABELA 4.1- ABUNDÂNCIA RELATIVA DAS VÁRIAS ESPÉCIES DE MINERAIS, IDENTIFICADAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X, NUM ADSORVENTE IDÊNTICO AO PREPARADO NESTE TRABALHO (ADAPTADO DE GONÇALVES, 2014). | 46 |
| TABELA 4.2 – CONDIÇÕES OPERATÓRIAS DOS ENSAIOS EM BRANCO NUM LEITO DE LÃ DE CAULINO. | 48 |
| TABELA 4.3 – VALORES CODIFICADOS E REAIS DAS VARIÁVEIS ESTUDADAS NO DCCR E A RESPOSTA PARA A QUANTIDADE DE SO ₂ ADSORVIDO POR GRAMA DE ADSORVENTE UTILIZADO. | 51 |
| TABELA 4.4 – ESTIMATIVA DOS EFEITOS PARA AS VARIÁVEIS DE INFLUÊNCIA ESTUDADAS. | 52 |
| TABELA 4.5 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA AS VARIÁVEIS DE INFLUÊNCIA ESTUDADAS. | 54 |
| TABELA 4.6 – ANOVA PARA A QUANTIDADE DE SO ₂ ADSORVIDA CONSIDERANDO TODAS AS VARIÁVEIS. | 55 |
| TABELA 4.7 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA AS VARIÁVEIS COM MAIOR SIGNIFICÂNCIA. | 56 |
| TABELA 4.8 - ANOVA PARA A QUANTIDADE DE SO ₂ ADSORVIDA CONSIDERANDO AS VARIÁVEIS COM MAIOR SIGNIFICÂNCIA. | 56 |
| TABELA 4.9 – VALORES RESULTANTES DOS MODELOS 1 E 2 PARA CADA ENSAIO E OS SEUS RESPECTIVOS DESVIOS RELATIVOS. | 58 |
| TABELA 5.1 - VALORES ESCOLHIDOS NO DCCR PARA AS VARIÁVEIS DE INFLUÊNCIA PROPOSTAS. | 67 |
| TABELA 5.2 - MATRIZ CODIFICADA PARA O PLANEAMENTO EXPERIMENTAL. | 68 |

Nomenclatura de compostos químicos

| | |
|--|--|
| Ag | Prata |
| Al ₂ O ₃ | Óxido de alumínio |
| Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | Caulinita |
| As | Arsénio |
| B | Boro |
| Ca | Cálcio |
| Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₈ | Katoite |
| CaCO ₃ | Carbonato de cálcio |
| CaO | Óxido de cálcio |
| Ca(OH) ₂ | Hidróxido de cálcio |
| Ca-S | Sulfeto de cálcio |
| CaSO ₃ | Sulfito de cálcio |
| CaSO ₄ | Sulfato de cálcio |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | Sulfato de cálcio di-hidratado (gesso) |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| Cu | Cobre |
| Fe | Ferro |
| Fe ₂ O ₃ | Óxido de ferro III |
| Ga | Gálio |
| HCl | Ácido clorídrico |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| H ₂ O | Água |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| K | Potássio |
| KAlSi ₃ O ₈ | Feldspato de potássio |
| K ₂ O | Óxido de potássio |
| Mg | Magnésio |
| MgO | Óxido de magnésio |
| Mn | Manganês |
| MnO | Óxido de manganês |

| | |
|------------------------------------|--------------------|
| Mo | Molibdênio |
| NaAlSi ₃ O ₈ | Albite |
| Na ₂ S | Sulfureto de Sódio |
| Ni | Níquel |
| O ₂ | Oxigênio |
| P | Fósforo |
| Pb | Chumbo |
| Rb | Rubídio |
| S | Enxofre |
| SiO ₂ | Dióxido de silício |
| Sn | Estanho |
| SO _x | Óxidos de enxofre |
| SO ₂ | Dióxido de enxofre |
| Sr | Estrôncio |
| Ti | Titânio |
| Y | Ítrio |
| Zn | Zinco |
| Zr | Zircônio |

Nomenclatura

| | | |
|-------------------------------------|--|---|
| a_0 | Coefficiente de ordem zero de regressão linear polinomial | [g gás/min] |
| a_1 | Coefficiente de ordem um de regressão linear polinomial | [g gás/(min.Volt)] |
| a_2 | Coefficiente de ordem dois de regressão linear polinomial | [g gás/(min.Volt) ²] |
| C_{metal} | Concentração do metal no balão de diluição | [mg metal/L] |
| G_m | Caudal mássico de uma mistura gasosa | [kg/min] |
| G_V | Caudal volumétrico de uma mistura gasosa | [L/min] |
| G_{mM} | Caudal mássico da mistura gasosa dado pela soma dos caudais mássicos dos caudalímetros da instalação | [g mistura/min] |
| G_{m1} | Caudal mássico de SO ₂ /Ar na mistura gasosa | [g mistura _{SO₂/Ar} /min] |
| G_{m2} | Caudal mássico de CO ₂ na mistura gasosa | [g mistura _{CO₂} /min] |
| G_{m3} | Caudal mássico de O ₂ ou Ar K na mistura gasosa | [g mistura _{O₂,ArK} /min] |
| G_{m4} | Caudal mássico de N ₂ na mistura gasosa | [g mistura _{N₂} /min] |
| Hr | Humidade relativa | [% m/m] |
| $m_{\text{solvente,digestão}}$ | Massa da amostra digerida | [g] bs |
| M_G | Massa molar de uma mistura gasosa | [kg/kmol] |
| $M_{\text{mistura,SO}_2/\text{Ar}}$ | Massa molar da mistura SO ₂ /Ar | [g/mol] |
| $M_{\text{mistura,O}_2/\text{N}_2}$ | Massa molar da mistura Ar K | [g/mol] |
| M_{SO_2} | Massa molar do SO ₂ | [g/mol] |
| M_{Ar} | Massa molar do Ar | [g/mol] |
| M_{CO_2} | Massa molar do CO ₂ | [g/mol] |
| M_{O_2} | Massa molar do O ₂ | [g/mol] |
| P | Pressão absoluta | [Pa] |

| | | |
|-------------|--|--------------------------------------|
| R | Constante dos gases perfeitos | (=8314J/(kmol.K)) [J/(kmol.K)] |
| T | Temperatura | [K] |
| t | Tempo | [segundo] |
| V | Resposta de um sensor (força eletromotriz) | [Volt] |
| V_f | Volume final da recuperação da amostra | [mL] |
| y_{CO_2} | Razão mássica de CO ₂ na mistura de gás | [mol de CO ₂ /mol de gás] |
| y_{SO_2} | Razão mássica de SO ₂ na mistura de gás | [mol de SO ₂ /mol de gás] |
| y_{O_2} | Razão mássica de O ₂ na mistura de gás | [mol de O ₂ /mol de gás] |
| Y_0 | Razão mássica de SO ₂ presente na mistura gasosa de à entrada do reator | [g SO ₂ /g mistura] |
| Y | Razão mássica de SO ₂ presente na mistura gasosa medida em cada instantes | [g SO ₂ /g mistura] |
| \bar{y}_0 | Fração molar do gás na mistura à entrada | [mol gás/mol mistura] |

Abreviaturas

| | |
|-----------|---|
| bs | Base seca |
| btq | Base tal e qual |
| DCCR | Delineamento composto central rotacional |
| DCG | Dessulfurização de gases de combustão |
| DRX | Difração de raios X |
| EAA | Espectroscopia de absorção atómica |
| EEA | Espectroscopia de emissão atómica |
| EUA | Estados Unidos da América |
| <i>FD</i> | Fator de diluição |
| FER | Fontes de energia renovável |
| GEE | Gases com efeito de estufa |
| Hr | Humidade relativa |
| Int. | Intensidade média |
| LOI | <i>Loss on ignition</i> ou perda ao rubro |
| RLFX | Reator laboratorial de leito fixo |
| UE | União Europeia |
| VLE | Valor limite de emissão |

1 Introdução

Os óxidos de enxofre (SO_x) são conhecidos por serem uma importante fonte de poluição atmosférica nomeadamente, são responsáveis pela formação de *smog* ácido e chuvas ácidas. Esta categoria de poluentes é fortemente prejudicial para o Homem, pois conduz a doenças respiratórias e está associada ao aumento da mortalidade e morbilidade (Mathieu et al. 2013). Além disso, Lee et al. (2005) afirmam que o dióxido de enxofre (SO_2) provoca a formação de partículas secundárias na atmosfera que prejudicam a visibilidade.

Segundo Karatepe et al. (1998), as emissões de SO_x resultantes da combustão de combustíveis fósseis é um dos maiores problemas conducentes a mudanças indesejáveis no meio ambiente.

Mathieu et al. (2013) afirmam que, enquanto que no setor do petróleo o aumento da taxa de dessulfurização da gasolina e do gasóleo alcançadas em refinarias, consistem numa forma de tratamento de pré-combustão, no setor do carvão as principais tecnologias para controlar as emissões de SO_x são baseadas em controlos de pós-combustão. Nas indústrias cujo combustível é o carvão, o controlo das emissões de SO_2 é realizado através de três principais processos de pós-combustão: secos (injeção de adsorvente a seco), semi-secos e húmidos (Garea et al., 1997).

Historicamente, o método mais comumente usado no controlo das emissões de SO_x é a sua captura através de materiais de óxidos básicos. Com base neste conceito, a Dessulfurização de Gases de Combustão (DGC) por via húmida ou seca, é o processo mais usado pelas indústrias no controlo de emissões de SO_x para a atmosfera. Apesar do custo relativamente baixo e a eficiência destas técnicas, estas possuem alguns inconvenientes importantes que serão discutidos mais à frente nesta dissertação. Segundo Lee et al. (2005), ao longo das últimas décadas tem sido grande o esforço para desenvolver estas técnicas de controlo e redução das emissões de SO_2 em processos industriais, nomeadamente em indústrias e caldeiras movidas a carvão.

1.1 Motivação e relevância do tema

Desde a utilização do carvão para a produção de energia elétrica, década de 1920, foram geradas milhões de toneladas de cinzas volantes, que são um subproduto da queima do carvão. Estima-se que a produção mundial anual de cinzas de carvão seja cerca de 600 milhões de toneladas, sendo que, as cinzas volantes constituem cerca de 500 milhões de toneladas, i.e., as cinzas volantes constituem cerca de 75-80% do total de cinzas produzidas (Ahmaruzzaman, 2010). Da combustão de carvão resultam as cinzas de fundo (pesadas) e as cinzas volantes (leves). A designação volantes resulta da leveza das partículas constituintes da cinza, sendo que na ausência de dispositivos de filtração, estas seriam arrastadas pelos gases para a atmosfera como fumo.

Ahmaruzzaman (2010) refere que a percentagem de cinzas volantes valorizadas tem variado muito ao longo dos anos, sendo que esta evoluiu de um mínimo de 3% da sua utilização para um máximo de 57%. Todavia, a média mundial de cinzas volantes valorizadas equivale apenas a 16% do total de cinzas produzidas. Mesmo assim, uma quantidade substancial destas ainda é depositada em aterros e/ou lagoas com um custo significativo para as empresas que as produzem.

As cinzas volantes provenientes da queima de carvão apresentam alguns riscos para a saúde humana e ambientais. Ahmaruzzaman (2010) classificou-as como um resíduo altamente contaminante, devido à sua composição química rica em oligoelementos potencialmente tóxicos, que se condensam a partir do gás de combustão, podendo causar poluição das águas e dos solos, interrompendo ciclos ecológicos e apresentando riscos ambientais (Yao *et al.* 2015). Estes impactos causados pelas cinzas volantes levaram a um considerável número de estudos sobre o aproveitamento deste resíduo, tais como: na produção de betão, em construções de estradas, aplicação em solos e como material de enchimento em polímeros (Yao *et al.*, 2015 ; Lin *et al.*, 2003 ; Ahmaruzzaman 2010). Outra alternativa interessante de valorização das cinzas volantes é a sua aplicação como adsorventes de baixo custo no tratamento de gases, sendo esta solução atraente, tanto a nível económico como a nível ambiental (Lee, *et al.*, 2005).

Face a todos estes problemas causados pelas cinzas volantes provenientes da queima do carvão e da humanidade ter uma elevada dependência de combustíveis fósseis, a União Europeia (UE) reconhece a necessidade de promover as Fontes de Energia Renováveis (FER). Segundo Enersilva (2011), esta tomada de decisão por parte da UE, que passa por estabelecer aos estados membros metas indicativas de produção de energia através de FER, permite um desenvolvimento sustentável e a proteção do meio ambiente. Neste contexto, a biomassa, definida pela Diretiva Europeia 2009/28/CE do

parlamento Europeu e do Conselho de 23 de abril, como “a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”, tem sido um combustível renovável em ampla expansão não só em Portugal, como também nos restantes estados membros da UA. Contudo, o uso da biomassa como combustível produz uma grande quantidade de cinzas que, embora não possuam metais tóxicos, como no caso das cinzas provenientes da queima do carvão, podem causar problemas ambientais (Ahmaruzzaman, 2010). Porém, este resíduo tem potencial de valorização.

Na literatura consultada encontram-se muitos trabalhos referentes à aplicação/valorização de cinzas volantes provenientes da queima de carvão, porém são mais escassos os que se dedicam às cinzas de biomassa.

Uma das vias de valorização de cinzas volantes, em fase de investigação, é a sua utilização no tratamento de gases de sistemas de combustão e também no sequestro de dióxido de carbono (CO₂) (Alves, 2013).

Mathieu *et al.* (2013) referem que os óxidos de enxofre são conhecidos por serem uma importante fonte de poluição atmosférica conduzindo à formação de *smog* ácido e de chuvas ácidas. Este poluente é fortemente prejudicial para os seres humanos, podendo conduzir a doenças respiratórias como asma e está também associado ao aumento da mortalidade e da morbidez. De modo a reduzir os impactes causados por este poluente, foram adotadas novas medidas de mitigação das suas emissões. Um dos instrumentos adotados na gestão da qualidade do ar, para minimizar as emissões de óxidos de enxofre, é a Diretiva 96/62/CE (Diretiva Quadro da Qualidade do ar), que fornece um quadro comunitário para as medidas nacionais, regionais e locais tendentes a melhorar a qualidade do ar ambiente, quando esta necessita de ser melhorada, e mantê-la, quando ainda é boa. Esta diretiva veio estabelecer novos padrões de emissões de dióxido de enxofre (SO₂) pela UE, estabelecendo valores limite de emissão (VLE) com intuito de evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos deste e outros poluentes sobre a saúde humana e/ou ambiente.

Em suma, as emissões de SO₂ por fontes antropogénicas devem ser controladas e mitigadas. Os processos amplamente usados neste propósito são os de sorção, com recurso a substâncias de cariz alcalino.

A composição química das cinzas volantes confere-lhe potencial para serem usadas em processos de remoção de SO₂, i.e., em processos de dessulfurização. Neste contexto alguns investigadores (e.g., Lee *et al.*, 2005, Garea *et al.*, 1997, Martinez *et al.*, 1991, Karatepe *et al.*, 1998, Liu *et al.*, 2002, Davini, 1996, Yamamoto *et al.*, 2006, Ishizuka *et*

al., 2001, Li *et al.*, 1999) têm verificado que, adsorventes preparados a partir de cinzas volantes e cal hidratada possuem uma maior capacidade de captura do SO₂ e um maior grau de utilização de cálcio, do que o adsorvente mais usado neste tipo de aplicação, i.e., a cal hidratada. A utilização das cinzas volantes na ativação de cal hidratada, não só melhora a economia do processo de dessulfurização, como também tem o mérito de contribuir para a reciclagem de resíduos.

1.2 Objetivos e estrutura da dissertação

O objetivo do presente trabalho consistiu na utilização de cinza volante, resultante da queima de biomassa de uma unidade industrial de cogeração, num processo (seco) de dessulfurização de um efluente gasoso. Preparou-se um adsorvente à base desta cinza e avaliou-se a influência da temperatura e das concentrações de oxigênio (O₂), SO₂ e de CO₂, no efluente gasoso, na sua capacidade de adsorção de SO₂.

Note-se que a investigação desenvolvida neste trabalho vem na continuidade de um outro (Gonçalves, 2014), onde foram testadas várias formulações na preparação de adsorventes, à base de cinzas volantes, para dessulfurização. Selecionou-se para este trabalho a formulação do trabalho de Gonçalves (2014) que conduziu ao adsorvente com melhor desempenho.

Esta dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos, correspondendo o primeiro à motivação e a relevância do tema em estudo.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica da temática em causa, i.e. o estado da arte referente aos processos de dessulfurização, aos adsorventes de SO_x utilizados nestes processos e as propriedades das cinzas volantes enquanto potencial matéria-prima para a produção de adsorventes de SO₂.

No terceiro capítulo é abordada a metodologia experimental adotada e no quarto capítulo são apresentados os resultados e discussão destes. Por fim no quinto capítulo são apresentadas as considerações finais.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Introdução

Os óxidos de enxofre (SO_x) são poluentes primários resultantes da queima de combustíveis fósseis no setor industrial e, em menor quantidade, por parte do tráfego automóvel. Segundo Cheremisinof (2002), as centrais termoelétricas com queima de carvão ou de óleo são quem mais contribuem para a emissão de SO_x .

Lee *et al.* (2005) afirmam que o enxofre presente no carvão é convertido em SO_2 , sendo este um precursor das chuvas ácidas. Devido à facilidade deste poluente dissolver-se na água presente na atmosfera, dá-se a formação dos ácidos sulfúrico e sulfuroso, originando posteriormente as chuvas ácidas, que são uma das formas mais comuns de partículas secundárias na atmosfera e que prejudicam a visibilidade. Existem várias vias para a redução das emissões para a atmosfera do referido poluente, incluindo o controlo na pré-combustão, na chama e na pós-combustão (Mathieu *et al.*, 2013). Porém, a maioria das tecnologias de controlo de emissões de SO_x baseiam-se no controlo na etapa de pós-combustão. Segundo Mathieu *et al.* (2013), o método de dessulfurização mais comumente utilizado usa óxidos para a captura de SO_x , Cheremisinof (2002) refere que os processos DGC (Dessulfurização de Gases de Combustão) secos e semi-secos têm algumas vantagens relativamente aos processos húmidos, sendo que frequentemente os processos secos e semi-secos têm custos de operação e requisitos de energia e de manutenção mais baixos do que os processos húmidos. Além disso, estes processos têm ainda a vantagem de não ser necessário lidar com lamas e não requerem o uso de grandes quantidades de água nem geram grande volume de resíduos líquidos. A economia dos processos de dessulfurização varia consideravelmente de local para local. Na Tabela 2.1 apresentam-se as eficiências e os custos de capital associados a diferentes processos de controlo de emissões de SO_x .

Tabela 2.1 – Comparação de processos de controlo de poluição de SO_x (adaptado de Cheremisinof, 2002).

| Processo | % Eficiência de redução de SO _x | Custos de Capital (\$/kW) |
|------------------------|--|---------------------------|
| Injeção de adsorvente | 30-70 | 50-100 |
| Dessulfurização seca | 7-90 | 80-170 |
| Dessulfurização húmida | >90 | 80-160 |

Na literatura são muitos os estudos que utilizam cinzas como material reagente para a produção de adsorventes reativos na captura de SO₂. Esta é uma escolha atrativa tanto economicamente como ambientalmente, devido à utilização de um resíduo para fins de controlo de poluição. Segundo Karatepe *et al.* (1998), a produção de adsorventes reativos pode ser conseguida por hidratação de cinzas volantes com Ca(OH)₂ em suspensão. A reação que ocorre entre o Ca(OH)₂ e as cinzas volantes chama-se de reação pozolânica, e dá origem a um produto reativo que possui uma elevada área de superfície específica. As cinzas volantes são obtidas a partir da queima de combustíveis, como por exemplo, da queima de carvão em centrais termoelétricas, e contém uma abundância de sílica e alumina amorfa, que ao reagir com a cal hidratada forma hidratos de silicato de cálcio e outros produtos na presença de água (Lin, *et al.*, 2003). Assim, nas preparações que visam a preparação de adsorventes para processos de dessulfurização, as cinzas provenientes do carvão são sobretudo usadas como fonte de sílica e alumina amorfa. A composição das cinzas depende naturalmente da natureza do combustível que lhes deu origem. Por exemplo, as cinzas provenientes da queima de biomassa são geralmente ricas, além do silício, em metais alcalino-terrosos, como é o caso do cálcio. Este pode encontrar-se, entre outras, sob a forma de carbonato ou de hidróxido.

2.2 Dessulfurização

Os processos convencionais de DGC, usando adsorventes à base de óxidos de cálcio, possuem alguns inconvenientes importantes, como por exemplo a regeneração térmica de gesso (subproduto). Este é um problema importante a ser discutido, pois a temperatura que é necessária para a dessulfatação do gesso, com vista à sua reutilização, é bastante elevada, e além disso, resulta na sua recristalização intensiva com uma perda dramática de porosidade e reatividade. De modo a ultrapassar esse tipo de limitações, encontram-se vários estudos dedicados ao desenvolvimento de adsorventes alternativos, à base de óxidos metálicos como suporte, sendo estes capazes

de uma eficiente remoção de SO_2 , como também apresentam uma elevada área de superfície e uma grande estabilidade textural (Mathieu *et al.* 2013).

Mathieu *et al.* (2013) referem que um sistema ideal de dessulfurização deve ter as seguintes características:

- Forte afinidade do adsorvente para os SO_x ;
- Cinética rápida;
- Uma elevada superfície específica;
- Alta estabilidade química/física/térmica;
- Capacidade para múltiplas regenerações, a uma temperatura razoável e com recuperações de desempenho perto dos 100%.

Chiung-Fang *et al.* (2002) e Córdoba (2015) referem que a redução das emissões de SO_2 , em indústrias de produção de energia, é um dos temas principais para a proteção do meio ambiente. Muitos dos processos DGC surgiram no setor industrial, mais precisamente em indústrias de produção de energia a partir de carvão na década de 70 nos Estados Unidos da América (EUA) e no Japão, e só na década de 80 é que foram estendidos à Europa.

Estes processos são classificados como:

- Dessulfurização húmida
- Dessulfurização semi-seca
- Dessulfurização seca

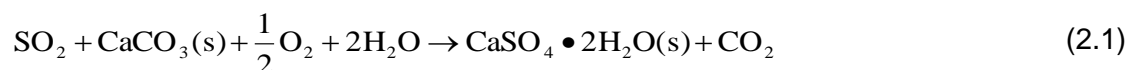
De acordo com o que foi previamente apresentado na Tabela 2.1, os processos húmidos são bastante eficientes podendo atingir valores de remoção de SO_2 da ordem dos 90% ou superiores. Os processos secos, por sua vez, apresentam eficiências compreendidas entre 70 e 90 %.

2.2.1 Dessulfurização húmida

Segundo Córdoba (2015), os processos de DGC estão tradicionalmente associados à remoção de SO_2 , proveniente de grandes caldeiras destinadas à produção de energia elétrica e em lavadores húmidos. Deste último tipo de processos resulta um subproduto húmido que poderá ser regenerável ou não. Nos processos regeneráveis o reagente adsorvente segue o passo de regeneração que dá origem a SO_2 , H_2SO_4 ou S^0 , e produz uma lama que poderá ser comercializada. Já nos processos não-regeneráveis o enxofre (S) inibe permanentemente o adsorvente, formando um novo produto que deve ser eliminado adequadamente ou utilizado em aplicações específicas.

Segundo Martinez *et al.*, (1991), neste tipo de processo, a remoção de S é realizada utilizando uma pedra calcária ou lama de cal hidratada ou uma mistura de Ca(OH)_2 e cinzas volantes alcalinas com adsorventes, que reagem com SO_2 formando um composto Ca-S.

Na técnica de dessulfurização húmida, uma suspensão aquosa de calcário é pulverizada dentro de torres onde está em contacto com os SO_x presentes nos gases de combustão e formam gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A reação global que ocorre neste processo por ser traduzida pela seguinte equação (Mathieu *et al.*, 2013):



Mathieu *et al.* (2013) referem que, apesar da elevada eficiência de remoção de SO_2 , aproximadamente 95%, este processo é essencialmente não-regenerativo. Assim, trata-se de um processo oneroso, com os elevados consumos de lama e água e com desvantagens ambientais, nomeadamente a libertação de CO_2 que leva à formação de gases com efeito de estufa (GEE) e uma produção de volumes significativos de água residuais e de gesso com baixa qualidade, o que inviabiliza a sua posterior comercialização.

2.2.2 Dessulfurização semi-seca

Liu *et al.* (2002) referem que os processos DGC secos e semi-secos têm a vantagem de ter custos de investimento inferiores aos processos por via húmida. Além disso, estes processos e têm como vantagens o baixo consumo de água e baixos custos na operação. Porém, quando comparados com os processos DGC húmidos, os por via seca ou semi-seca apresentam eficiências de remoção de SO_2 relativamente mais baixas (Zhou *et al.*, 2009).

Nos sistemas de dessulfurização semi-seca, o SO_2 contido nos gases de combustão reage com um adsorvente tipicamente alcalino, Ca(OH)_2 ou CaO . A injeção destes adsorventes (sobretudo cal hidratada [Ca(OH)_2]) apresenta eficiências relativamente baixas. Através do aumento da reatividade e utilização deste tipo de adsorvente, a economia dos processos secos ou semi-secos pode ser melhorada significativamente (Lin *et al.*, 2003). Como resultado da reação do adsorvente com o SO_2 contido nos gases de combustão, são produzidos resíduos secos, que são mais fáceis de eliminar do que os subprodutos da dessulfurização húmida (Córdoba, 2015). Wang *et al.* (2015) referem que os processos DGC semi-secos são bem sucedidos quando aplicados em leitos fluidizados circulantes para a neutralização típica entre o adsorvente à base de Ca e de SO_2 no intervalo de temperatura de 80-120°C.

2.2.3 Dessulfurização seca

Segundo Mathieu *et al.* (2013) a via da dessulfurização seca surgiu como uma alternativa à dessulfurização húmida, e neste processo a lama de Ca(OH)_2 é introduzida num secador de pulverização de torre. Esta suspensão é atomizada e injetada próxima da saturação dos gases de combustão, na qual as gotículas estão carregadas de cálcio e reagem com o SO_2 , enquanto estas evaporam na torre. O subproduto que resulta da dessulfurização seca é recolhido na parte inferior do secador por pulverização, usando sistemas de separação, tais como precipitadores electroestáticos ou filtros de mangas. O referido subproduto é uma mistura seca de sulfito/sulfato de cálcio. As equações 2.2 a 2.5 representam as reações químicas que ocorrem no sistema DGC seco, para temperaturas inferiores a 400°C e na presença de oxigénio.



Como já foi referido anteriormente, o processo DGC seco possui um custo de operação inferior ao do método por via húmida, pois requer menos energia e não são produzidas águas residuais (Mathieu *et al.*, 2013).

2.3 Adsorventes de SO_x

A injeção de um adsorvente adequado diretamente dentro de uma tubagem de gás de combustão no controlo das emissões de SO_2 é atrativo por várias razões, nomeadamente relacionadas com a não-exigência de atomizadores caros ou equipamentos sólidos de desidratação, que são necessários em técnicas de DGC húmidas comumente adotadas em unidades industriais. Nesta técnica, as partículas adsorventes são geralmente introduzidas húmidas a uma temperatura controlada dos gases de combustão, na condução de ar entre o pré-aquecedor e um dispositivo de controlo de partículas.

Adsorventes à base de óxidos de cálcio, tais como calcário, cal hidratada ou cal (CaO), estão entre os materiais mais utilizados na dessulfurização industrial nas duas técnicas principais: a húmida e a lavagem seca. Desde os anos 70 que se realizam estudos intensivos dedicados ao calcário como adsorvente (Mathieu *et al.*, 2013). Também tem sido referido que a adição de materiais inorgânicos de sódio deliquescentes¹, baseados em sais como aditivos de potencial desempenho para hidratos de cálcio convencionais, pode aumentar a taxa de dessulfurização (Garea *et al.*, 1997).

Com vista à melhoria da taxa de remoção de SO₂, Mathieu *et al.* (2013) referem que são vários os estudos dedicados à possibilidade de adicionar vários óxidos e, especialmente, cinzas volantes de Ca(OH)₂ ou CaO. As chamadas “reações pozolânicas” entre Ca(OH)₂/CaO e sílica/alumina contidas nas cinzas volantes conduzem a materiais altamente hidratados, particularmente a compostos de hidratos de cálcio e alumino-silicatos, que possuem elevadas áreas superficiais específicas, melhorando assim a capacidade de adsorção de SO₂.

Mathieu *et al.*(2013) referem ainda uma outra forma de remoção de SO₂ do gás de combustão, baseada na decomposição térmica da pedra calcária não porosa, seguindo o esquema reacional de sulfatação:



A captura de SO₂ varia significativamente entre os diferentes tipos de adsorventes sintetizados a partir de cinzas volantes de carvão/Ca(OH)₂/CaO/CaSO₄ (Lee *et al.*, 2005).

Mathieu *et al.* (2013) classificaram os materiais de óxidos destinados à remoção de SO₂ em quatro categorias:

- Óxidos simples;
- Óxidos mistos de espinélios e alumina suportada por óxidos;
- Óxidos suportados em materiais carbonáceos (carvão ativo e fibras de carbono);
- Óxidos suportados em materiais porosos à base de sílica (zeólitos, minerais mesoporosos ou argila).

¹ capacidade de absorver a humidade do ar e de se liquefazer

Tal como Mathieu *et al.* (2013), também outros autores utilizaram cinzas volantes (provenientes da queima de carvão ou biomassa) como matéria-prima na preparação de adsorventes. Na Tabela 2.2 apresentam-se alguns destes estudos realizados sobre a preparação de adsorventes com cinzas volantes como matéria prima, e as respetivas condições de dessulfurização.

Tabela 2.2 – Revisão bibliográfica relativa à preparação de adsorventes com cinzas volantes como matéria prima, e as respectivas condições de dessulfurização.

| Amostra | R | Condições de hidratação | | Condições de dessulfurização | | | Composição do gás de alimentação | | | | | | Referência | |
|--|-----|-------------------------|-----------|------------------------------|--------|--------------------------|----------------------------------|----------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------|------------------------|---|
| | | T [°C] | Tempo [h] | T [°C] | Hr [%] | Q _{gás} [L/min] | SO ₂ [ppm] | NO [ppm] | O ₂ [%] | CO ₂ [%] | H ₂ O [%] | Corrente de | | |
| Cinzas volantes / Ca(OH) ₂ | 1/5 | 60 | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | (Karatepe et al. 1998) | |
| | | | 8 | | | | | | | | | | | |
| | | 90 | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | - |
| | | | 6 | | | | | | | | | | | |
| | | 60 | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | - |
| | | | 4 | | | | | | | | | | | |
| | | 90 | 6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | - |
| | | | 8 | | | | | | | | | | | |
| | | 60 | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | - |
| | | | 4 | | | | | | | | | | | |
| | | 90 | 6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | - |
| | | | 8 | | | | | | | | | | | |
| Cinzas volantes / CaO / CaSO ₄ | - | - | 10 | - | - | 0,15 | 1000 | 500 | 5 | 12 | - | N ₂ | (Lee et al., 2005) | |
| Cinzas Volantes (Classe F)/Ca(OH) ₂ | 3 | 110 | 1 | 57 | 90 | - | | | | | | | (Garea et al. 1997) | |
| | | 170 | 1; 4 | | | | | | | | | | | |
| | 1/3 | 110 | 1; 4 | | | | | | | | | | | |
| | | 170 | 1; 4 | | | | | | | | | | | |
| | 5/3 | 140 | 2,5 | | | | | | | | | | | |

| | | Condições de hidratação | | Condições de dessulfurização | | | Composição do gás de alimentação | | | | | | |
|--|-------|-------------------------|-----------|------------------------------|--------|--------------------------|----------------------------------|----------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------|---------------------------------|
| Amostra | R | T [°C] | Tempo [h] | T [°C] | Hr [%] | Q _{gás} [L/min] | SO ₂ [ppm] | NO [ppm] | O ₂ [%] | CO ₂ [%] | H ₂ O [%] | Corrente de | Referência |
| Cinzas Volantes/Ca(OH) ₂ | 6/1 | 55 | 2;7 | 60 | 60 | 1,62 | 500 | - | - | - | - | N ₂ | (Martinez <i>et al.</i> , 1991) |
| | 18/1 | 85 | | 80 | 60 | 1,62 | | | | | | | |
| | 12 | 70 | 80 | 20 | 1,62 | | | | | | | | |
| Cinzas Volantes/Ca(OH) ₂ | - | 60 | 4 | 80 | 50 | - | 1000 | 5 | 10 | - | - | N ₂ | (Davini, 1996) |
| Ca(OH) ₂ | - | | 0 | | | | | | | | | | |
| Ca(OH) ₂ | - | | 15 | | | | | | | | | | |
| Ca(OH) ₂ + cinzas volantes | 50/50 | 95 | 15 | 130 | - | 1 | 2250 | 700 | 6 | 13 | 10 | N ₂ | (Ishizuka <i>et al.</i> , 2001) |
| Ca(OH) ₂ + cinzas volantes + CaSO ₄ | 50/25 | | 15 | | | | | | | | | | |
| Ca(OH) ₂ + CaSO ₄ | /25 | | 15 | | | | | | | | | | |
| Ca(OH) ₂ + CaSO ₄ | 50/50 | | 15 | | | | | | | | | | |
| Fe(NO ₃) ₃ + Ca(OH) ₂ /cinzas volantes | - | 25 | - | 350 | - | - | 1500 | - | 8 | - | - | N ₂ | (Yamamoto <i>et al.</i> , 2006) |
| HNO ₃ + Ca(OH) ₂ /cinzas volantes | | | | | | | | | | | | | |
| FeCl ₃ + Ca(OH) ₂ /cinzas volantes | | | | | | | | | | | | | |
| HCl + Ca(OH) ₂ /cinzas volantes | | | | | | | | | | | | | |

| | | Condições de hidratação | | Condições de dessulfurização | | | Composição do gás de alimentação | | | | | | |
|--|-------|-------------------------|-----------|------------------------------|--------|--------------------------|----------------------------------|----------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------|---------------------------------|
| Amostra | R | T [°C] | Tempo [h] | T [°C] | Hr [%] | Q _{gás} [L/min] | SO ₂ [ppm] | NO [ppm] | O ₂ [%] | CO ₂ [%] | H ₂ O [%] | Corrente de | Referência |
| Cinzas Volantes/Ca(OH) ₂ | 6/1 | 55 | 2;7 | 60 | 60 | 1,62 | 500 | - | - | - | - | N ₂ | (Martinez <i>et al.</i> , 1991) |
| | 18/1 | 85 | | 80 | 60 | 1,62 | | | | | | | |
| | 12 | 70 | 80 | 20 | 1,62 | | | | | | | | |
| Cinzas Volantes/Ca(OH) ₂ | - | 60 | 4 | 80 | 50 | - | 1000 | 5 | 10 | - | - | N ₂ | (Davini, 1996) |
| Ca(OH) ₂ | - | | 0 | | | | | | | | | | |
| Ca(OH) ₂ | - | | 15 | | | | | | | | | | |
| Ca(OH) ₂ + cinzas volantes | 50/50 | 95 | 15 | 130 | - | 1 | 2250 | 700 | 6 | 13 | 10 | N ₂ | (Ishizuka <i>et al.</i> , 2001) |
| Ca(OH) ₂ + cinzas volantes + CaSO ₄ | 50/25 | | 15 | | | | | | | | | | |
| Ca(OH) ₂ + CaSO ₄ | /25 | | 15 | | | | | | | | | | |
| Ca(OH) ₂ + CaSO ₄ | 50/50 | | 15 | | | | | | | | | | |
| Fe(NO ₃) ₃ + Ca(OH) ₂ /cinzas volantes | - | 25 | - | 350 | - | - | 1500 | - | 8 | - | - | N ₂ | (Yamamoto <i>et al.</i> , 2006) |
| HNO ₃ + Ca(OH) ₂ /cinzas volantes | | | | | | | | | | | | | |
| FeCl ₃ + Ca(OH) ₂ /cinzas volantes | | | | | | | | | | | | | |
| HCl + Ca(OH) ₂ /cinzas volantes | | | | | | | | | | | | | |

R – Razão mássica entre os componentes da amostra ; Hr – Humidade Relativa

2.4 Cinzas volantes

Nunes *et al.*, (2015) observam que existe um crescente interesse na utilização de biomassa para fins energéticos, devido às preocupações económicas, políticas e ambientais, bem como devido à necessidade de fornecer energia a partir de recursos renováveis, reduzindo a dependências dos combustíveis fósseis e, consideravelmente, os impactes ambientais. Segundo estes autores, a maioria dos resíduos de biomassa disponíveis estão obsoletos e podem ter potencial quando utilizados como fonte de energia.

As cinzas volantes são normalmente de cor cinza, abrasivas, principalmente alcalinas, e refratárias na natureza. Estas contêm diversos elementos essenciais, incluindo macronutrientes (P, K, Ca e Mg) e micronutrientes (Zn, Fe, Cu, Mn, B e Mo) para o crescimento das plantas (Ahmaruzzaman, 2010).

Já foram realizados estudos onde a utilização destas cinzas como material reagente para a produção de adsorventes de SO₂, tendo sido considerado uma via promissora, tanto a nível económico como a nível ambiental, pois uma parte das cinzas volantes são um resíduo que provem de indústrias de produção de energia (Karatepe *et al.*, 1998) e que, a maior parte das vezes acabam por ser depositadas em aterros (Ahmaruzzaman, 2010).

A produção de adsorventes de SO₂ pode ser conseguida a partir da hidratação das cinzas volantes com Ca(OH)₂ em suspensão. Como já foi referido anteriormente, a reação que ocorre entre as cinzas volantes e o Ca(OH)₂ é chamada de reação pozolânica, e desta resulta um produto reativo com uma elevada área específica (Karatepe *et al.*, 1998). Segundo Ahmaruzzaman (2010) as características físico-químicas das cinzas volantes, tais como a densidade, o tamanho da partícula, a porosidade, a capacidade de retenção de água e a área de superfície fazem com que este resíduo seja adequado em aplicações como a produção de adsorventes.

Basu *et al.*, (2009) indicam que em muitos países as cinzas volantes provenientes da queima de carvão, não foram corretamente utilizadas. Na China são produzidas por ano cerca de 100 Mt (milhões de toneladas) de resíduos da combustão de carvão. Atualmente, na Índia, estima-se que a sua produção seja de 170Mt. No ano de 2005, a Itália, Dinamarca e os Países Baixos utilizaram 100% das cinzas de carvão, tendo estes uma produção de 2 Mt, enquanto que os EUA e a Alemanha só utilizaram cerca de 50 e 85%, respetivamente; e a China apenas 45% (Tabela 2.3). Na Índia, a utilização das cinzas volantes aumentou de 3% para 38% em 2005. O facto da utilização das cinzas volantes na Índia ser tão baixa deve-se ao défice de tecnologias apropriadas.

Tabela 2.3 – Quantidades produzidas e utilização de cinzas volantes em diferentes países (adaptado de Basu *et al.*,2009).

| País | Produção de cinzas volantes [Mt/ano] | Utilização de cinzas volantes [%] |
|--------------------|---|--------------------------------------|
| Índia | 112 | 38 |
| China | 100 | 45 |
| EUA | 75 | 65 |
| Alemanha | 40 | 85 |
| Reino Unido | 15 | 50 |
| Austrália | 10 | 85 |
| Canadá | 6 | 75 |
| França | 3 | 85 |
| Dinamarca | 2 | 100 |
| Itália | 2 | 100 |
| Holanda | 2 | 100 |

Segundo Garea *et al.* (1997) conseguem-se adsorventes, à base de cinzas volantes, com maior área específica, através ativação (à pressão atmosférica) destas, bem como através do tratamento: moagem das cinzas e expondo-as a vapor de água. Uma metodologia semelhante é a preparação de adsorventes por suspensão de cal hidratada e cinzas volantes com água a pressão atmosférica e sob altas pressões. Por outro lado, a influência das propriedades estruturais do adsorvente sólido sobre a capacidade de sulfatação, principalmente a área de superfície específica, tem sido largamente mencionado na literatura. Diversos autores (Garea *et al.*, 1997; Karatepe *et al.*, 1998; Ahmaruzzaman, 2010) verificaram que existe uma clara influência da área de superfície específica na taxa de reação quando se utiliza hidróxido de cálcio como adsorvente. No entanto, o comportamento de Ca(OH)_2 hidratada /cinzas volantes conduz a conclusões divergentes, como resultado da complexidade da composição de cinzas volantes e as condições experimentais usadas no passo de hidratação. Observou-se que a reatividade das cinzas volantes e a sua capacidade de reagir com o Ca(OH)_2 para formar espécies altamente reativas (hidratos de silicato de cálcio, etc.), depende fortemente das condições de hidratação e da sua composição química (Karatepe *et al.*, 1998).

2.4.1 Propriedades da cinzas volantes de carvão

Basu *et al.* (2009) referem que as propriedades das cinzas volantes variam muito, dependendo do tipo de carvão, tipo de caldeira, teor de cinzas de carvão, método de combustão e da instalação do coletor. A caracterização das cinzas volantes em termos de composição mineralógica, química, de superfície e a reatividade é fundamental no desenvolvimento de várias das suas possíveis aplicações (Ahmaruzzaman, 2010).

Segundo Yao *et al.* (2015) fisicamente as cinzas volantes de carvão ocorrem como partículas finas ou com um tamanho médio inferior a 20 μ m, com uma densidade média baixa (0,54-0,86 g/cm³), com área de superfície específica elevada (300-500 m²) e uma textura leve. Ahmaruzzaman (2010) e Basu *et al.* (2009) indicam que as propriedades químicas da cinzas volantes de carvão são influenciadas, em grande parte, pelas propriedades do carvão queimado e das técnicas utilizadas para a sua manipulação e armazenamento. Os referidos autores classificam quatro tipos de carvão, em que cada um varia a composição química, o teor de cinzas, o valor de aquecimento e a origem geológica. Estes são classificados como:

- Antracite;
- Betuminoso;
- Sub-betuminoso;
- Linhite.

Na Tabela 2.4 são comparadas as composições químicas das cinzas volantes de carvão betuminoso, sub-betuminoso e de lenhite. É evidente que as cinzas volantes de lenhite e de carvão sub-betuminoso têm um maior teor de óxidos de cálcio e menor perda ao rubro (LOI) do que as cinzas volantes de carvão betuminoso.

Tabela 2.4 – Intervalos normais da composição química para cinzas produzidas a partir de diferentes tipos de carvão (adaptado de Ahmaruzzaman, 2010).

| Componente [m/m%] | Betuminoso | Sub-betuminoso | LinHITE |
|------------------------------------|-------------------|-----------------------|----------------|
| SiO₂ | 20-60 | 40-60 | 15-45 |
| Al₂O₃ | 5-35 | 20-30 | 20-25 |
| Fe₂O₃ | 10-40 | 4-10 | 4-15 |
| CaO | 1-12 | 5-30 | 15-40 |
| MgO | 0-5 | 1-6 | 3-10 |
| SO₃ | 0-4 | 0-2 | 0-10 |
| Na₂S | 0-4 | 0-2 | 0-6 |
| K₂O | 0-3 | 0-4 | 0-4 |
| LOI | 0-15 | 0-3 | 0-5 |

LOI – perda ao rubro

As cinzas constituídas por materiais carbonosos são constituídas por partículas angulares (Ahmaruzzaman, 2010). Ahmaruzzaman (2010) refere que as cinzas volantes de carvão são um pouco mais grosseiras do que as de carvão betuminoso (menos de 0.075mm). A cor destas pode variar de castanho para preto ou cinzento, dependendo da quantidade de carbono não queimado nelas presente. O ferro e o conteúdo de carbono não queimado presentes nas cinzas também influenciam a sua cor aparente, variando esta de amarelo para branco-água, laranja para vermelho escuro ou castanho. (Yao *et al.*, 2015).

Ahmaruzzaman (2010) faz a distinção entre duas classes de cinzas, C e F, sendo as cinzas classificadas como F às que contêm mais de 70% em peso de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ e têm baixo teor em cal, enquanto que as cinzas que têm 50 e 70% em peso de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ e alto teor em cal são classificadas como classe C. As cinzas volantes da classe C são normalmente produzidas a partir da combustão de carvão de baixa classificação (lenhites ou carvões sub-betuminosos), e têm elevado teor de cálcio e propriedades cimentícias (auto-endurecimento ao reagir com a água).

2.4.2 Propriedades das cinzas volantes de biomassa

A biomassa oferece importantes vantagens quando utilizada como matéria prima no processo de combustão. Tal deve-se à alta volatilidade que o combustível possui e à elevada reatividade tanto do combustível como do carbonizado resultante (Demirbas 2004). Segundo Pereira (2013), as cinzas volantes de biomassa são um resíduo inorgânico produzido durante a combustão de biomassa para a produção de calor e eletricidade, contendo macronutrientes valiosos.

Alves (2013) caracteriza a combustão como um processo extremamente complexo, que envolve a transferência de calor e de massa, simultaneamente, devido à associação de reações químicas e do fluxo de fluídos. Em termos gerais é possível distinguir três fases nas reações de combustão:

- Secagem;
- Desvolatilização (e a combustão dos voláteis em fase gasosa);
- Combustão do resíduo carbonáceo.

A secagem e a desvolatilização dos sólidos são processos endotérmicos, já a combustão dos gases e do resíduo é um processo exotérmico (Matos *et al.*, 2003).

Durante a combustão ocorrem uma série de transformações químicas e físicas (Demirbas, 2004; Thy, *et al.*, 2006; Tortosa Masiá *et al.*, 2007; Ahmaruzzaman, 2010; Nunes *et al.*, 2015). Demirbas (2004) menciona que a deficiência de oxigénio no decorrer do processo, leva à ocorrência de uma combustão incompleta e à formação de compostos indesejáveis, enquanto o excesso de ar leva ao arrefecimento do sistema. Para além disso, as necessidades de ar dependem também das características física e químicas do combustível.

A constituição química das cinzas que se formam a partir de combustíveis de biomassa é bastante diversa, dependendo do tipo de biomassa e o tipo de solo onde a biomassa se desenvolveu (Ahmaruzzaman, 2010).

Demirbas (2004) resumiu as principais diferenças entre os combustíveis biomassa e o carvão (Tabela 2.5). Estes diferem em muitos aspetos, tais como os teores em matéria orgânica e inorgânica, o poder calorífico e as propriedades físicas. A biomassa comparativamente ao carvão, tem geralmente menos carbono, alumínio e ferro, mas mais oxigénio, sílica e potássio; possui também um valor calorífico e uma densidade mais baixos e um teor de humidade mais elevado.

Tabela 2.5 – Propriedades físicas e químicas dos combustíveis biomassa e carvão
(adaptado de Demirbas, 2004).

| Propriedades | Biomassa | Carvão |
|--|----------|---------|
| Densidade do combustível [kg/m ³] | ~500 | ~1300 |
| Tamanho das partículas | ~3 mm | ~100µm |
| Teor de C (% em peso de combustível seco) | 42-54 | 65-85 |
| Teor de O (% em peso de combustível seco) | 35-45 | 2-15 |
| Teor de S (% em peso de combustível seco) | Max 0,5 | 0,5-7,5 |
| Teor de SiO ₂ (% em peso de cinzas secas) | 23-49 | 40-60 |
| Teor de K ₂ O (% em peso de cinzas secas) | 4-48 | 2-6 |
| Teor de Al ₂ O ₃ (% em peso de cinzas secas) | 2,4-9,5 | 15-25 |
| Teor de F ₂ O ₃ (% em peso de cinzas secas) | 1,5-8,5 | 8-18 |
| Temperatura de ignição [K] | 418-426 | 490-595 |
| Temperatura de pico [K] | 560-575 | - |
| Friabilidade | Baixa | Alta |
| Poder calorífico [MJ/kg] | 14-21 | 23-28 |

O ponto no perfil da queima em que a taxa de perda de peso devido à combustão, é um ponto máximo chamado de “Temperatura de pico”. Este ponto máximo é geralmente utilizado como uma medida da reatividade da amostra. Para temperaturas máximas, as amostras de biomassa variam geralmente de 560 para 575 K (Demirbas, 2004).

Segundo Ahmaruzzaman (2010), os elementos orgânicos presentes em maior quantidade neste tipo de cinzas são Ca, K, Na, Si e P, e alguns destes atuam como importantes nutrientes de biomassa. Os silicatos de metais alcalinos (K e Na) formados durante a combustão resultam do facto da sílica ao derreter parcial ou totalmente reagir com outros componentes presentes nas cinzas.

Os silicatos de alumina sofrem fusão parcial ou total com carbonatos, oxalatos, cloretos e outros sais que levam à sua decomposição; já os metais alcalinos são volatilizados (Nunes *et al.*, 2015). Tortosa Masiá *et al.* (2007) referem que o S pode formar sulfatos quando queimado nos combustíveis, onde os iões alcalinos e alcalino-terrosos (K e Ca) estão presentes, exceto quando eles estão ligados como silicatos. O potássio, que muitas vezes está organicamente ligado na biomassa, pode vaporizar e decompor-se durante a

combustão, formando posteriormente óxidos, hidróxidos, cloretos e sulfatos (Tortosa Masiá *et al.*, 2007). Os sulfatos, na sua maioria, são formados a temperaturas mais baixas, fazendo com que as escórias se fixem.

Ahmaruzzaman (2010) refere que, tipicamente, as cinzas volantes resultantes da combustão de biomassa pura possuem mais elementos alcalinos (Na e K) e menos elementos de alumina (Al_2O_3), ao contrário das cinzas volantes provenientes da combustão do carvão.

A composição das cinzas volantes de biomassa é variada, e na Tabela 2.6 é apresentada a composição média de cinzas obtidas da queima de algumas das formas mais comuns de biomassa disponíveis para combustão em Portugal.

Tabela 2.6 –Composição de cinzas obtidas da combustão das formas mais comuns de biomassa em Portugal (adaptado de Nunes, *et al.*, 2016).

| Composição química | <i>Pelletes</i> de madeira | Casca de oliveira | Palha de trigo | Caroço de azeitona | Lascas de madeira de pinho |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------|----------------|--------------------|----------------------------|
| Cl | NA | 0,20 | 3,60 | NA | 0,6 |
| SiO ₂ | 4,30 | 32,70 | 48,00 | 67,70 | 45,80 |
| Al ₂ O ₃ | 1,30 | 8,40 | 3,50 | 20,30 | 4,60 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,50 | 6,30 | 0,50 | 0,05 | 2,90 |
| Mn | 5,90 | NA | NA | NA | NA |
| MgO | 8,50 | 4,20 | 1,80 | 0,05 | 3,60 |
| CaO | 55,90 | 14,50 | 3,70 | 0,50 | 25,70 |
| Na ₂ O | 0,60 | 26,20 | 14,50 | 11,20 | 0,60 |
| K ₂ O | 16,80 | 4,30 | 20,00 | 0,15 | 8,20 |
| TiO ₂ | 0,10 | 0,30 | NA | 0,05 | 0,30 |
| P ₂ O ₅ | 3,90 | 2,50 | 3,50 | NA | 3,40, |
| SO ₃ | 1,30 | 0,60 | 1,90 | NA | 4,20 |

Devido às alterações complexas entre K, Cl, P, Si e Ca, cada um dos elementos não pode ser avaliado individualmente sem incluir as interações entre os diferentes óxidos e composições em equilíbrio, que também são altamente dependentes do tipo de biomassa e das condições operacionais.

2.5 Conclusão

Existem 3 técnicas de dessulfurização: húmida, semi-seca e seca, e a estas estão associadas algumas vantagens e desvantagens. A técnica que apresenta melhor eficácia na redução de emissões de SO_x é a dessulfurização húmida, que apresenta um percentagem de remoção de SO₂ aproximadamente de 95%, mas também é aquela que apresenta mais desvantagens, tais como o elevado consumo de água, a produção de águas residuais, elevados consumos de calcário ou cal hidratada e a necessidade de ocupar uma vasta área na sua montagem (Martinez *et al.*, 1991; Yamamoto *et al.*, 2006;

Mathieu *et al.*, 2013). Esta técnica tem como subproduto o gesso, que poderá ser comercializado.

Em contrapartida, a técnica de dessulfurização seca, embora possua uma eficiência de remoção inferior à técnica anteriormente referida, as vantagens da sua utilização são maiores, tais como menores custos de operação, não necessitar da utilização de água, menores consumos de energia e inexistência de águas residuais decorrentes do processo (Yamamoto *et al.*, 2006; Mathieu *et al.*, 2013). A dessulfurização semi-seca, por seu turno, tal como a técnica de dessulfurização húmida tem como subproduto o gesso, mas apresenta algumas vantagens em comparação esta, tais como, a sua montagem ser mais fácil e os menores custos de manutenção.

Mathieu *et al.* (2013) referem que o método mais comumente utilizado para a diminuição das emissões de SO_x é a captura deste por parte de materiais de óxidos básicos. Estes são aplicados em técnicas de DGC utilizados para controlar as emissões de SO_2 para a atmosfera. Os adsorventes preparados a partir de cinzas volantes e cal hidratada têm uma elevada eficiência na adsorção de SO_2 .

As cinzas volantes são compostas essencialmente por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO . Quando a sílica contida nas cinzas entra em contacto com a cal hidratada, estas irão reagir e formar hidratados de silicato de cálcio ($xCaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$); a esta reação designa-se de “reação pozolânica”. Estes materiais resultantes deste processo apresentam elevadas áreas específicas, que são uma mais valia para a adsorção do SO_2 . O tamanho das partículas também é um dos fatores que influencia a capacidade de adsorção do SO_2 por parte do adsorvente, isto é, quanto menor for o tamanho das partículas maior é a eficiência de adsorção.

A maioria dos estudos que constam na bibliografia consultada usaram cinza proveniente da queima de carvão para a produção de adsorventes destinados ao processo de dessulfurização. Assim, são mais escassas as investigações publicadas onde tenham sido testadas cinzas provenientes da queima de biomassa. Neste contexto, este trabalho pretende dar um contributo para aumentar o conhecimento nesta área de valorização deste último tipo de cinzas.

3 Metodologia experimental

Neste capítulo são descritas as metodologias implementadas tanto no pré-tratamento e na caracterização das cinzas volantes como também na fase posterior, correspondente à sua utilização como adsorvente em ensaios de dessulfurização.

As cinzas volantes utilizadas nestes ensaios laboratoriais provieram de um precipitador eletroestático de uma unidade industrial de cogeração (25 MWth), onde é usada exclusivamente biomassa florestal residual como combustível.

3.1 Pré-tratamento das cinzas: preparação do adsorvente

As cinzas utilizadas foram sujeitas a um pré-tratamento de hidratação e adição de hidróxido de cálcio. Nesta etapa adaptou-se o procedimento utilizado por Lin *et al.* (2003) com algumas alterações no que diz respeito à razão de água/sólido utilizado, temperatura de hidratação e razão mássica cinza/ Ca(OH)_2 . A razão mássica de cinza/ Ca(OH)_2 usada foi de 90/10, porque foi o adsorvente que mostrou maior reatividade com o SO_2 no trabalho experimental realizado anteriormente por Gonçalves (2014).

Assim, inicialmente adicionaram-se 2,0L de água destilada a 500g de sólido, i.e., a 450g de cinza volante em base tal e qual (btq) e 50g de Ca(OH)_2 . Esta mistura encontrava-se dentro de um frasco de vidro fechado, onde foi colocada uma barra magnética e posteriormente foi transferido para uma placa de agitação e aquecimento (Heating Magnetic Stirrer FB15002 da Fisher Scientific), regulada para $90^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$.

A primeira tentativa de implementação deste procedimento experimental não foi bem sucedida, visto que durante 8h a “emulsão” não atingiu a temperatura desejada (90°C). Assim, preparou-se uma nova mistura utilizando-se menores quantidades nomeadamente, adicionou-se 1,3L de água destilada a 225g de cinza volante com 25g de Ca(OH)_2 . Após a mistura reacional atingir a temperatura pretendida ($90^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$) foi mantida nesse valor, sob constante agitação durante 6h. Após este período, a mistura foi transferida para um tabuleiro de alumínio, o qual foi levado à estufa a $105\pm 5^\circ\text{C}$ durante cerca de 36 horas.

O adsorvente encontrava-se endurecido após a etapa de secagem, pelo que foi triturado com a ajuda de um pilão até se atingir uma baixa granulometria (pó). Finalmente, este foi armazenado num saco devidamente selado e armazenado num exsiccador.

Na Tabela 3.1 encontram-se sumariadas as condições de preparação do adsorvente preparado neste trabalho experimental.

Tabela 3.1 - Componentes utilizados no pré-tratamento da cinza para a produção do adsorvente.

| | m_{cinza} [g] btq | m_{cinza} [g] | $V_{\text{H}_2\text{O}}$ [L] | Tempo de reação [h] |
|-------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|
| Adsorvente | 225 | 25 | 1,3 | 6h a 90°C |

3.2 Caracterização química do adsorvente

O adsorvente preparado de acordo com o procedimento descrito no subcapítulo anterior foi caracterizado em termos da concentração total em metais alcalinos (Na e K) e alcalino-terrosos (Ca e Mg).

O procedimento experimental utilizado na caracterização do adsorvente foi adaptado da norma EN 13657:2002. Este procedimento, tem como objetivo a mineralização orgânica da amostra e a dissolução da sua parte mineral. Para isso, submeteram-se as amostras a uma digestão em água-régia (1 volume de ácido nítrico (65% m/m a 70% m/m) 3 volumes de e ácido clorídrico (35% m/m a 37% m/m)). O processo efetuado para esta digestão foi realizado a partir de uma proporção de 1:10 (amostra/ácido); para cada amostra foram efetuadas 3 réplicas.

Inicialmente, pesaram-se aproximadamente 0,989 g de cada uma das amostras em base seca (bs) num copo de teflon. À amostra adicionaram-se 6mL de HCl e 2 mL de HNO₃; de seguida colocou-se um vidro de relógio em teflon sobre o copo. Deixou-se a mistura repousar à temperatura ambiente até os fumos, praticamente cessarem. Deste modo a matéria orgânica (inqueimados) que a cinzas possa conter oxida lentamente. O copo foi então transferido para um banho de areia (LHG de 60 Watt) a 230 °C, durante 2h. Durante a digestão foi necessário adicionar ácidos de modo a evitar que a amostra chegasse à secura. Quando os fumos castanhos cessaram retiraram-se as amostras do banho de areia e deixou-se arrefecer. Lavou-se o vidro de relógio com HNO₃ (1,5% v/v) recuperando a solução. De seguida procedeu-se à filtração da solução através de um filtro de papel, para um balão de diluição de 100mL, tendo o cuidado de lavar o copo e o filtro com a solução de HNO₃ (1,5% v/v), recuperando a solução de lavagem para o balão de diluição. Perfez-se o balão de diluição com HNO₃ (1,5% v/v).

Foram preparados e digeridos padrões (Anexo A-A1) dos metais (Na, K, Ca e Mg) seguindo o mesmo procedimento de digestão que as amostras.

A quantificação do Ca e Mg foi feita por espectroscopia de absorção (EAA) e por emissão atômica (EEA) o Na e o K (EN 13657 : 2002 – Anexo A e B).

Antes de se realizarem as leituras das absorvâncias com vista à quantificação do Ca e do Mg, adicionou-se cloreto de lantânio às amostras e padrões (1mL de solução de lantânio a cada 10mL de amostra/padrão). Esta ação minimiza a atividade de iões que possam interferir na determinação dos referidos metais e impede a formação de óxidos refratários. Nesta fase foi também necessário diluir algumas amostras quando a absorção ou a emissão ultrapassava o valor do padrão de maior concentração.

A tabela abaixo resume as concentrações dos padrões preparados para cada metal e o comprimento de onda (λ) selecionado para cada metal.

Tabela 3.2 – Concentrações dos padrões mistos usados para obtenção das curvas de calibração.

| Metal | λ [nm] | Concentração dos padrões [mg/L] | | | | | | |
|-------|----------------|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | P0 | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
| Na | 589,0 | 0,0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 |
| K | 766,5 | 0,0 | 0,4 | 0,8 | 1,2 | 1,6 | 2,0 | 2,4 |
| Ca | 422,7 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| Mg | 285,2 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |

A partir dos resultados de absorvância e emissão foi então determinada a concentração de cada metal (C_{metal}) em solução, através da interpolação da respetivas retas de calibração. Após esta determinação calculou-se a concentração de cada metal presente no sólido (adsorvente) utilizando-se a seguinte equação:

$$C_{\text{metal,adsorvente}} = \frac{C_{\text{metal}} \times FD \times V_f \times 10^{-3}}{m_{\text{solvente,digestão}}} \quad (3.1)$$

Onde:

$C_{\text{metal,adsorvente}}$ - Concentração do metal no sorvente [mg metal/g adsorvente]

C_{metal} – Concentração do metal no balão de diluição [mg metal/L]

FD – Fator de diluição (x)

V_f – Volume final da recuperação da amostra [mL]

$m_{\text{solvente,digestão}}$ – Massa da amostra digerida [g], bs.

3.3 Ensaios de dessulfurização

3.3.1 Planeamento experimental

Os objetivos definidos neste trabalho visavam o estudo da influência da temperatura (T) e das concentrações de SO₂, O₂ e CO₂ (num efluente gasoso) na adsorção de SO₂ por um adsorvente à base de cinzas volante. Com este propósito levou-se a cabo o planeamento experimental dos ensaios a realizar à escala laboratorial. Atendendo ao número de variáveis independentes a testar perspectivava-se um número significativo de ensaios caso não se adotasse a metodologia de planeamento descrita abaixo.

Usou-se um reator tubular de leito fixo, em quartzo, onde se colocou o adsorvente disperso num agente poroso (lã de caulino), ou seja, implementou-se um processo de dessulfurização por via seca. Uma descrição mais detalhada desta unidade é feita no subcapítulo 3.3.2.

O planeamento experimental escolhido foi o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de modo minimizar o número de ensaios experimentais a realizar, mas sem comprometer os objetivos definidos para este trabalho. O DCCR, para além de possuir um fatorial completo 2^α , inclui pontos axiais em número igual a 2α e um número arbitrário de pontos centrais (Rodrigues & lemma, 2014), nunca inferior ao número de variáveis (fatores) a estudar. Na figura seguinte está representado o esquema do modelo DCCR para o caso de três variáveis.

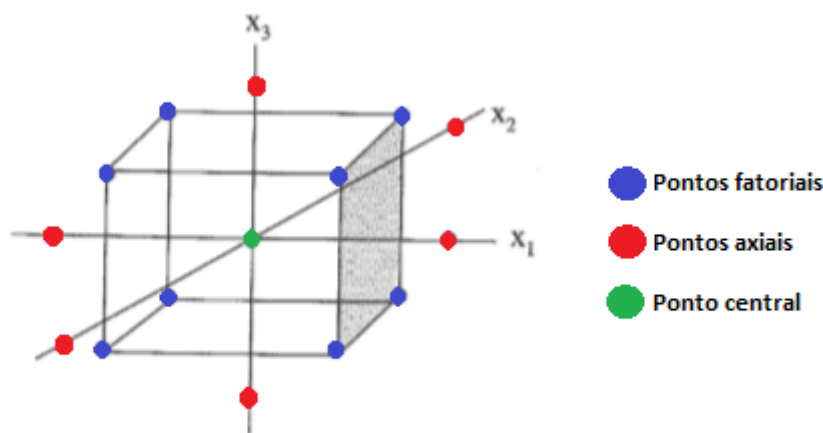


Figura 3.1- Modelo de delineamento composto central rotacional (DCCR) para três variáveis (adaptado Rodrigues & lemma, 2014).

Segundo Rodrigues & lemma (2014), o modelo DCCR é um planeamento experimental que permite o ajuste de modelos de superfície de respostas que representam um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas usadas na modelização e análise de problemas onde a variável de interesse no estudo, neste caso quantidade de SO₂

adsorvida (por massa de adsorvente), sofre a influência dos diversos parâmetros (T, C_{CO_2} , C_{O_2} e C_{CO_2}) procurando aperfeiçoar a resposta.

Neste estudo foi realizado um DCCR 2^4 , mais os 8 ensaios axiais e 4 repetições no ponto central, totalizando assim 28 ensaios. Note-se que as repetições do ponto central permitem avaliar simultaneamente a repetibilidade do procedimento experimental.

Na Tabela 3.3 encontram-se os valores utilizados no DCCR para as variáveis de influência estudadas e na Tabela 3.4 a matriz codificada do planeamento fatorial.

Notas:

- As concentrações de CO_2 , O_2 e SO_2 estão representadas nestas tabelas sob a forma de razões molares na mistura gasosa, y .
- No planeamento experimental em estudo os valores axiais tipo $\pm \kappa$, com $\kappa = (2^\alpha)^{1/4}$; no presente caso sendo $\alpha = 4$ (as variáveis de influência) vem $\pm \kappa = \pm 2,00$.

Tabela 3.3 – Valores escolhidos no DCCR para as variáveis de influência em estudo.

| Variáveis | | -2,00 | -1 | 0 | 1 | 2,00 |
|------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Temperatura [°C] | x ₁ | 20 | 70 | 120 | 170 | 220 |
| y _{CO2} | x ₂ | 0,00 | 5,0x10 ⁻² | 1,0x10 ⁻¹ | 1,5x10 ⁻¹ | 2,0x10 ⁻¹ |
| y _{SO2} | x ₃ | 2,0x10 ⁻⁴ | 4,0x10 ⁻⁴ | 6,0x10 ⁻⁴ | 8,0x10 ⁻⁴ | 1,0x10 ⁻³ |
| y _{O2} | x ₄ | 0,00 | 3,0x10 ⁻² | 6,0x10 ⁻² | 9,0x10 ⁻² | 1,2 x10 ⁻¹ |

Tabela 3.4 – Matriz codificada do planejamento experimental.

| Referência do ensaio | Temperatura [°C] | | Y _{CO2} | | Y _{SO2} | | Y _{O2} | |
|----------------------|------------------|-----|------------------|----------------------|------------------|----------------------|-----------------|-----------------------|
| | vc | vr | vc | vr | vc | vr | vc | vr |
| 1 | -1 | 70 | -1 | 5,0x10 ⁻² | -1 | 4,0x10 ⁻⁴ | -1 | 3,0x10 ⁻² |
| 2 | 1 | 170 | -1 | 5,0x10 ⁻² | -1 | 4,0x10 ⁻⁴ | -1 | 3,0x10 ⁻² |
| 3 | -1 | 70 | 1 | 1,5x10 ⁻¹ | -1 | 4,0x10 ⁻⁴ | -1 | 3,0x10 ⁻² |
| 4 | 1 | 170 | 1 | 1,5x10 ⁻¹ | -1 | 4,0x10 ⁻⁴ | -1 | 3,0x10 ⁻² |
| 5 | -1 | 70 | -1 | 5,0x10 ⁻² | 1 | 8,0x10 ⁻⁴ | -1 | 3,0x10 ⁻² |
| 6 | 1 | 170 | -1 | 5,0x10 ⁻² | 1 | 8,0x10 ⁻⁴ | -1 | 3,0x10 ⁻² |
| 7 | -1 | 70 | 1 | 1,5x10 ⁻¹ | 1 | 8,0x10 ⁻⁴ | -1 | 3,0x10 ⁻² |
| 8 | 1 | 170 | 1 | 1,5x10 ⁻¹ | 1 | 8,0x10 ⁻⁴ | -1 | 3,0x10 ⁻² |
| 9 | -1 | 70 | -1 | 5,0x10 ⁻² | -1 | 4,0x10 ⁻⁴ | 1 | 9,0x10 ⁻² |
| 10 | 1 | 170 | -1 | 5,0x10 ⁻² | -1 | 4,0x10 ⁻⁴ | 1 | 9,0x10 ⁻² |
| 11 | -1 | 70 | 1 | 1,5x10 ⁻¹ | -1 | 4,0x10 ⁻⁴ | 1 | 9,0x10 ⁻² |
| 12 | 1 | 170 | 1 | 1,5x10 ⁻¹ | -1 | 4,0x10 ⁻⁴ | 1 | 9,0x10 ⁻² |
| 13 | -1 | 70 | -1 | 5,0x10 ⁻² | 1 | 8,0x10 ⁻⁴ | 1 | 9,0x10 ⁻² |
| 14 | 1 | 170 | -1 | 5,0x10 ⁻² | 1 | 8,0x10 ⁻⁴ | 1 | 9,0x10 ⁻² |
| 15 | -1 | 70 | 1 | 1,5x10 ⁻¹ | 1 | 8,0x10 ⁻⁴ | 1 | 9,0x10 ⁻² |
| 16 | 1 | 170 | 1 | 1,5x10 ⁻¹ | 1 | 8,0x10 ⁻⁴ | 1 | 9,0x10 ⁻² |
| 17 | -2 | 20 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | 0 | 6,0x10 ⁻² |
| 18 | 2 | 220 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | 0 | 6,0x10 ⁻² |
| 19 | 0 | 120 | -2 | 0 | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | 0 | 6,0x10 ⁻² |
| 20 | 0 | 120 | 2 | 2,0x10 ⁻¹ | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | 0 | 6,0x10 ⁻² |
| 21 | 0 | 120 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | -2 | 2,0x10 ⁻⁴ | 0 | 6,0x10 ⁻² |
| 22 | 0 | 120 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | 2 | 1,0x10 ⁻³ | 0 | 6,0x10 ⁻² |
| 23 | 0 | 120 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | -2 | 0 |
| 24 | 0 | 120 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | 2 | 1,2 x10 ⁻¹ |
| 25 | 0 | 120 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | 0 | 6,0x10 ⁻² |
| 26 | 0 | 120 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | 0 | 6,0x10 ⁻² |
| 27 | 0 | 120 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | 0 | 6,0x10 ⁻² |
| 28 | 0 | 120 | 0 | 1,0x10 ⁻¹ | 0 | 6,0x10 ⁻⁴ | 0 | 6,0x10 ⁻² |

vc – valor codificado; vr – valor real

Os ensaios 25, 26, 27 e 28 correspondem aos ensaios realizados no ponto central. O ponto central do delineamento é o ponto que está mais próximo da condição que, em tempo de planeamento experimental, previa ser o ponto de maior eficácia na adsorção do SO₂. A adição de pontos centrais a um DCCR aumenta a informação obtida na região central.

As gamas de valores de cada variável testada foram definidas com base nas existentes num efluente gasoso típico industrial, proveniente de sistemas de combustão.

No presente trabalho optou-se por usar um efluente gasoso sintético, uma vez que só assim era possível implementar o planeamento experimental aqui definido, nomeadamente na garantia da composição do gás.

3.3.2 Montagem experimental

Nos ensaios de dessulfurização o reator (tubo de quartzo) era inserido dentro de um forno tubular termostaticado para a temperatura pretendida em cada ensaio. Esta variável, era controlada por uma unidade de controlo (controlador Fuji Electric, modelo PXR4TCY1-1V000, com regulador do tipo AC Semicondutor Contactor e uma saída de control 5-24 VDC e saída por relé SSR) e alimentada pelo termopar T2 que se encontrava entre o forno e o reator. Este controlador funcionava com a ajuda de uma carga e necessitava de uma operação de *autotuning* de reconhecimento, de modo que o forno estabilize a temperatura no valor desejado em cada ensaio.

A temperatura na zona de reação era monitorizada por dois termopares (T0 e T1) através de sistema de aquisição de dados instalada à entrada e saída do reator (Figura 3.2).

Os caudais das misturas gasosas à entrada do reator foram controlados e a sua composição preparada a partir de uma unidade de controlo de gás (UCG).

Antes de iniciar cada ensaio realizava-se um ensaio em *bypass*, de modo ao analisador de SO₂ (Testo 350 – XL) (Figura 3.6), quantificasse a concentração deste gás à entrada do reator, ou seja no efluente gasoso. Em seguida fazia-se passar a mistura gasosa pelo reator e admitia-se a concentração de SO₂ medida inicialmente, e a mistura era monitorizada à saída do reator pelo mesmo analisador. Este analisador, dispõe de um *datalogger* autónomo que permite guardar a informação registada em intervalos de 20 segundos.

O reator e o forno utilizados neste trabalho experimental foram desenvolvidos no DAO-UA, especificamente para este trabalho. Os equipamentos e unidades referidos anteriormente foram controlados por um sistema de aquisição de dados existentes no mesmo departamento.

De modo a realizar os ensaios em segurança e saúde ocupacional, à saída do reator existia um dispositivo (um Venturi) acionado por ar comprimido, que aspirava, à pressão atmosférica, a mistura gasosa decorrente do ensaio para o exterior do edifício. Os ensaios de dessulfurização foram realizados num reator contínuo de leito fixo (RLFX).

A Figura 3.2 ilustra esquematicamente a unidade laboratorial usada neste trabalho nos ensaios de dessulfurização. Nela pode ver-se o nitrogénio (N_2) foi o gás inerte usado na preparação das misturas gasosas que simulavam o efluente gasoso.

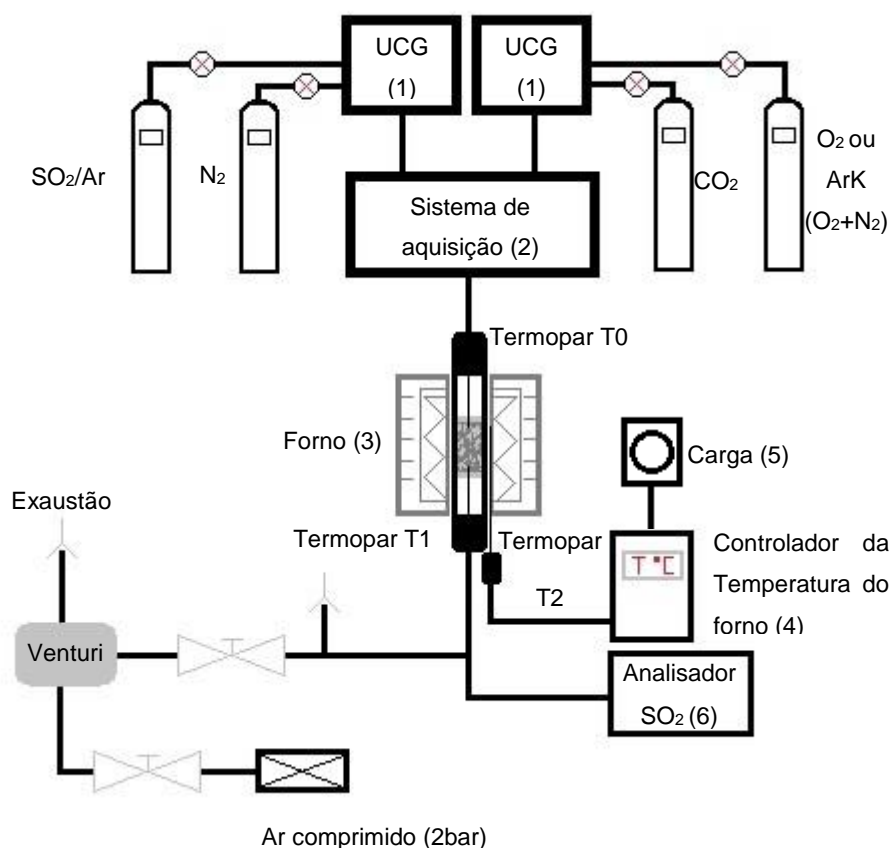


Figura 3.2 – Representação esquemática do circuito de gases da montagem laboratorial usada nos ensaios de dessulfurização.

Nas Figura 3.3 e Figura 3.4 é apresentada as fotografias da montagem laboratorial, podendo visualizar-se o forno, o analisador e o sistema utilizado.



Figura 3.3 – Montagem laboratorial. Unidade de controlo de gás (UCG) (1), Sistema automático de controlo e monitorização dos caudais utilizados (2), Forno (3), Controlador de temperatura (4), Carga que alimenta o controlador de temperatura (5) e Analisador (6).



Figura 3.4 – Pormenor da unidade de controlo de gás (UCG) (1), do sistema automático de controlo e monitorização dos caudais utilizados (2), do forno (3), do controlador de temperatura (4), da carga que alimenta o controlador de temperatura (5) e do analisador (6).

3.3.2.1 *Preparação e montagem do reator laboratorial de leito fixo (RLFX)*

O tubo de quartzo que foi utilizado neste ensaio como reator de leito fixo RLFX tinha 50,0 cm de comprimento, de diâmetro externo e interno tinha cerca de 3cm e 2cm respetivamente. As dimensões do leito fixo (lã de caulino com sorvente) eram de aproximadamente de 10 cm de comprimento e 2cm de diâmetro. Nas extremidades do tubo de quartzo adaptavam-se dispositivos em aço que suportavam os termopares (T0, T1 e T2), sendo este vedados por O-ring de borracha. Estes dispositivos em aço ainda serviam de ligação ao tubos da alimentação e da exaustão.

Na preparação do leito fixo envolvia-se uma massa de adsorvente (leito) (aproximadamente $4,65\text{g} \pm 0,15\text{g}$) em lã caulino, que posteriormente era inserido no tubo de quartzo utilizando-se dois pedaços de lã de caulino em cada uma das extremidades do leito para assegurar a imobilidade do leito durante a realização dos ensaios (Figura 3.5).



Figura 3.5 – Reator de leito fixo.

O facto de se envolver o adsorvente em lã caulino minimizava as perdas de carga e o arrastamento do leito.

Na montagem do reator de leito fixo tinha-se o particular cuidado de assegurar que os termopares (T0 e T1) ficavam em contacto com o leito.

3.3.2.2 Monitorização da concentração de SO_2

A monitorização da concentração do SO_2 tanto à entrada (em *bypass*) como à saída do reator, utilizou-se um analisador como já descrito anteriormente, que adquiria dados de 20 em 20 segundos, usando como técnica de medida um célula eletroquímica. Este operava à pressão atmosférica e aspirava por uma bomba diafragma um caudal de gás superior a 1L/min. Este equipamento permitiu também a monitorização da concentração do CO_2 .

No final da realização de cada ensaio transferia-se os dados adquiridos do analisador para o computador através de um programa apropriado.



Figura 3.6 – Analisador de SO₂.

3.3.2.3 Calibração dos caudalímetros

Na monitorização da preparação das misturas foram utilizados 4 caudalímetros mássicos de gás. Na monitorização do SO₂ e do CO₂ foi utilizado um caudalímetro OMRON_D6F-01A1-110 (0-1Lpm), no gás de arraste (N₂), no O₂ e no ar reconstituído K, doravante designado por Ar K, um caudalímetro OMRON_D6F-02A1-110 (0-2Lpm).

Para a calibração de todos os caudalímetros recorreu-se a um contador de gás húmido (CGH) de 0,5 L/rotação.

A razão de utilizar o contador na calibração dos caudalímetros prendeu-se com o facto de se pretender calcular o caudal mássico (G_m) a partir do caudal volumétrico (G_v), que por sua vez é determinado pelo volume de gás húmido ao longo do tempo que é medido a partir do CGH.

O caudal mássico é determinado a partir da equação dos gases perfeitos utilizando-se a seguinte equação:

$$G_m = G_v \frac{PM_G}{RT} \quad (3.2)$$

Onde:

G_m – Caudal mássico de uma mistura gasosa [kg/min]

G_v – Caudal volumétrico de uma mistura gasosa [L/min]

P – Pressão absoluta [Pa]

M_G – Massa molar de uma mistura gasosa [kg/kmol]

R – Constante dos gases perfeitos (=8314J/(kmol.K)) [J/(kmol.K)]

T – Temperatura absoluta [K]

O modelo utilizado pelo programa para realizar a curva de calibração dos caudalímetros foi obtido utilizando um processo de regressão dado por:

$$G_m = a_0 + a_1V + a_2V^2 \quad (3.3)$$

Onde:

a_0 – Coeficiente de ordem zero de regressão linear polinomial [g gás/min]

a_1 – Coeficiente de ordem um de regressão linear polinomial [g gás/(min.Volt)]

a_2 – Coeficiente de ordem dois de regressão linear polinomial [g gás/(min.Volt)²]

V – Resposta de um sensor (força eletromotriz) [Volts]

3.3.2.4 Preparação das misturas gasosas

Para a preparação das misturas gasosas pré-definidas foi necessário, inicialmente, determinar o caudal mássico de cada gás a utilizar em cada ensaio. Para tal utilizou-se um programa de cálculo de misturas gasosas (DILAR) existente no DAO-UA. Nele eram inseridos os dados referentes à concentração desejada de cada gás constituinte da mistura gasosa, o número de misturas a usar na preparação, número de gases em cada mistura, a natureza e fração molar de cada componente gasoso de cada mistura. Na realização experimental foram feitas misturas de 3 ou 4 gases, sendo que alguns destes já se encontravam numa mistura. O SO₂ encontrava-se misturado em Ar numa proporção de 400ppm e 1600ppm, respetivamente. A mistura de ar reconstituído (Ar K) era constituída por 21% de O₂ e 79% de N₂. Esta mistura era utilizada em vez do O₂ puro quando a concentração deste gás era muito baixa, porque não correspondia a um caudal mássico estável devido a ser um caudal muito pequeno, tendo que se adicionar um gás de diluição ao O₂.

Na Tabela B 1-Anexo B estão apresentadas as condições consideradas para cada um dos 28 ensaios experimentais.

Para preparação das misturas gasosas, e na monitorização destas em cada ensaio, era utilizado um programa computacional (ANDCAL), que manualmente, registava os caudais mássicos dos constituintes gasosos da mistura.

3.3.3 Procedimento experimental

O primeiro passo do processo experimental preparar o leito a utilizar no ensaio de dessulfurização. Inicialmente pesava-se o adsorvente e, com ajuda de uma caixa de petri, este era envolvido em lã caulina. De seguida este leito era transferido para o interior do tubo de quartzo, pesando este por último. Tanto na extremidade superior do reator, como na inferior colocava-se um tampão de lã de caulino de forma o enchimento ficar ajustado, mas não muito pressionado.

De seguida, o reator era inserido no forno na posição vertical e nas extremidades do tubo de quartzo eram encaixados o Termopar T0 (na extremidade superior), o Termopar T1 (na extremidade inferior) e o Termopar 2 (entre o forno e o reator).

Enquanto se aguardava que o forno atingisse a temperatura desejada para o ensaio, alimentava-se o reator com um pequeno caudal de N_2 para efeitos de purga. Quando o forno estava perto de atingir a temperatura pretendida, procedia-se à preparação das misturas gasosas por ajuste dos caudais previamente já definidos.

Uma vez atingida a temperatura imposta pelo controlador, realizava-se um ensaio de *bypass* para medir a concentração de entrada de SO_2 . Esta etapa era dada por terminada quando a concentração de SO_2 registada no analisador se mantinha constante. Após o *bypass*, recorrendo ao programa ANDCAL, era acionada uma válvula que permitia a passagem da mistura gasosa para o reator.

Quando o analisador registava uma concentração de SO_2 praticamente idêntica da que fora registada em *bypass*, dava-se o ensaio por encerrado. O tempo de cada ensaio era variável (30 min a 1h15).

Nesta etapa o forno era desligado, as garrafas de gás eram fechadas e o analisador desligado. Enquanto o forno arrefecia efetuava-se um novo leito e transferiam-se os dados do analisador para o computador através de um programa adequado. Estes eram transferidos para o Excel[®] para futuro tratamento. Quando o mostrador do controlador de temperatura do forno atingia os $55^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ era retirado o reator do forno para arrefecimento.

3.3.4 Tratamento de dados

Os dados obtidos pelo analisador de SO₂ eram transferidos no fim de cada ensaio para o computador, através de uma porta série e de um programa apropriado, sendo por fim transferidos para um ficheiro de formato Excel®.

Inicialmente era representada a curva de *breakthrough* para verificar a evolução da concentração de SO₂ [ppm] ao longo do tempo [segundos], à entrada do reator (*bypass*) e durante o ensaio de dessulfurização (reator). Posteriormente calculou-se a massa de SO₂ adsorvida durante o decorrer do ensaio, ou seja a massa de SO₂ retida pelo adsorvente, que é dada por:

$$m_{SO_2,adsorvida} = \int_0^t G_{mM} (Y_0 - Y) dt \quad (3.4)$$

Onde:

G_{mM} - Caudal mássico da mistura gasosa dado pela soma dos caudais mássicos dos caudalímetros da instalação [g mistura/min]

Y_0 - Razão mássica de SO₂ presente na mistura gasosa à entrada do reator [g SO₂/g mistura]

Y - Razão mássica de SO₂ presente na mistura gasosa medida em cada instantes [g SO₂/g mistura]

t - Tempo a que $y = 0,98y_0$ [segundos]

Em que G_{mM} é o caudal mássico da mistura dado pela soma dos caudais mássicos dos caudalímetros para cada um dos gases e é dado por:

$$G_{mM} = G_{m1,SO_2} + G_{m1,Ar} + G_{m2} + G_{m3} + G_{m4} \quad (3.5)$$

ou

$$G_{mM} = G_{m1,SO_2} + G_{m1,Ar} + G_{m2} + G_{m3,O_2} + G_{m3,N_2} + G_{m4} \quad (3.6)$$

Onde:

G_{m1,SO_2} - Caudal mássico de SO₂ na mistura gasosa [g mistura_{SO2}/min]

$G_{m1,Ar}$ - Caudal mássico de Ar na mistura gasosa [g mistura_{Ar}/min]

G_{m2} - Caudal mássico de CO₂ na mistura gasosa [g mistura_{CO2}/min]

G_{m3} - Caudal mássico de O₂ na mistura gasosa [g mistura_{O2}/min]

$G_{m3,O2}$ - Caudal mássico de O₂ na mistura gasosa quando utilizado Ar K [g mistura_{O2}/min]

$G_{m3,N2}$ - Caudal mássico de N₂ na mistura gasosa quando utilizado Ar K [g mistura_{N2}/min]

G_{m4} - Caudal mássico de N₂ na mistura gasosa [g mistura_{N2}/min]

Estes caudais foram obtidos utilizando as seguintes equações:

$$G_{m1,SO2/Ar} = \frac{\bar{y}_0 \times G_{m1}}{M_{mistura,SO2/Ar}} \quad (3.7)$$

$$G_{m2,CO2} = \frac{\bar{y}_0 \times G_{m2}}{M_{CO2}} \quad (3.8)$$

$$G_{m3} = \frac{\bar{y}_0 \times G_{m3}}{M_{O2}} \quad (3.9)$$

$$G_{m3,O2} = \frac{\bar{y}_0 \times G_{m3}}{M_{mistura,O2/N2}} \quad (3.10)$$

$$G_{m3,N2} = \frac{\bar{y}_0 \times G_{m3}}{M_{mistura,O2/N2}} \quad (3.11)$$

$$G_{m4} = \frac{\bar{y}_0 \times G_{m4}}{M_{N2}} \quad (3.12)$$

Onde:

G_{m1} - Caudal mássico de SO₂/Ar na mistura gasosa [g mistura_{SO2/Ar}/min]

G_{m2} - Caudal mássico de CO₂ na mistura gasosa [g mistura_{CO2}/min]

G_{m3} - Caudal mássico de O₂ ou Ar K na mistura gasosa [g mistura_{O2,ArK}/min]

G_{m4} - Caudal mássico de N₂ na mistura gasosa [g mistura_{N2}/min]

\bar{y}_0 - Fração molar do gás na mistura à entrada [mol gás/mol mistura]

$M_{mistura,SO_2/Ar}$ - Massa molar da mistura SO₂/Ar [(0,04×M_{SO₂}) + (0,96×M_{Ar}) g/mol]

$M_{mistura,O_2/N_2}$ - Massa molar da mistura Ar K [(0,21×M_{O₂}) + (0,79×M_{N₂}) g/mol]

M_{SO_2} - Massa molar do SO₂ [64 g/mol]

M_{Ar} - Massa molar do Ar [39,95 g/mol]

M_{CO_2} - Massa molar do CO₂ [44,01 g/mol]

M_{O_2} - Massa molar do O₂ [32 g/mol]

Estes últimos caudais apresentados foram adquiridos a partir do sistema de aquisição contínuo, sendo registados manualmente ao longo de cada ensaio.

Tendo em conta as condições do ensaio, em termos práticos, a Equação 3.4 pode aproximar-se por:

$$m_{SO_2,adsorvida} = G_{mM} \sum (y_0 - \frac{Y_i + Y_{i-1}}{2})(t_i - t_{i-1}) \quad (3.13)$$

Sendo que a mistura à entrada é dada por:

$$y_0 = \frac{\bar{C}_{SO_2,0}}{10^6} \quad (3.14)$$

E a mistura à saída apresenta a razão molar de SO₂ (Y) medida em cada instante,

$$Y = \frac{y}{1-y} \quad (3.15)$$

Onde:

\bar{y}_0 - fração molar do SO₂ na mistura à entrada do reator [mol SO₂/mol]

$C_{SO_2,0}$ - Concentração de SO₂ na mistura gasosa à entrada do reator [ppmv]

y - Fração molar do SO₂ na mistura à entrada [mol SO₂/mol]

Por fim, calculou-se a quantidade de SO₂ adsorvida ($m_{SO_2,adsorvida}$) por massa de adsorvente utilizada em cada ensaio ($m_{adsorvente,dessulfurização}$):

$$\frac{m_{SO_2,adsorvida}}{m_{sorvente,dessulfurização}}$$

O tratamento de dados foi realizado com recurso aos *software* Microsoft Excel® e Statistica®, sendo que este último foi utilizado no tratamento estatístico do modelo DCCR.

4 Resultados

4.1 Introdução

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Os resultados relativos à caracterização química do adsorvente, preparado com cinza volante proveniente da queima de biomassa, encontram-se no subcapítulo 4.2 e os obtidos nos ensaios de dessulfurização no subcapítulo 4.3.

4.2 Caracterização do adsorvente

O adsorvente, preparado de acordo com o procedimento apresentado no subcapítulo 3.1, foi caracterizado quanto ao seu teor em Na, K, Ca e Mg. Os resultados (valores médios e desvios padrão) desta caracterização encontram-se ilustrados Figura 4.1.

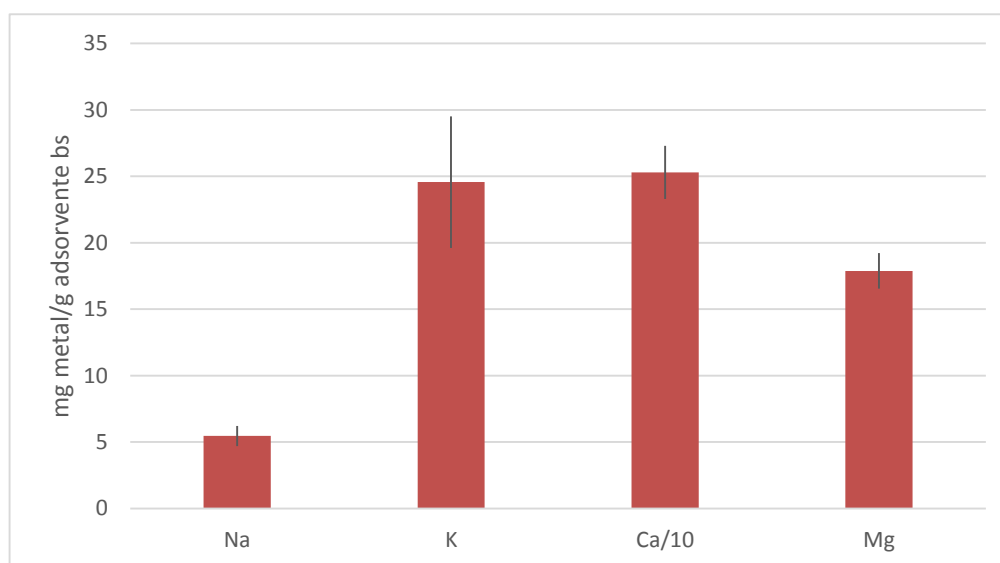


Figura 4.1 - Concentração de Na, K, Ca e Mg no adsorvente utilizado nos ensaios de dessulfurização.

Pela análise da Figura 4.1 verifica-se a seguinte ordem crescente de abundância: $Ca \gg K > Mg > Na$. O facto das concentrações de cálcio serem uma ordem de grandeza superior às dos restantes elementos é compreensível pois, além deste tipo de cinza ter elevadas concentrações deste elemento (e.g. Sá, 2013; Pereira, 2013), foi adicionado $Ca(OH)_2$ na preparação do adsorvente.

O adsorvente foi também caracterizado com um analisador de minerais portátil (Genius 7000 XRF, da Skyray Instrument). Este analisador é indicado para trabalhos de campo e fornece uma análise semi-quantitativa da matriz de amostras sólidas minerais. Note-se que este equipamento quando foi usado neste trabalho não estava calibrado para o Na, Mg e Si, pelo que estes metais não foram quantificados. Os resultados desta análise podem ser visualizados na Figura 4.2, na qual também se encontram as concentrações de K e Ca que constam na Figura 4.1.

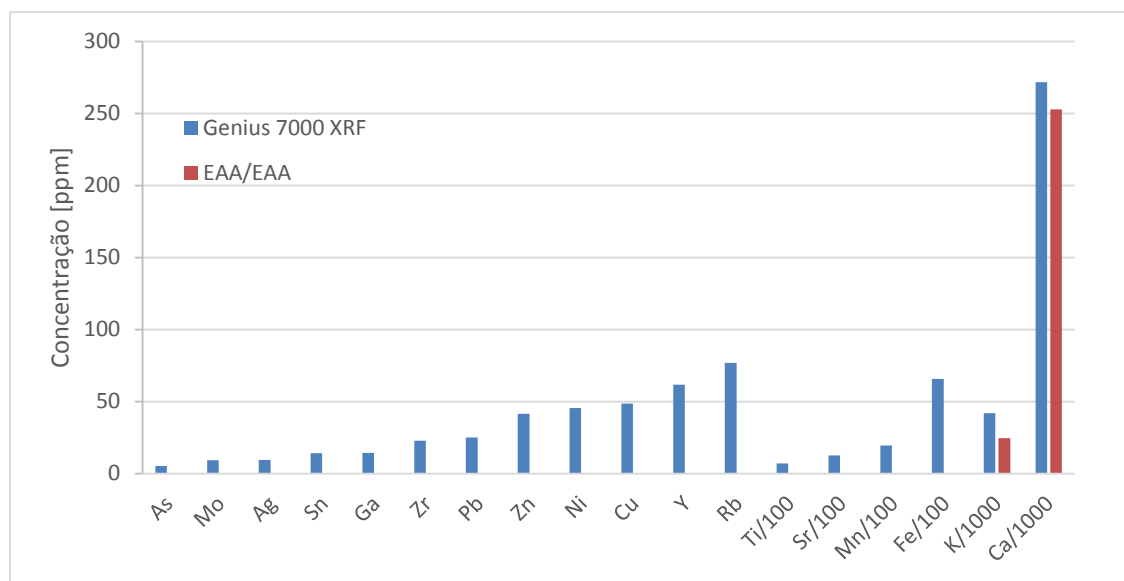


Figura 4.2 – Concentração dos elementos detetados pelo analisador mineral portátil Genius 7000 XRF no adsorvente utilizado nos ensaios de dessulfurização. Para o K e Ca encontram-se também representadas as concentrações determinadas por EEA e EAA, respetivamente.

Na Figura 4.2 os elementos detetados pelo analisador de minerais encontram-se representados por ordem crescente de abundância. O Ca e K são os elementos em maiores concentrações e, embora dentro da mesma ordem de grandeza, são superiores quando determinadas pelo Genius 7000 XRF, comparativamente às técnicas de EEA e EAA. O terceiro elemento mais abundante é o ferro, seguido do manganésio, estrôncio e titânio. Os elementos minoritários são o arsénio, molibdénio, prata, gálio, etc.

Como foi referido anteriormente, o equipamento em questão fornece uma análise semi-quantitativa e poderá ser uma mais-valia em trabalhos de campo. Para caracterizações mais rigorosas deve recorrer-se a outras técnicas laboratoriais.

Qualquer um dos métodos usados na caracterização elementar do adsorvente não permite identificar as formas em que os metais, por exemplo, se encontram na matriz sólida. Porém, no estudo levado a cabo por Gonçalves (2014) foi feita uma

caracterização por Difração de Raios-X (DRX) de vários adsorventes, incluindo um análogo (designado de “C 90/10”) ao preparado neste trabalho. Os resultados da caracterização do adsorvente “C 90/10” encontram-se na Tabela 4.1, onde se observa que o cálcio está maioritariamente na forma de calcite, seguindo-se as formas de vaterite e portlandite (Ca(OH)_2). Quanto ao magnésio é identificado na forma de sjoegrenite. Note-se que qualquer um dos metais alcalino e alcalino-terrosos em discussão caso se encontre na forma amorfa não é detetado por DRX.

Tabela 4.1- Abundância relativa das várias espécies de minerais, identificadas por Difração de Raios-X, num adsorvente idêntico ao preparado neste trabalho (adaptado de Gonçalves, 2014).

| Espécie | C90/10 |
|--|--------|
| Calcite, syn - CaCO_3 | M |
| Vaterite - CaCO_3 | m |
| Quartz, syn - SiO_2 | M |
| Stishovite - SiO_2 | --- |
| Portlandite, syn - Ca(OH)_2 | m |
| Katoite, Si-rich - $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ | p |
| Lime, syn - CaO | --- |
| Anhydrite, syn - CaSO_4 | --- |
| Gypsum - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | --- |
| Albite, ordered - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ | --- |
| Kaolinite 1A - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | --- |
| Illite-2M1 [NR] - $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ | --- |
| Microcline, intermediate - KAlSi_3O_8 | p |
| Sjoegrenite - $(\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{4,5})_{0.25}$ | p |
| Halite, syn - NaCl | --- |
| Sylvite, syn - KCl | --- |
| Koninckite - $\text{Fe}^{+3}\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | --- |
| Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ | --- |
| Pyroaurite - $(\text{Fe}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{4,5})_{0.375}$ | --- |

Legenda: M – muito; m – médio; p – pouco

4.3 Ensaios de dessulfurização

Neste subcapítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios denominados de “dessulfurização”, realizados com vista a avaliar a influência da composição do gás em termos das concentrações de CO₂, O₂ e SO₂ e também da temperatura na quantidade de SO₂ retida pelo adsorvente preparado à base de cinza volante.

Os ensaios de dessulfurização decorreram num reator de leito fixo, de acordo com o descrito no subcapítulo 3.3. A anteceder estes os ensaios foram efetuados uns em branco, com o objetivo de avaliar o comportamento do material (lã de caulino) usado na preparação do leito, no que concerne à adsorção do SO₂. Os resultados destes testes encontram-se no subcapítulo 4.3.1.

No Anexo C encontram-se as condições de operação utilizadas em cada um dos ensaios.

4.3.1 Ensaios em branco

Foram realizados 5 ensaios em branco as diferentes temperaturas, iguais às definidas no planeamento experimental dos ensaios de dessulfurização propriamente ditos, com intuito de verificar se a lã de caulino teria alguma influência na adsorção do SO₂. As condições destes ensaios encontram-se resumidas na Tabela 4.2.

A concentração de SO₂ pré-definida para o gás de entrada foi de 1000 ppm ($y_{\text{SO}_2, \text{entrada}} = 1,00\text{E}-03$ mol SO₂/mol gás). Porém, nem sempre foi possível garantir esta concentração, tendo-se conseguido valores muito próximos, como pode ser visto na Tabela 4.2. O caudal volumétrico foi cerca de 2,23 L/min.

Tabela 4.2 – Condições operatórias dos ensaios em branco num leito de lã de caulino.

| Referência do ensaio | T [°C] | $y_{SO_2,entrada}$ | $y_{SO_2,saída}$ |
|----------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | [mol SO ₂ /mol gás] | [mol SO ₂ /mol gás] |
| B1 | 220 | $1,01 \times 10^{-3}$ | $1,00 \times 10^{-3}$ |
| B2 | 170 | $1,00 \times 10^{-3}$ | $1,00 \times 10^{-3}$ |
| B3 | 120 | $9,96 \times 10^{-4}$ | $9,97 \times 10^{-4}$ |
| B4 | 70 | $9,94 \times 10^{-4}$ | $9,98 \times 10^{-4}$ |
| B5 | 20 | $9,95 \times 10^{-4}$ | $9,94 \times 10^{-4}$ |

Na Figura 4.3 encontram-se as curvas de concentração de SO₂ medida pelo analisador no teste em *bypass* e as de *breakthrough* quando a corrente de gás com SO₂ passava através do reator.

A partir da análise da Tabela 4.2 e da Figura 4.3 pode concluir-se que a lã de caulino não adsorve SO₂. As curvas *breakthrough* (linhas vermelhas) são praticamente em forma de degrau, em t=0. Embora a concentração de SO₂ de entrada não seja exatamente igual à de saída, a diferença entre estes dois valores é mínima (0,01-0,04 %). Esta diferença deve-se ao desajuste motivado pela diferença de perda de carga e que o sistema pneumático não conseguia compensar automaticamente.

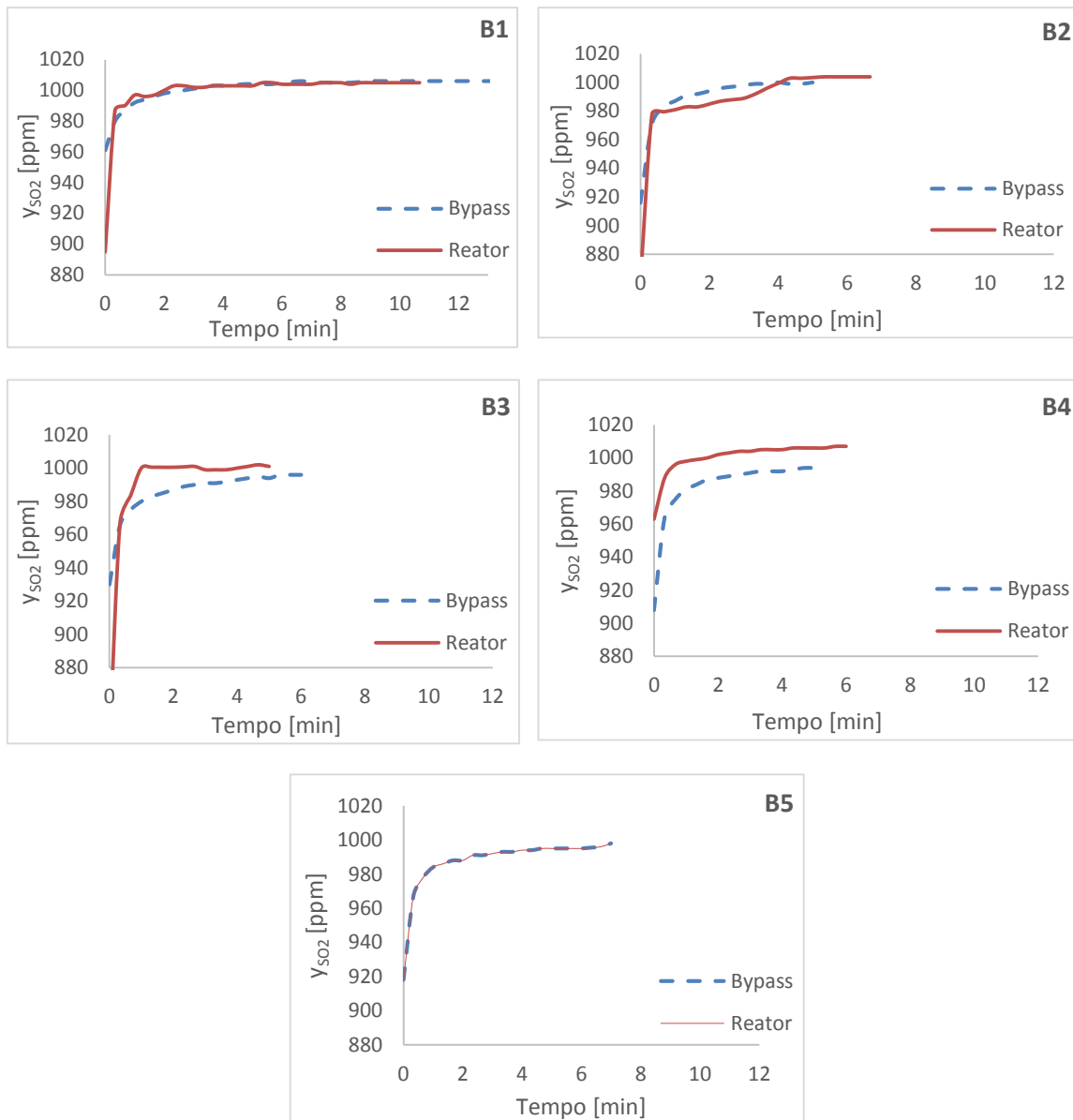


Figura 4.3 – Curvas de *breakthrough* e em *bypass* obtidas nos ensaios em branco a 1000ppm SO₂ e: 220°C (B1), 170°C (B2), 120°C (B3), 70°C (B4) e 20°C (B5).

Nos ensaios B3 e B4 da Figura 4.3 regista-se uma maior concentração de SO₂ à saída do que à entrada do reator, o que se atribui aos já referidos (pequenos) desajustes dos caudalímetros à saída das garrafas de ar.

4.3.2 Avaliação do efeito da temperatura e das concentrações de SO₂, CO₂ e O₂ na adsorção de SO₂

Foi selecionado o modelo de delineamento composto de centro rotacional (DCCR) no planeamento estatístico dos ensaios experimentais. As quatro variáveis (ou fatores) independentes estudadas foram a temperatura (T) e as concentrações de SO₂, de CO₂ e O₂; a variável dependente foi a massa de SO₂ adsorvida por unidade de massa de

adsorvente. O DCCR forneceu um total de 28 ensaios, nas condições previamente apresentadas na Tabela 3.4. Em todos os ensaios tentou-se cumprir estas condições operacionais, porém foram encontrados alguns problemas técnicos na instalação experimental, principalmente com o caudalímetro de CO₂, causando grandes desvios relativos entre a fração mássica pretendida deste gás e a efetivamente “praticada”. Deste modo, as condições operatórias efetivamente implementadas sofreram algumas alterações relativamente ao planeado e encontram-se compiladas na Tabela 4.3. Na mesma tabela encontra-se também a quantidade de SO₂ adsorvido por grama de adsorvente utilizado em cada ensaio.

Tabela 4.3 – Valores codificados e reais das variáveis estudadas no DCCR e a resposta para a quantidade de SO₂ adsorvido por grama de adsorvente utilizado.

| Ensaio | Temperatura (ou x ₁) | | y _{CO2} (ou x ₂) | | y _{SO2} (ou x ₃) | | y _{O2} (ou x ₄) | | g SO ₂ /g adsorvente |
|--------|----------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|---------------------------------|
| | | | | | | | | | |
| 1 | 67 | -1,06 | 4,96x10 ⁻² | -1,01 | 3,83x10 ⁻⁴ | -1,09 | 1,30x10 ⁻¹ | 2,32 | 6,25x10 ⁻³ |
| 2 | 138 | 0,37 | 1,26x10 ⁻² | -1,75 | 3,71x10 ⁻⁴ | -1,14 | 3,02x10 ⁻² | -0,99 | 5,91x10 ⁻³ |
| 3 | 67 | -1,07 | 1,47x10 ⁻¹ | 0,94 | 3,71x10 ⁻⁴ | -1,15 | 2,46x10 ⁻² | -1,18 | 6,20x10 ⁻³ |
| 4 | 139 | 0,39 | 1,05x10 ⁻¹ | 0,10 | 3,26x10 ⁻⁴ | -1,37 | 3,09x10 ⁻² | -0,97 | 5,25x10 ⁻³ |
| 5 | 65 | -1,10 | 6,02x10 ⁻² | -0,80 | 7,14x10 ⁻⁴ | 0,57 | 2,94x10 ⁻² | -1,02 | 8,11x10 ⁻³ |
| 6 | 129 | 0,19 | 2,32x10 ⁻² | -1,54 | 7,89x10 ⁻⁴ | 0,94 | 1,35x10 ⁻¹ | 2,50 | 8,05x10 ⁻³ |
| 7 | 69 | -1,03 | 1,27x10 ⁻¹ | 0,54 | 7,62x10 ⁻⁴ | 0,81 | 1,33x10 ⁻¹ | 2,43 | 7,80x10 ⁻³ |
| 8 | 137 | 0,35 | 1,12x10 ⁻¹ | 0,24 | 7,37x10 ⁻⁴ | 0,69 | 1,34x10 ⁻¹ | 2,47 | 6,07x10 ⁻³ |
| 9 | 66 | -1,08 | 1,89x10 ⁻² | -1,62 | 3,55x10 ⁻⁴ | -1,22 | 9,25x10 ⁻² | 1,08 | 7,45x10 ⁻³ |
| 10 | 129 | 0,19 | 3,88x10 ⁻² | -1,22 | 3,71x10 ⁻⁴ | -1,14 | 8,95x10 ⁻² | 0,98 | 5,75x10 ⁻³ |
| 11 | 66 | -1,08 | 1,23x10 ⁻¹ | 0,47 | 3,58x10 ⁻⁴ | -1,21 | 2,02x10 ⁻² | -1,33 | 6,23x10 ⁻³ |
| 12 | 140 | 0,40 | 1,10x10 ⁻¹ | 0,20 | 3,38x10 ⁻⁴ | -1,31 | 8,71x10 ⁻² | 0,90 | 5,06x10 ⁻³ |
| 13 | 65 | -1,10 | 7,62x10 ⁻³ | -1,85 | 7,40x10 ⁻⁴ | 0,70 | 9,34x10 ⁻² | 1,11 | 8,71x10 ⁻³ |
| 14 | 127 | 0,15 | 5,27x10 ⁻² | -0,95 | 7,40x10 ⁻⁴ | 0,70 | 9,20x10 ⁻² | 1,07 | 6,32x10 ⁻³ |
| 15 | 61 | -1,18 | 9,37x10 ⁻² | -0,13 | 7,74x10 ⁻⁴ | 0,87 | 9,22x10 ⁻² | 1,07 | 7,57x10 ⁻³ |
| 16 | 151 | 0,63 | 9,02x10 ⁻² | -0,20 | 6,24x10 ⁻⁴ | 0,12 | 9,73x10 ⁻² | 1,24 | 7,01x10 ⁻³ |
| 17 | 23 | -1,94 | 1,01x10 ⁻¹ | 0,02 | 6,27x10 ⁻⁴ | 0,14 | 6,03x10 ⁻² | 0,01 | 7,41x10 ⁻³ |
| 18 | 189 | 1,39 | 4,78x10 ⁻² | -1,04 | 5,93x10 ⁻⁴ | -0,04 | 6,34x10 ⁻² | 0,11 | 5,45x10 ⁻³ |
| 19 | 116 | -0,08 | 0 | -2,00 | 5,45x10 ⁻⁴ | -0,27 | 5,73x10 ⁻² | -0,09 | 6,29x10 ⁻³ |
| 20 | 106 | -0,27 | 1,60x10 ⁻¹ | 1,20 | 5,15x10 ⁻⁴ | -0,43 | 1,40x10 ⁻² | -1,53 | 6,24x10 ⁻³ |
| 21 | 104 | -0,33 | 6,40x10 ⁻² | -0,72 | 2,09x10 ⁻⁴ | -1,96 | 6,49x10 ⁻² | 0,16 | 5,37x10 ⁻³ |
| 22 | 96 | -0,48 | 4,96x10 ⁻² | -1,01 | 9,73x10 ⁻⁴ | 1,87 | 1,42x10 ⁻² | -1,53 | 7,96x10 ⁻³ |
| 23 | 98 | -0,44 | 5,85x10 ⁻² | -0,83 | 5,67x10 ⁻⁴ | -0,16 | 0 | -2,00 | 6,68x10 ⁻³ |
| 24 | 117 | -0,07 | 6,14x10 ⁻² | -0,77 | 5,83x10 ⁻⁴ | -0,09 | 1,17x10 ⁻¹ | 1,89 | 4,60x10 ⁻³ |
| 25 | 104 | -0,32 | 6,22x10 ⁻² | -0,76 | 5,47x10 ⁻⁴ | -0,27 | 6,33x10 ⁻² | 0,11 | 6,87x10 ⁻³ |
| 26 | 108 | -0,24 | 6,31x10 ⁻² | -0,74 | 5,74x10 ⁻⁴ | -0,13 | 5,88x10 ⁻² | -0,04 | 7,58x10 ⁻³ |
| 27 | 111 | -0,19 | 6,91x10 ⁻² | -0,62 | 5,60x10 ⁻⁴ | -0,20 | 6,43x10 ⁻² | 0,14 | 6,84x10 ⁻³ |
| 28 | 98 | -0,44 | 5,51x10 ⁻² | -0,90 | 5,35x10 ⁻⁴ | -0,33 | 6,24x10 ⁻² | 0,08 | 7,86x10 ⁻³ |

Na Tabela 4.4 e na Figura 4.4 apresenta-se uma estimativa dos efeitos para as variáveis de influência estudadas, para um nível de confiança de 95%, i.e., $\alpha = 0,05$. Os valores utilizados para esta análise foram os valores reais. Segundo Lindenau *et al.* (2012), o tamanho do efeito pode ser útil na comparação de efeitos num único estudo, entre variáveis que foram medidas em escalas diferentes.

Tabela 4.4 – Estimativa dos efeitos para as variáveis de influência estudadas.

| | Efeito | Erro-padrão | t(13) | Valor- p | Estimativa por intervalo (95%) | | Coeficientes | Erro-padrão | Estimativa por intervalo (95%) | |
|--|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------|
| | | | | | Linferior | Lsuperior | | | Linferior | Lsuperior |
| Média | 6,86x10 ⁻³ | 3,70x10 ⁻⁴ | 1,85x10 ¹ | 9,98x10 ⁻¹¹ | 6,06x10 ⁻³ | 7,66x10 ⁻³ | 6,86x10 ⁻³ | 3,70x10 ⁻⁴ | 6,06x10 ⁻³ | 7,66x10 ⁻³ |
| T | -2,23x10 ⁻³ | 8,12x10 ⁻⁴ | -2,74 | 1,67x10 ⁻² | -3,98x10 ⁻³ | -4,74x10 ⁻⁴ | -1,11x10 ⁻³ | 4,06x10 ⁻⁴ | -1,99x10 ⁻³ | -2,37x10 ⁻⁴ |
| T x T | -4,23x10 ⁻⁵ | 1,42x10 ⁻³ | -2,98x10 ⁻² | 9,77x10 ⁻¹ | -3,10x10 ⁻³ | 3,02x10 ⁻³ | -2,11x10 ⁻⁵ | 7,08x10 ⁻⁴ | -1,55x10 ⁻³ | 1,51x10 ⁻³ |
| CO₂ | -8,07x10 ⁻⁴ | 7,75x10 ⁻⁴ | -1,04 | 3,17x10 ⁻¹ | -2,48x10 ⁻³ | 8,67x10 ⁻⁴ | -4,04x10 ⁻⁴ | 3,88x10 ⁻⁴ | -1,24x10 ⁻³ | 4,34x10 ⁻⁴ |
| CO₂ x CO₂ | 7,75x10 ⁻⁵ | 1,24x10 ⁻³ | 6,23x10 ⁻² | 9,51x10 ⁻¹ | -2,61x10 ⁻³ | 2,76x10 ⁻³ | 3,88x10 ⁻⁵ | 6,22x10 ⁻⁴ | -1,30x10 ⁻³ | 1,38x10 ⁻³ |
| SO₂ | 3,26x10 ⁻³ | 1,04x10 ⁻³ | 3,14 | 7,85x10 ⁻³ | 1,01x10 ⁻³ | 5,50x10 ⁻³ | 1,63x10 ⁻³ | 5,19x10 ⁻⁴ | 5,07x10 ⁻⁴ | 2,75x10 ⁻³ |
| SO₂ x SO₂ | 2,86x10 ⁻⁴ | 1,38x10 ⁻³ | 2,08x10 ⁻¹ | 8,38x10 ⁻¹ | -2,69x10 ⁻³ | 3,26x10 ⁻³ | 1,43x10 ⁻⁴ | 6,88x10 ⁻⁴ | -1,34x10 ⁻³ | 1,63x10 ⁻³ |
| O₂ | -6,05x10 ⁻⁴ | 7,03x10 ⁻⁴ | -8,60x10 ⁻¹ | 4,05x10 ⁻¹ | -2,12x10 ⁻³ | 9,14x10 ⁻⁴ | -3,02x10 ⁻⁴ | 3,51x10 ⁻⁴ | -1,06x10 ⁻³ | 4,57x10 ⁻⁴ |
| O₂ x O₂ | -9,88x10 ⁻⁴ | 1,13x10 ⁻³ | -8,77x10 ⁻¹ | 3,96x10 ⁻¹ | -3,42x10 ⁻³ | 1,44x10 ⁻³ | -4,94x10 ⁻⁴ | 5,63x10 ⁻⁴ | -1,71x10 ⁻³ | 7,22x10 ⁻⁴ |
| T x CO₂ | 2,13x10 ⁻³ | 1,89x10 ⁻³ | 1,13 | 2,79x10 ⁻¹ | -1,94x10 ⁻³ | 6,21x10 ⁻³ | 1,07x10 ⁻³ | 9,43x10 ⁻⁴ | -9,71x10 ⁻⁴ | 3,10x10 ⁻³ |
| T x SO₂ | 1,27x10 ⁻³ | 2,51x10 ⁻³ | 5,04x10 ⁻¹ | 6,23x10 ⁻¹ | -4,16x10 ⁻³ | 6,69x10 ⁻³ | 6,33x10 ⁻⁴ | 1,26x10 ⁻³ | -2,08x10 ⁻³ | 3,35x10 ⁻³ |
| T x O₂ | -6,89x10 ⁻⁴ | 1,97x10 ⁻³ | -3,49x10 ⁻¹ | 7,32x10 ⁻¹ | -4,95x10 ⁻³ | 3,57x10 ⁻³ | -3,45x10 ⁻⁴ | 9,86x10 ⁻⁴ | -2,48x10 ⁻³ | 1,79x10 ⁻³ |
| CO₂ x SO₂ | 6,47x10 ⁻⁴ | 2,26x10 ⁻³ | 2,86x10 ⁻¹ | 7,79x10 ⁻¹ | -4,23x10 ⁻³ | 5,52x10 ⁻³ | 3,23x10 ⁻⁴ | 1,13x10 ⁻⁴ | -2,12x10 ⁻³ | 2,76x10 ⁻³ |
| CO₂ x O₂ | -4,18x10 ⁻⁴ | 1,61x10 ⁻³ | -2,59x10 ⁻¹ | 8,00x10 ⁻¹ | -3,90x10 ⁻³ | 3,07x10 ⁻³ | -2,09x10 ⁻⁴ | 8,07x10 ⁻⁴ | -1,95x10 ⁻³ | 1,53x10 ⁻³ |
| SO₂ x O₂ | 1,68x10 ⁻³ | 1,44x10 ⁻³ | 1,16 | 2,65x10 ⁻¹ | -1,44x10 ⁻³ | 4,80x10 ⁻³ | 8,40x10 ⁻⁴ | 7,21x10 ⁻⁴ | -7,19x10 ⁻⁴ | 2,40x10 ⁻³ |

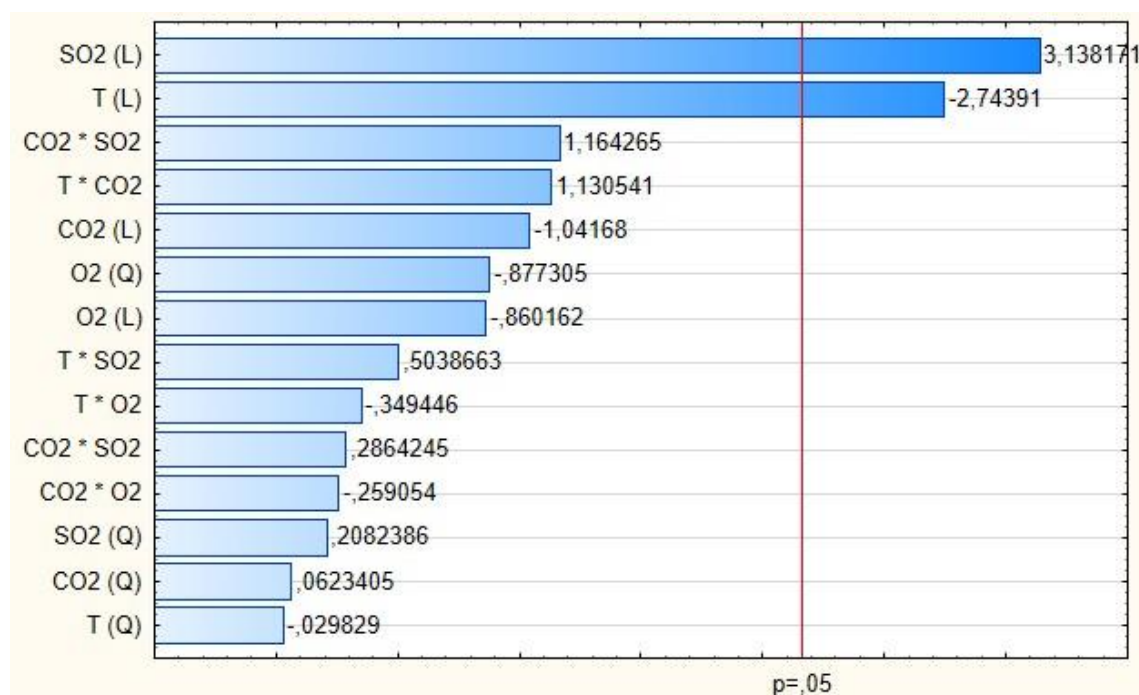


Figura 4.4 – Diagrama de Pareto. Efeitos estimados (valores absolutos).

A partir da análise da Tabela 4.4 ou da Figura 4.4, verifica-se que o valor-*p* das variáveis temperatura e concentração de SO₂ são inferiores a 0,05, tornando assim estes fatores/variáveis com maior significância ou, por outras palavras, pode concluir-se que a temperatura e a concentração de SO₂ são as variáveis que têm um maior efeito sobre a quantidade de SO₂ adsorvida. A temperatura tem um efeito (linear) negativo, o que é expectável num processo de adsorção por ser exotérmico.

Por outro lado, a concentração de SO_2 no gás tem um efeito (linear) positivo; o facto de ser linear pode dever-se ao facto de as concentrações testadas serem baixas. As isotérmicas de adsorção tendem a ser lineares para baixas concentrações do adsorvato. É natural que à medida que se aumenta a pressão parcial do adsorvato aumente a quantidade adsorvida.

Não se registam interações entre qualquer umas das variáveis dependentes estudadas.

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores para os coeficientes de regressão obtidos para todas as variáveis estudadas.

Tabela 4.5 – Coeficientes de regressão para as variáveis de influência estudadas.

| | Coeficientes de regressão | Erro-padrão | t(13) | Valor-p | Estimativa por intervalo (95%) | |
|--|---------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | | | | | Linferior | Lsuperior |
| Interceção | $1,01 \times 10^{-2}$ | $4,59 \times 10^{-3}$ | 2,20 | $4,67 \times 10^{-2}$ | $1,72 \times 10^{-4}$ | $2,00 \times 10^{-2}$ |
| T | $-3,32 \times 10^{-5}$ | $3,64 \times 10^{-5}$ | $-9,13 \times 10^{-1}$ | $3,78 \times 10^{-1}$ | $-1,12 \times 10^{-4}$ | $4,54 \times 10^{-5}$ |
| T x T | $-3,06 \times 10^{-9}$ | $1,03 \times 10^{-7}$ | $-2,98 \times 10^{-2}$ | $9,77 \times 10^{-1}$ | $-2,25 \times 10^{-7}$ | $2,19 \times 10^{-7}$ |
| CO₂ | $-2,67 \times 10^{-2}$ | $2,88 \times 10^{-2}$ | $-9,28 \times 10^{-1}$ | $3,70 \times 10^{-1}$ | $-8,88 \times 10^{-2}$ | $3,54 \times 10^{-2}$ |
| CO₂ x CO₂ | $6,05 \times 10^{-3}$ | $9,71 \times 10^{-2}$ | $6,23 \times 10^{-2}$ | $9,51 \times 10^{-1}$ | $-2,04 \times 10^{-1}$ | $2,16 \times 10^{-1}$ |
| SO₂ | -2,06 | 8,36 | $-2,47 \times 10^{-1}$ | $8,09 \times 10^{-1}$ | $-2,01 \times 10^1$ | $1,60 \times 10^1$ |
| SO₂ x SO₂ | $9,80 \times 10^2$ | $4,71 \times 10^3$ | $2,08 \times 10^{-1}$ | $8,38 \times 10^{-1}$ | $-9,19 \times 10^3$ | $1,12 \times 10^4$ |
| O₂ | $5,37 \times 10^{-4}$ | $2,98 \times 10^{-2}$ | $1,80 \times 10^{-2}$ | $9,86 \times 10^{-1}$ | $-6,39 \times 10^{-2}$ | $6,50 \times 10^{-2}$ |
| O₂ x O₂ | $-1,08 \times 10^{-1}$ | $1,24 \times 10^{-1}$ | $-8,77 \times 10^{-1}$ | $3,96 \times 10^{-1}$ | $-3,75 \times 10^{-1}$ | $1,59 \times 10^{-1}$ |
| T x CO₂ | $1,60 \times 10^{-4}$ | $1,42 \times 10^{-4}$ | 1,13 | $2,79 \times 10^{-1}$ | $-1,46 \times 10^{-4}$ | $4,66 \times 10^{-4}$ |
| T x SO₂ | $1,99 \times 10^{-2}$ | $3,96 \times 10^{-2}$ | $5,04 \times 10^{-1}$ | $6,23 \times 10^{-1}$ | $-6,55 \times 10^{-2}$ | $1,05 \times 10^{-1}$ |
| T x O₂ | $-6,15 \times 10^{-5}$ | $1,76 \times 10^{-4}$ | $-3,49 \times 10^{-1}$ | $7,32 \times 10^{-1}$ | $-4,41 \times 10^{-4}$ | $3,18 \times 10^{-4}$ |
| CO₂ x SO₂ | $1,06 \times 10^1$ | $3,69 \times 10^1$ | $2,86 \times 10^{-1}$ | $7,79 \times 10^{-1}$ | $-6,91 \times 10^1$ | $9,03 \times 10^1$ |
| CO₂ x O₂ | $-3,87 \times 10^{-2}$ | $1,49 \times 10^{-1}$ | $-2,59 \times 10^{-1}$ | $8,00 \times 10^{-1}$ | $-3,61 \times 10^{-1}$ | $2,84 \times 10^{-1}$ |
| SO₂ x O₂ | $3,26 \times 10^1$ | $2,80 \times 10^1$ | 1,16E | $2,65 \times 10^{-1}$ | $-2,79 \times 10^1$ | $9,30 \times 10^1$ |

Dos valores dos coeficientes de regressão que constam na Tabela 4.5 resulta a função polinomial:

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 1,01 \times 10^{-2} - 3,32 \times 10^{-5} T - 2,67 \times 10^{-2} CO_2 - 2,06 SO_2 + 5,37 \times 10^{-4} O_2 - \\
 & 3,06 \times 10^{-9} T^2 + 6,05 \times 10^{-3} CO_2^2 + 9,80 \times 10^2 SO_2^2 - 1,08 \times 10^{-1} O_2^2 + \\
 & 1,60 \times 10^{-4} T \cdot CO_2 + 1,99 \times 10^{-2} T \cdot SO_2 - 6,15 \times 10^{-5} T \cdot O_2 + 10,6 CO_2 \cdot SO_2 - \\
 & 3,87 \times 10^{-2} CO_2 \cdot O_2 + 32,6 SO_2 \cdot O_2
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Onde Y_1 corresponde à varável independente, i.e., a massa de SO_2 (em gramas) por massa de adsorvente (em gramas).

Na Tabela 4.6 é apresentada a análise à variância (ANOVA) das variáveis estudadas. Esta análise visa sobretudo verificar se os fatores (T, y_{SO_2} , y_{CO_2} e y_{O_2}) exercem influência na variável dependente em causa (g SO_2 / g adsorvente).

Tabela 4.6 – ANOVA para a quantidade de SO₂ adsorvida considerando todas as variáveis.

| | <i>Soma dos Quadrados</i> | <i>Graus de liberdade</i> | <i>Média dos Quadrados</i> | <i>F_{calc}</i> | <i>Valor-p</i> |
|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------|
| T | 4,74x10 ⁻⁶ | 1 | 4,74x10 ⁻⁶ | 7,529 | 0,017 |
| TxT | 5,60x10 ⁻¹⁰ | 1 | 5,60x10 ⁻¹⁰ | 0,001 | 0,977 |
| CO ₂ | 6,83x10 ⁻⁷ | 1 | 6,83x10 ⁻⁷ | 1,085 | 0,317 |
| CO ₂ xCO ₂ | 2,45x10 ⁻⁹ | 1 | 2,45x10 ⁻⁹ | 0,004 | 0,951 |
| SO₂ | 6,20x10 ⁻⁶ | 1 | 6,20x10 ⁻⁶ | 9,848 | 0,008 |
| SO ₂ xSO ₂ | 2,73x10 ⁻⁸ | 1 | 2,73x10 ⁻⁸ | 0,043 | 0,838 |
| O ₂ | 4,66x10 ⁻⁷ | 1 | 4,66x10 ⁻⁷ | 0,740 | 0,405 |
| O ₂ xO ₂ | 4,85x10 ⁻⁷ | 1 | 4,85x10 ⁻⁷ | 0,770 | 0,396 |
| TxCO ₂ | 8,05x10 ⁻⁷ | 1 | 8,05x10 ⁻⁷ | 1,278 | 0,279 |
| TxSO ₂ | 1,60x10 ⁻⁷ | 1 | 1,60x10 ⁻⁷ | 0,254 | 0,623 |
| TxO ₂ | 7,69x10 ⁻⁸ | 1 | 7,69x10 ⁻⁸ | 0,122 | 0,732 |
| CO ₂ xSO ₂ | 5,17x10 ⁻⁸ | 1 | 5,17x10 ⁻⁸ | 0,082 | 0,779 |
| CO ₂ xO ₂ | 4,23x10 ⁻⁸ | 1 | 4,23x10 ⁻⁸ | 0,067 | 0,800 |
| SO ₂ xO ₂ | 8,53x10 ⁻⁷ | 1 | 8,53x10 ⁻⁷ | 1,356 | 0,265 |
| Erro | 8,18 x10 ⁻⁶ | 13 | 6,30x10 ⁻⁷ | | |
| Total Soma Quadrados | 3,03 x10 ⁻⁵ | 27 | | | |

$$R^2=0,7302; F_{1;27;0,05}=4,212$$

A partir da análise da Tabela 4.6, e como já tinha sido mencionado anteriormente, as variáveis temperatura e concentração de SO₂ são fatores com maior significância, pois estes apresentam um valor-*p* < 0,05. Para além disso, para ambas as variáveis verificou-se que *F_{calculado}* é superior ao *F_{tabelado}* (7,529 e 9,848 > 4,212), reforçando a conclusão da análise de que as variáveis temperatura e concentração de SO₂ são altamente significativas.

Atendendo a que as variáveis com significância estatística no processo de adsorção em estudo são a temperatura e a concentração de SO₂, o tratamento estatístico apresentado anteriormente será feito utilizando apenas o efeito linear destas duas variáveis. Os resultados encontram-se na Tabela 4.7 e na Tabela 4.8.

Tabela 4.7 - Coeficientes de regressão para as variáveis com maior significância.

| | Coeficientes de regressão | Erro-padrão | t(13) | Valor-p | Estimativa por intervalo (95%) | |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| | | | | | Linferior | Lsuperior |
| Interceção | 6,21x10 ⁻³ | 5,96x10 ⁻⁴ | 1,04x10 ¹ | 1,39 x10 ⁻¹⁰ | 4,98x10 ⁻³ | 7,44x10 ⁻³ |
| T | -1,39x10 ⁻⁵ | 3,70x10 ⁻⁶ | -3,74 | 9,55 x10 ⁻⁴ | -2,15x10 ⁻⁵ | -6,23 x10 ⁻⁶ |
| SO₂ | 3,40 | 7,34x10 ⁻¹ | 4,64 | 9,57x10 ⁻⁵ | 1,89 | 4,91 |

Tabela 4.8 - ANOVA para a quantidade de SO₂ adsorvida considerando as variáveis com maior significância.

| | <i>Soma dos Quadrados</i> | <i>Graus de liberdade</i> | <i>Média dos Quadrados</i> | <i>F_{calc}</i> | <i>Valor-p</i> |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------|
| T | 6,68x10 ⁻⁶ | 1 | 6,68x10 ⁻⁶ | 14,011 | 9,55x10 ⁻⁴ |
| SO₂ | 1,02x10 ⁻⁵ | 1 | 1,02x10 ⁻⁵ | 21,493 | 9,57x10 ⁻⁵ |
| Erro | 1,19x10 ⁻⁵ | 25 | 4,77x10 ⁻⁷ | | |
| Total Soma Quadrados | 3,03x10 ⁻⁵ | 27 | | | |

$$R^2=0,6072; F_{1;27;0,05}=4,212$$

Dos valores dos coeficientes de regressão que constam na Tabela 4.7 resulta a função polinomial:

$$Y_2 = 6,21 \times 10^{-3} - 1,39 \times 10^{-5} T + 3,40 SO_2 \quad (4.2)$$

As Equações 4.1 e 4.2 correspondem a dois modelos empíricos obtidos a partir do planeamento experimental adotado, de modo a prever o comportamento da variável independente (g SO₂/g adsorvente) em função das variáveis independentes estudadas. A Equação 4.1 expressa o modelo (doravante designado por Modelo 1) que representa o ajuste dos resultados obtidos em função das variáveis estudadas e a sua interação ao nível de confiança de 95%, sendo que os coeficientes de regressão que constituem o modelo são os apresentados na Tabela 4.5. Já a Equação 4.2 apenas é composta pelas variáveis significativas, ou seja, valor-p<0,05. Esta equação representa o designado Modelo 2, cujos coeficientes de regressão são apresentados na Tabela 4.7.

O coeficiente de regressão (R²), que determina o ajuste do modelo em relação aos valores observados, para o Modelo 1 (Equação 4.1) e para o Modelo 2 (Equação 4.2) é de 73,02% e de 60,72%, respetivamente; o que explica que ambos os modelos carecem de um melhor ajuste. O valor de R² fornece uma medida da proporção da variação

explicada pelo modelo em relação à variação total das respostas (Rodrigues & Lemma, 2014). Logo, o Modelo 1 e o Modelo 2 explicam apenas cerca de 73% e 61%, respetivamente, da variação total das respostas, indicando que deveriam ser realizados novos ensaios experimentais. Visto que não foi possível estender o período experimental, não foram realizados mais ensaios experimentais conforme seria desejável.

Através dos modelos obtiveram-se os valores relativos à previsão do comportamento da variável independente (g SO₂/g adsorvente) em função das variáveis independentes com maior significância. Estes encontram-se apresentados na Tabela 4.9, com os seus respetivos desvios relativos; os valores experimentais encontram-se igualmente representados na referida tabela.

Tabela 4.9 – Valores resultantes dos Modelos 1 e 2 para cada ensaio e os seus respetivos desvios relativos.

| Ensaio | g SO ₂ /g adsorvente | Y ₁ (Modelo 1) | Desvio Relativo (Modelo 1), % | Y ₂ (Modelo 2) | Desvio Relativo (Modelo 2), % |
|--------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1 | 6,25x10 ⁻³ | 6,22x10 ⁻³ | 0,4 | 6,60x10 ⁻³ | -5,6 |
| 2 | 5,91x10 ⁻³ | 5,83x10 ⁻³ | 1,3 | 5,54x10 ⁻³ | 6,3 |
| 3 | 6,20x10 ⁻³ | 6,08x10 ⁻³ | 1,9 | 6,57x10 ⁻³ | -5,9 |
| 4 | 5,25x10 ⁻³ | 5,56x10 ⁻³ | -5,9 | 5,36x10 ⁻³ | -2,1 |
| 5 | 8,11x10 ⁻³ | 7,79x10 ⁻³ | 3,9 | 7,73x10 ⁻³ | 4,7 |
| 6 | 8,05x10 ⁻³ | 7,19x10 ⁻³ | 10,7 | 7,12x10 ⁻³ | 11,6 |
| 7 | 7,80x10 ⁻³ | 7,21x10 ⁻³ | 7,6 | 7,84x10 ⁻³ | -0,5 |
| 8 | 6,07x10 ⁻³ | 6,56x10 ⁻³ | -8,1 | 6,84x10 ⁻³ | -12,7 |
| 9 | 7,45x10 ⁻³ | 7,26x10 ⁻³ | 2,5 | 6,52x10 ⁻³ | 12,4 |
| 10 | 5,75x10 ⁻³ | 5,41x10 ⁻³ | 5,9 | 5,67x10 ⁻³ | 1,5 |
| 11 | 6,23x10 ⁻³ | 6,34x10 ⁻³ | -1,9 | 6,54x10 ⁻³ | -5,0 |
| 12 | 5,06x10 ⁻³ | 4,80x10 ⁻³ | 5,1 | 5,40x10 ⁻³ | -6,6 |
| 13 | 8,71x10 ⁻³ | 8,78x10 ⁻³ | -0,8 | 7,81x10 ⁻³ | 10,3 |
| 14 | 6,32x10 ⁻³ | 7,24x10 ⁻³ | -14,6 | 6,98x10 ⁻³ | -10,4 |
| 15 | 7,57x10 ⁻³ | 7,99x10 ⁻³ | -5,7 | 7,98x10 ⁻³ | -5,5 |
| 16 | 7,01x10 ⁻³ | 6,15x10 ⁻³ | 12,3 | 6,24x10 ⁻³ | 11,0 |
| 17 | 7,41x10 ⁻³ | 7,66x10 ⁻³ | -3,4 | 8,01x10 ⁻³ | -8,1 |
| 18 | 5,45x10 ⁻³ | 5,51x10 ⁻³ | -1,0 | 5,61x10 ⁻³ | -2,9 |
| 19 | 6,29x10 ⁻³ | 6,91x10 ⁻³ | -9,9 | 6,46x10 ⁻³ | -2,7 |
| 20 | 6,24x10 ⁻³ | 6,34x10 ⁻³ | -1,6 | 6,49x10 ⁻³ | -4,0 |
| 21 | 5,37x10 ⁻³ | 5,63x10 ⁻³ | -5,0 | 5,48x10 ⁻³ | -2,2 |
| 22 | 7,96x10 ⁻³ | 7,95x10 ⁻³ | 0,2 | 8,19x10 ⁻³ | -2,8 |
| 23 | 6,68x10 ⁻³ | 6,79x10 ⁻³ | -1,7 | 6,78x10 ⁻³ | -1,6 |
| 24 | 4,60x10 ⁻³ | 6,26x10 ⁻³ | -35,9 | 6,58x10 ⁻³ | -42,9 |
| 25 | 6,87x10 ⁻³ | 6,84x10 ⁻³ | 0,5 | 6,63x10 ⁻³ | 3,4 |
| 26 | 7,58x10 ⁻³ | 6,88x10 ⁻³ | 9,2 | 6,67x10 ⁻³ | 12,0 |
| 27 | 6,84x10 ⁻³ | 6,74x10 ⁻³ | 1,5 | 6,59x10 ⁻³ | 3,7 |
| 28 | 7,86x10 ⁻³ | 6,94x10 ⁻³ | 11,7 | 6,67x10 ⁻³ | 15,1 |

Devido a alguns erros experimentais que ocorreram durante a realização experimental, optou-se por se considerarem válidos os valores que possuem um desvio relativo inferior a 10% dos valores experimentais. Pela Tabela 4.9 verifica-se que os ensaios realizados no ponto central (25, 26, 27 e 28) apresentam uma resposta diferente entre eles, sendo que os ensaios 26 e 27 são os que apresentam um desvio relativo significativo aos valores pressupostos obtidos pelos modelos. Esta situação pode ser justificada por desajustes que ocorreram nos caudalímetros, não mantendo as condições de operação que eram pretendidas.

Na Figura 4.5 estão representados os desvios relativos para os dois modelos usados e Figura 4.6 a dispersão dos valores do Modelo 2 relativamente aos valores obtidos experimentalmente.

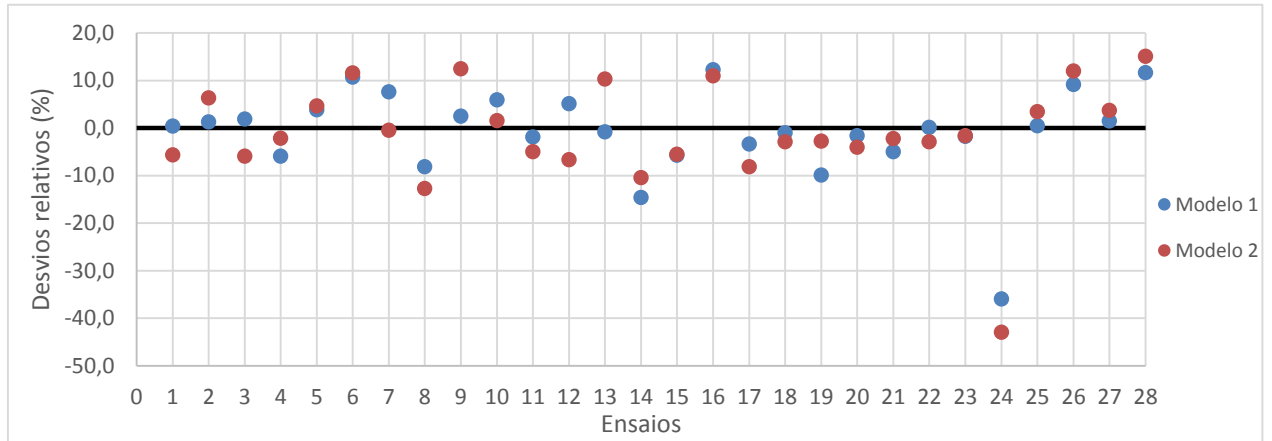


Figura 4.5 – Comparação dos desvios relativos utilizando-se os dois modelos usados para os 28 ensaios.

Apesar do Modelo 1 explicar uma maior percentagem dos resultados experimentais observados, a partir da análise da Tabela 4.8 verifica-se que o Modelo 2 é altamente significativo, pois os $F_{calculado}$ para as variáveis significativas são superiores ao $F_{tabelado}$ (14,01 e 21,49 > 4,212) e o seu valor-p é inferior 0,001. Em oposição, e segundo os dados da Tabela 4.6, correspondente à ANOVA do Modelo 1, os valores de $F_{calculado}$ são inferiores ao $F_{tabelado}$, exceto no caso das variáveis temperatura e concentração de SO₂. Pelo facto de o Modelo 2 ser altamente significativo, doravante será usado apenas este na interpretação/análise dos resultados experimentais.

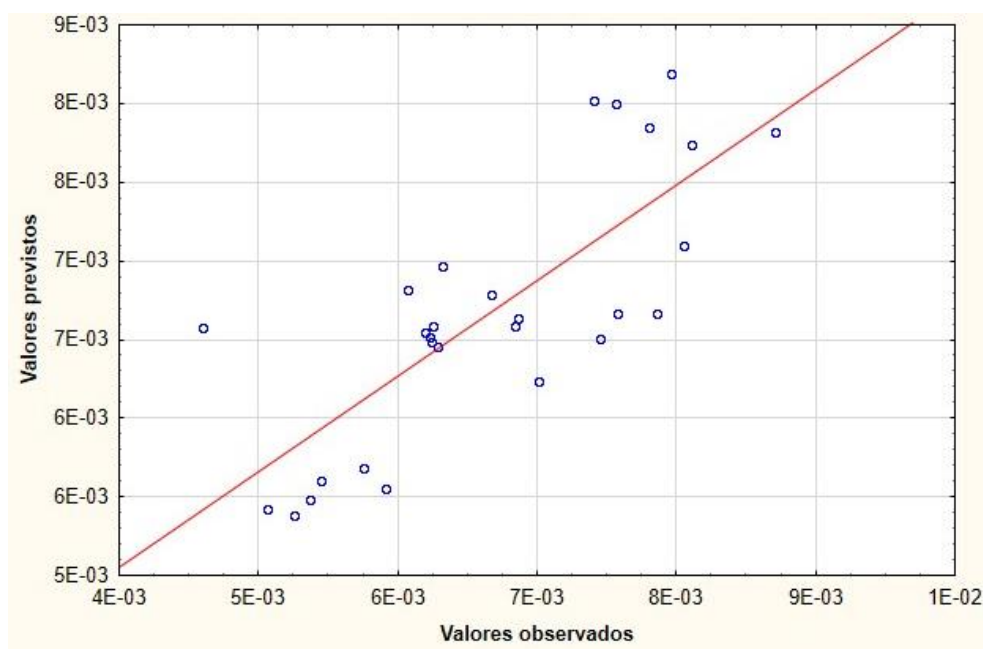


Figura 4.6 – Representação dos valores experimentais observados e o dos previstos pelo Modelo 2.

Na Figura 4.6 a linha diagonal representa os valores previstos pelo Modelo 2 e os círculos azuis os valores observados/experimentais. Os pontos que se encontram abaixo da linha indicam que o valor previsto é superior que o valor observado, já os pontos acima da linha indicam que o valor previsto é inferior que o valor observado.

Os ensaios onde se regista maiores desvios entre o previsto pelo modelo e o observado são: 6, 8, 9, 13, 14, 16, 24, 26 e 28. Nestes ensaios a temperatura praticada foi em média superior a 105°C, ou seja foram no ensaios correspondentes à condição central e ou à superior. O mesmo se verifica com a variável concentração de SO₂, em que se registou um maior desvio relativo na condição central ou na superior. Este padrão não se verifica nas restantes variáveis (que não são significativas), ocorrendo os maiores desvios em diferentes condições (ponto central, axial ou fatorial).

Nos subcapítulos seguintes são avaliados os efeitos das variáveis de influência na quantidade de SO₂ adsorvida pelo adsorvente.

4.3.2.1 Efeito da temperatura na dessulfurização

Comparando a Tabela 3.3 com a Tabela 4.3 verifica-se que nos diversos ensaios realizados nunca se atingiram as temperaturas desejadas, estando estas com um erro relativamente ao pré-definido que varia entre 2,7% e 24%. Esta variável era medida pelos termopares posicionados em contacto com o adsorvente, que estavam ligados ao uma sistema de aquisição (Figura 3.2). No decorrer de cada ensaio a temperatura do leito ia aumentando, nunca se mantendo constante. O controlador de temperatura indicava que a

temperatura imposta tinha sido atingida, mas a partir dos dados obtidos pelo sistema de aquisição verificou-se que a temperatura inicial do leito não era a registada pelo controlador; porém, no decorrer do ensaio tendia para essa, nunca atingido o valor imposto. Por este motivo para cada ensaio utilizou-se a temperatura média que o termopar T1 (saída do reator) registou ao longo de cada ensaio. Os ensaios foram realizados a temperaturas no intervalo de 23°C-190°C, aproximadamente, sendo que o pretendido era de 20°C-220°C. A influência da temperatura na quantidade de SO₂ adsorvida é apresentada na Figura 4.7.

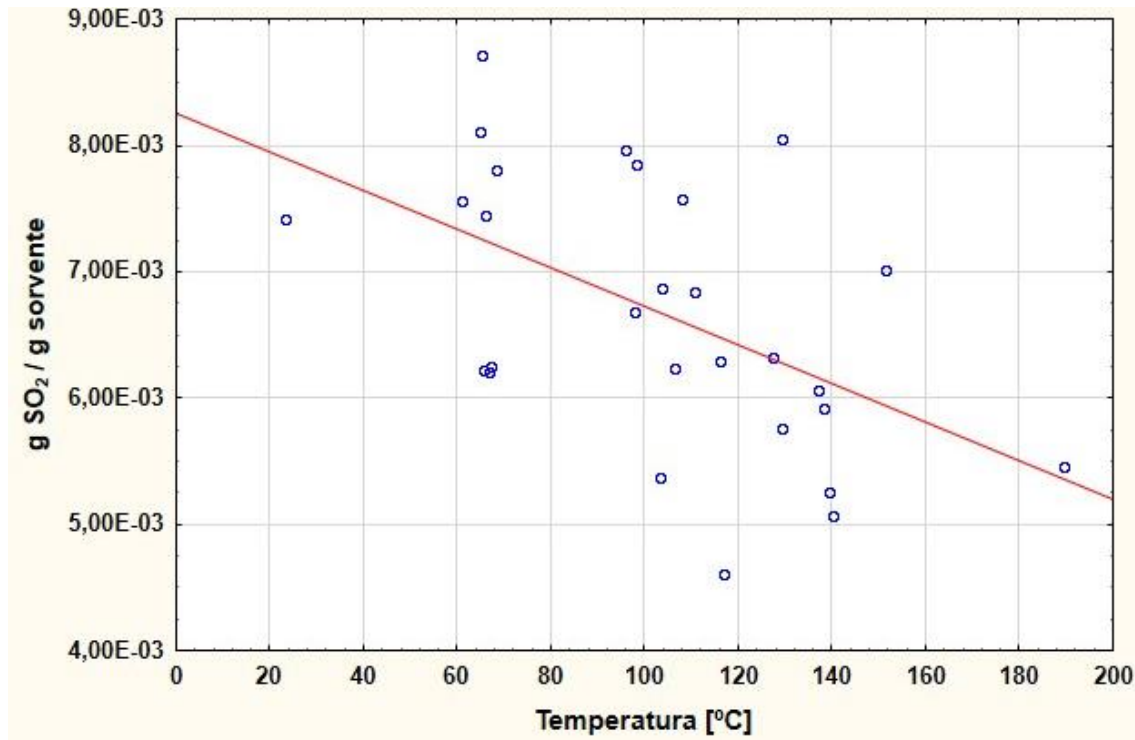


Figura 4.7 – Influência da temperatura na quantidade de SO₂ adsorvida: previsão do Modelo 2 e valores experimentais

Analisando a Figura 4.7 verifica-se que, de um modo geral, as menores temperaturas favorecem a adsorção do SO₂. No trabalho antecedente (Gonçalves 2014) a este, onde foi utilizado, entre outros, um adsorvente similar ao usado no presente trabalho, observou-se que a adsorção do SO₂ era desfavorecida pelo aumento da temperatura, na gama de 25 a 150°C; para valores superiores (da ordem dos 300°C) invertia-se o efeito. Contudo, nesse trabalho houve sérios problemas em assegurar uma temperatura constante no decorrer de cada ensaio, tendo-se registado variações significativas. Mais, não foram realizadas réplicas dos ensaios. Lee, *et al.* (2005), usando como adsorvente cinzas volantes de carvão, observaram um incremento na taxa de dessulfurização quando a temperatura aumentou de 60 para 200°C; porém, acima dos 200 °C não se verificou qualquer aumento na quantidade de SO₂ adsorvida. Os referidos autores

apresentaram como uma possível explicação o facto da água hidratada contida dentro do adsorvente ter sido libertada aquando da sua exposição à corrente de gás quente, e posterior criação de novos poros contribuindo assim para aumentar a área superficial do adsorvente.

Sendo o processo de adsorção exotérmico, é de esperar que a capacidade do adsorvente para captar o SO₂ decresça com o aumento da temperatura, o que se observa na Figura 4.7. Liu *et al.* (2002) defendem que o aumento da temperatura pode, por um lado, aumentar a velocidade da constante da reação química, mas por outro reduzir as quantidades de adsorvidas de vapor de água e de gás de reação. Assim, estes efeitos provocados por um incremento da temperatura podem compensar-se um ao outro e resultar num fraco efeito global da temperatura sobre a remoção de SO₂. Os resultados experimentais obtidos no presente trabalho não permitem corroborar “a teoria” desta autores, tendo-se observado, como já foi anteriormente dito, que a remoção do SO₂ do efluente gasoso é desfavorecida pelo aumento da temperatura. Todavia, a dispersão dos pontos experimentais observada na Figura 4.7 não permite afirmar de forma perentória que um incremento de temperatura resulta sempre numa diminuição da quantidade de SO₂ removida pelo adsorvente testado.

4.3.2.2 Efeito da concentração de SO₂ na dessulfurização

A concentração de SO₂ no efluente sintético foi, regra geral, igual à pré-definida no plano experimental, sendo que apenas alguns ensaios se registou um desvio mais significativo.

A partir da análise das Tabela 4.4 e Tabela 4.56 pode verificar-se que a concentração de SO₂, foi uma das variáveis de influência do plano experimental. Embora, pela análise da Tabela 4.5 não se verifiquem a existência de variáveis de influência, pode concluir-se a partir da análise da Tabela 4.4, que apresenta a estimativa dos efeitos das variáveis, que a temperatura e a concentração de SO₂ foram as variáveis que se apresentaram significativas.

Na Figura 4.8 é representada a influência da concentração de SO₂ no gás de alimentação sobre a quantidade de SO₂ adsorvida pelo adsorvente.

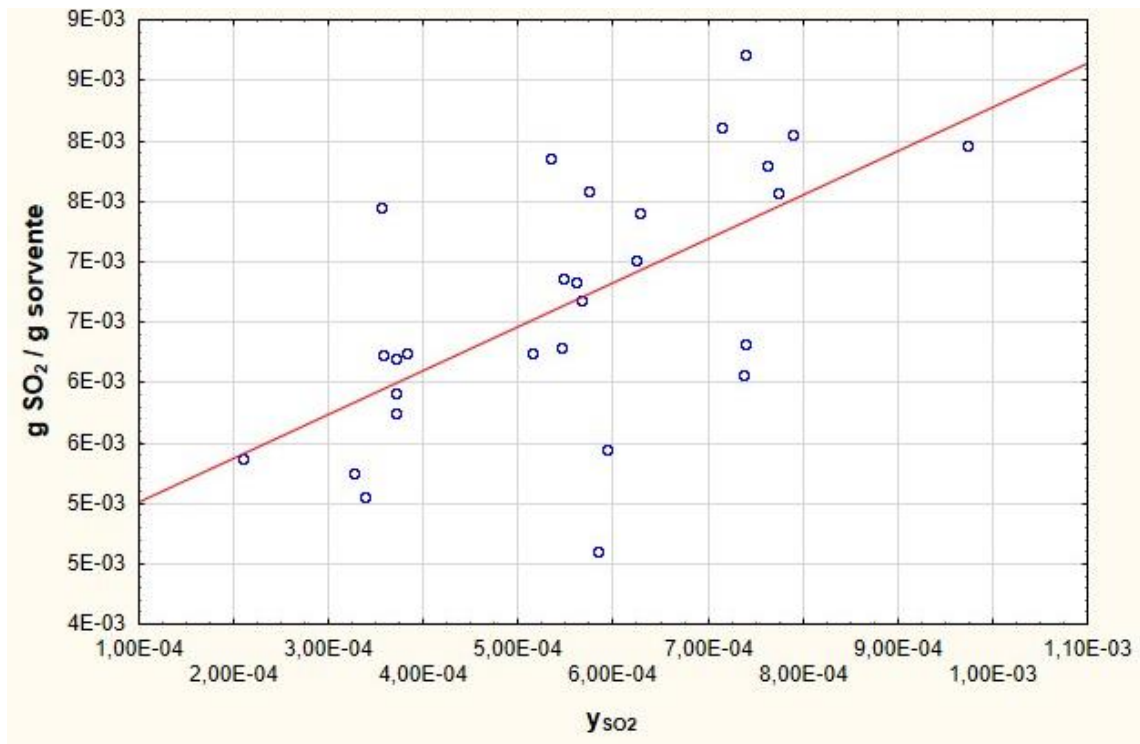
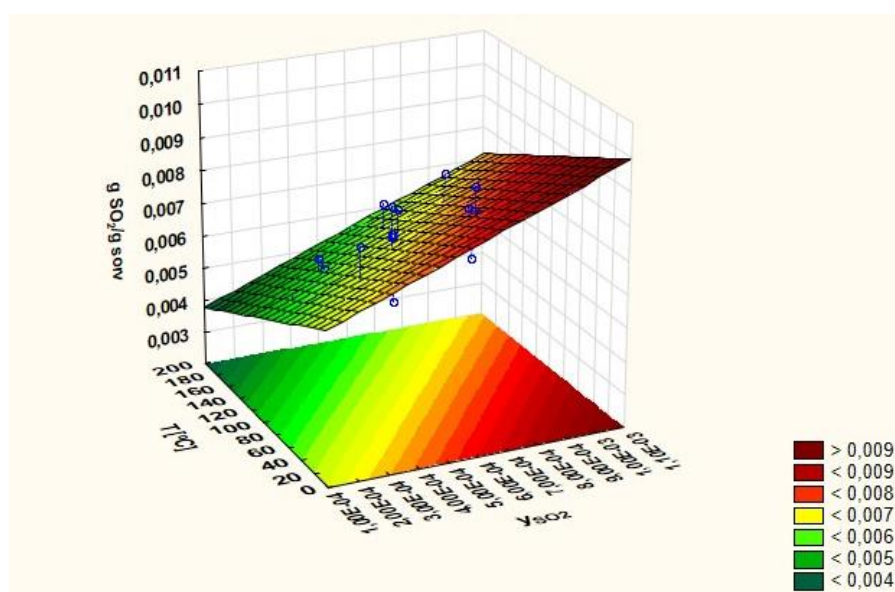


Figura 4.8 - Influência da concentração de SO₂ contida no gás de reação na quantidade de SO₂ adsorvida: previsão do Modelo 2 e valores experimentais

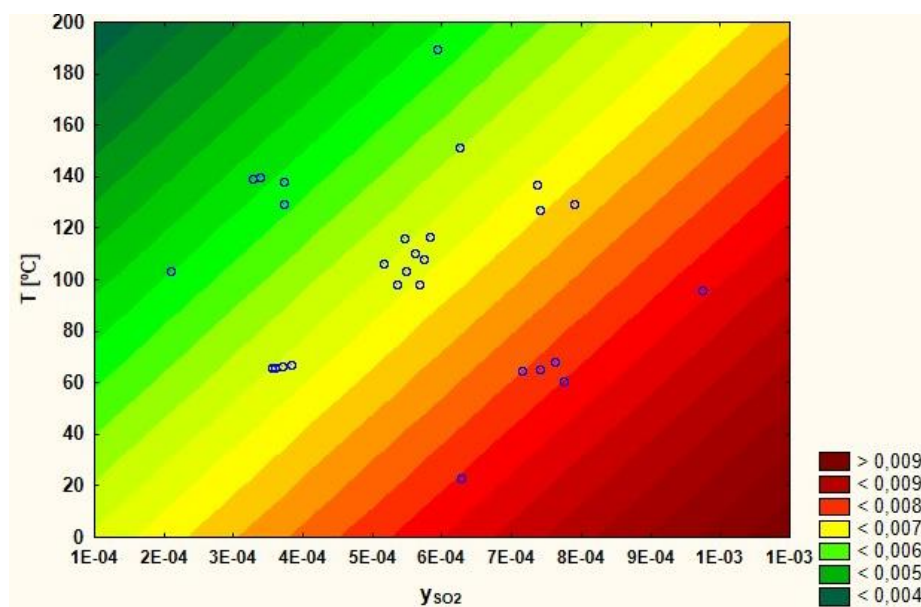
A partir da análise da Figura 4.8 verifica-se que existe um decréscimo na eficiência do adsorvente em captar o SO₂ quando existem concentrações baixas de SO₂ no gás de alimentação ($\pm 200 - 750$ ppm). Sendo que, o adsorvente apresenta melhores resultados quando o gás de alimentação contém uma maior concentração de SO₂. Este efeito da concentração de SO₂ no processo de adsorção é contrário ao observado por Lee *et al.* (2005). Estes autores verificaram que a dessulfurização diminui linearmente quando a concentração de SO₂ foi aumentada de 200 ppm para 2500 ppm, e explicam que a queda da atividade de dessulfurização é uma consequência direta da utilização de uma quantidade fixa de adsorvente em relação a um aumento da concentração de SO₂ no gás de alimentação. Embora a composição do gás de alimentação utilizado pelos autores e neste trabalho contenha praticamente a mesma tipologia de gases, a concentração destes no gás de alimentação e o tipo de adsorvente utilizado é diferente.

4.3.2.3 Efeito da temperatura e da concentração de SO₂ na dessulfurização

De modo a obter a localização de um possível ponto ótimo construiu-se uma superfície de resposta para as duas variáveis independentes significativas, temperatura e concentração de SO₂, o que pode ser visualizado na figura seguinte.



(a)



(b)

Figura 4.9 – Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para a quantidade de SO₂ adsorvida por grama de adsorvente, em função da temperatura e da concentração de SO₂.

Os pontos representados a azul na Figura 4.9 representam valores observados experimentalmente. A partir da análise dessa figura é possível identificar a região onde se consegue uma maior quantidade de SO₂ adsorvida. Assim, verifica-se que se atinge uma

maior eficácia na adsorção do SO₂ por parte do adsorvente, quando a concentração de SO₂ é maior e quando a temperatura utilizada é baixa.

O objetivo era encontrar um possível ponto ótimo, mas visto que o modelo é linear, nas gamas testadas, em relação às duas variáveis mais significativas, apenas é possível encontrar um intervalo para o ponto ótimo para dessulfurização.

4.4 Conclusão

A partir da caracterização do adsorvente foi possível verificar que, dos elementos quantificados, os maioritários presentes são o Ca, K, Mg, Fe e Rb, e os que se encontram a minoria são As, Mo e Ag.

O Ca apresenta uma maior ordem de grandeza em comparação aos outros metais analisados, pois além tipo de cinza usado ter elevadas concentrações deste elemento ainda foi adicionado Ca(OH)₂ na preparação do adsorvente.

Nos ensaios de dessulfurização em branco verificou-se que a lã de caulino utilizada na preparação do leito fixo não tem influência na adsorção de SO₂, porque a partir da análise das curvas *breakthrough* (Figura 4.3) verifica-se que em $t=0$ estas são praticamente em forma de degrau.

Nos ensaios de dessulfurização verificou-se que o adsorvente utilizado tem capacidade para adsorver o SO₂. Para tal, foi realizado um modelo DCCR que permitiu encontrar as variáveis que tiveram maior influência na adsorção de SO₂. Para um nível de significância de 5% concluiu-se que a temperatura e a concentração de SO₂ no gás de alimentação são as variáveis que mais influenciam a quantidade de SO₂ adsorvido.

Desta forma verificou-se que as concentrações de CO₂ e de O₂, dentro das faixas estudadas, 5-20ppm e 3-12ppm respetivamente, não afetaram a resposta obtida.

A análise estatística permitiu usar dois modelos empíricos, que forneceram os valores previstos para a variável independente. O Modelo 1 foi construído a partir dos coeficientes de regressão de todas as variáveis em estudo, enquanto que no Modelo 2 só foram consideradas as variáveis de influência (temperatura e concentração de SO₂). Após a análise dos dois modelos concluiu-se que o Modelo 2 era o que se apresentava altamente significativo. A partir deste foi possível encontrar um intervalo para as condições favoráveis das duas variáveis na dessulfurização. Concluindo-se assim que o adsorvente preparado a partir de cinzas volantes de biomassa apresentou melhor eficiência para temperaturas no intervalo de 20 a 130°C e para concentrações de SO₂ na gama dos 600 a 1000ppm.

5 Considerações finais e sugestões para trabalho futuro

A biomassa como fonte de energia contribui para a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis, mas gera grandes quantidades de cinzas residuais que provocam problemas ambientais. Estas são compostas maioritariamente por Ca, K, Na, Si e P. A utilização das cinzas volantes de biomassa como matéria prima na preparação de adsorventes é bastante cativante a nível ambiental.

Nos ensaios realizados na componente experimental deste trabalho verificou-se que o adsorvente apresentou maior eficiência na captura de SO₂ a temperaturas baixas e a concentrações de SO₂ no gás de alimentação elevadas.

Para trabalho futuro sugere-se um novo estudo das variáveis do delineamento excluindo as variáveis não significativas, i.e. o CO₂ e o O₂, e estudando apenas o efeito da temperatura e da concentração de SO₂. Desta forma, seria possível obter as curvas cinéticas da adsorção de SO₂ e verificar a temperatura e a concentração de SO₂ adequadas para atingir uma melhor eficiência de remoção. Assim, para trabalho futuro propõe-se a avaliação da eficiência deste adsorvente na adsorção do SO₂ utilizando apenas a temperatura e a concentração de SO₂ como variáveis independentes, a partir de um modelo DCCR realizar 11 ensaios, incluindo 4 ensaios nas condições axiais e 3 repetições no ponto central. Os valores propostos a serem testados no DCCR para as variáveis de influência (T e y_{SO2}) são apresentados na Tabela 5.1 e a matriz codificada do planeamento fatorial na Tabela 5.2.

Como já foi referido no subcapítulo 3.3.1 no planeamento experimental, os valores axiais tipo $\pm \kappa$, com $\kappa = (2^\alpha)^{1/4}$; no presente caso $\alpha = 2$ (as variáveis de influência) vem $\pm \kappa = \pm 1,41$.

Tabela 5.1 - Valores escolhidos no DCCR para as variáveis de influência propostas.

| Variáveis | | -1,41 | -1 | 0 | 1 | 1,41 |
|------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Temperatura | X ₁ | 20 | 36 | 75 | 114 | 130 |
| y _{SO2} | X ₂ | 6,00x10 ⁻⁴ | 6,58x10 ⁻⁴ | 8,00x10 ⁻⁴ | 9,42x10 ⁻⁴ | 1,00x10 ⁻³ |

Note-se que o modelo obtido é linear, portanto espera-se que utilizando temperaturas e concentrações elevadas de SO₂ no gás de alimentação, o adsorvente apresente uma melhor eficiência.

Tabela 5.2 - Matriz codificada para o planejamento experimental.

| Ensaio | T [°C] | | Y _{SO2} | |
|--------|--------|-----|------------------|-----------------------|
| | | | | |
| 1 | -1 | 36 | -1 | 6,58x10 ⁻⁴ |
| 2 | -1 | 36 | 1 | 9,42x10 ⁻⁴ |
| 3 | 1 | 114 | -1 | 6,58x10 ⁻⁴ |
| 4 | 1 | 114 | 1 | 9,42x10 ⁻⁴ |
| 5 | -1,41 | 20 | 0 | 8,00x10 ⁻⁴ |
| 6 | 1,41 | 130 | 0 | 8,00x10 ⁻⁴ |
| 7 | 0 | 75 | -1,41 | 6,00x10 ⁻⁴ |
| 8 | 0 | 75 | 1,41 | 1,00x10 ⁻³ |
| 9 | 0 | 75 | 0 | 8,00x10 ⁻⁴ |
| 10 | 0 | 75 | 0 | 8,00x10 ⁻⁴ |
| 11 | 0 | 75 | 0 | 8,00x10 ⁻⁴ |

Para trabalho futuro propõe-se também que seja avaliada a influência do teor de humidade no adsorvente e que sejam estudados possíveis destinos a dar ao adsorvente utilizado nos ensaios de dessulfurização.

Seria também interessante, a implementação desta técnica de DGC, com adsorventes preparados à base de cinzas volantes de biomassa, à escala piloto ou semi-piloto e com efluente gasoso industrial.

Referências Bibliográficas

- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), pp. 327–363.
- Alves, S. (2013). Aplicação de Cinzas de Biomassa na Remoção de CO₂. *Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro*
- Basu, M., Pande, M., P.B.S. Bhadoria, S.C. Mahapatra (2009). Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. *Progress in Natural Science*, 19(10), pp. 1173–1186.
- Cheremisinof, N.P. (2002). *Handbook of Air Pollution Prevention and Control*. Elsevier Science: USA.
- Chisholm, P.N., Rochelle, G.T. (1999). Dry Absorption of HCL and SO₂ with Hydrated Lime from Humidified Flue Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, pp. 4068-4080.
- Córdoba, P. (2015). Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants : Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. *Fuel* 144, pp. 274–286.
- Dahlan, I., Lee, K.T., Kamaruddin, A.H., Mohamed, A.R. (2006). Key factor in rice husk ash/CaO sorbent for high flue gas desulfurization activity. *Environ. Sci Technol.*, 40, pp. 6032-6037.
- Davini, P., (1996). Investigation of the SO₂ adsorption properties of Ca(OH)₂-fly ash systems. *Fuel*, 75(6), pp. 713–716.
- Demirbas, Ayhan (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, pp. 219–230.
- Enersilva, (2011). Biomassa Florestal para Fins Energéticos. *Revista Ingenium* 123, pp. 24–25.
- Fernández, J., Renedo, J., Garea, A., Viguri, J., Irabien, J.A. (1997). Preparation and characterization of fly ash/hydrated lime sorbents for SO₂ removal. *Powder Technology* 94, pp. 133-139
- Garea, A., Fernández, I., Vigur, J.R., Ortiz, M.I., Fernández, J., Renedo, MJ, Irabien, J.A. (1997). Fly-ash/calcium hydroxide mixtures for SO₂ removal : structural properties and maximum yield. *Chemical Engineering Journal*, 66, pp. 171–179.
- Gonçalves, C. (2014). *Remoção de SO₂ por cinzas volantes de biomassa*. Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- Ishizuka, T., Yamamoto, T, Murayama, T, Tamaka, T, Hattori, H. (2001). Effect of Calcium Sulfate Addition on the Activity of the Absorbent for Dry Flue Gas Desulfurization. *Energy&Fuels* 15, pp. 438–443.

- Karatepe, N., Ersoy-Meriçboyu, A., Dermirler, U., Küçükbayrak, S. (1998). Determination of the reactivity of Ca (OH) 2 / fly ash sorbents for SO₂ removal from fuel gases. *Termochimica Acta* 319, pp. 171–176.
- Lee, K.T., Mohamed, A.R., Bhatia, S., Chu, K.H. (2005). Removal of sulfur dioxide by fly ash/CaO/CaSO₄ sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 114(1-3), pp. 171–177.
- Lee, K.T., Bhatia, S., Mohamed, A.R. (2005). Preparation and characterization of sorbents prepared from ash (waste material) for sulfur dioxide (SO₂) removal. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 7(1), pp. 16–23.
- Li, Y., Nishioka, M., Sadakata, M. (1999). High Calcium Utilization and Gypsum Formation for Dry Desulfurization Process. *Energy&Fuels* 13, pp. 1015–1020.
- Lin, R.-B., Shih, S.-M. (2003). Characterization of Ca(OH)₂/fly ash sorbents for flue gas desulfurization. *Powder Technology*, 131, 212–222.
- Lin, R.-B., Shih, S.-M., Liu, C.-F. (2003). Structural Properties and Reactivities of Ca(OH)₂ /Fly Ash Sorbents for Flue Gas Desulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(7), pp. 1350–1356.
- Lindenau, J.D.-R., Guimarães, L.S.P. (2012). Calculando o tamanho de efeito no SPSS. *Revista HCPA*, 32(3), pp. 363–381.
- Liu, C., Shih, S., Lin, R. (2002). Kinetics of reaction of Ca(OH)₂/fly ash sorbents with SO₂ at low temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 , pp. 4112-4117.
- Lu, C.-Y., Rau, J.-Y., Chen, J.-C., Huang, S.-T., Wey, M.-Y. (2013). Removal of NO and fly ash over a carbon supported catalyst: Effects of fly ash concentration and operating time. *Powder Technology*, pp. 239-247.
- Martínez, J.C., Izquierdo, J.F., Cunill, F., Tejero, J., Querol, J. (1991). Reactivation of fly ash and Ca (OH)₂ mixtures for SO₂ removal of flue gas. *nd. Eng. Chem. Res.* 30 , pp. 2143–2147.
- Matos, M., Jorge, F. (2003) - Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos. Universidade de Aveiro.
- Mathieu, Y., Tzanis, L., Soulard, M., Patarin, J., Vierlinng, M., Molière, M. (2013). Adsorption of SO_x by oxide materials: A review. *Fuel Processing Technology*, 114, pp. 81–100.
- Matsushima N., Li, Y., Nishioka M., Sadakata, M. (2004). Novel Dry-Desulfurization Process Using Ca (OH) 2 / Fly Ash Sorbent in a Circulating Fluidized Bed. *Environ. Sci Technol*, 38, pp. 6867-6874
- Nunes, L.J.R., Matias, J.C.O., Catalão, J.P.S. (2015). Biomass combustion systems : A review on the physical and chemical properties of the ashes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, pp. 235–242.
- Pereira, V.G.A.D. (2013). Avaliação do Potencial das Cinzas de Biomassa no Sequestro de Carbono. Universidade de Aveiro

- Renedo, M.J., Fernández, J. (2002). Preparation, characterization and calcium utilization of fly ash / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sorbents for dry desulfurization at low temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, pp. 2412-2417.
- Rodrigues M.I & Iemma, A.F. (2014). Planejamento de experimentos. 3ª edição, Cárita Editora, SP.
- Sanders, J.F., Keener, T.C., Wang, J. (1995). Heated Fly Ash/Hydrated Lime Slurries for SO_2 removal in spray dryer absorbers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp. 302-307.
- Thy, P, Jenkins, B.M., Grundvig, S., Shiraki, R., Leshner, C.E. (2006). High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. *Fuel*, 85, pp. 783–795.
- Tortosa Masiá, A.A.; Buhre, B.J.P., Grupta, R.P., Wall, T.F. (2007). Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Processing Technology*, 88, pp. 1071–1081.
- Tsuchiai, H., Ishizuka, T., Nakamura, H., Ueno, T., Hattori, H. (1996). Study of flue gas desulfurization absorbent prepared from coal fly ash : Effects of the composition of the absorbent on the activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, pp. 2322-2326.
- Wang, X., Li, Y., Zhu, T., Jing, P., Wang, J. (2015). Simulation of the heterogeneous semi-dry flue gas desulfurization in a pilot CFB riser using the two-fluid model. *Chemical Engineering Journal*, 264, pp.479–486.
- Yamamoto, M., Komaki, S., Nakajima, D., Matsushima, N., Liu, D., Nishioka, M., Sadakata, M. (2006). Enhancement of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /fly ash sorbent for the dry-desulfurization process. *Energy & Fuels*, 20(5), pp. 1901–1905.
- Yao, Z.T., Ji, X.S., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q. (2015). A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 141, pp. 105–121.
- Zhou, Y., Zhu, X., Peng, J., Liu, Y., Zhang, D., Zhang, M. (2009). The effect of hydrogen peroxide solution on SO_2 removal in the semidry flue gas desulfurization process. *Journal of hazardous materials*, 170, pp. 436–42.

Anexo A – Procedimentos e métodos experimentais

A1 – Gamas de padrões utilizados e respetivas curvas de calibração na determinação dos elementos químicos presentes nos adsorventes: Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio.

Na determinação dos metais, foi preparada uma solução intermédia, num balão de 100 mL, que era constituída por Na (20ppm), Ca (40ppm), K (40ppm) e Mg (10ppm), os volumes que foram pipetados com auxílio de pipetas volumétricas de cada solução mãe são apresentados na Tabela A1.1 abaixo.

De seguida, para a realização dos padrões, pipetou-se da solução intermédia para um balão de 100mL os volumes indicados na Tabela A1.2. Tanto na solução intermédia como nos padrões, os volumes dos balões de diluição perfizeram-se com solução aquosa de HNO₃ 0,15%.

Tabela A1.1 – Concentrações e volumes a pipetar para a preparação da solução intermédia (mista).

| Solução-mãe | Concentrações [ppm] | Volumes pipetados [100mL] |
|-------------|---------------------|---------------------------|
| Na | 20 | 2 |
| Ca | 40 | 4 |
| K | 40 | 4 |
| Mg | 10 | 1 |

Tabela A1.2 – Concentração e volumes a pipetar para a preparação dos padrões.

| Padrões | P0 | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| V _{pipetar} [mL] | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| V _f [mL] | 100 | | | | | | |
| C _{Na} [ppm] | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1 | 1,2 |
| C _{Ca} [ppm] | 0 | 0,4 | 0,8 | 1,2 | 1,6 | 2 | 2,4 |
| C _K [ppm] | 0 | 0,4 | 0,8 | 1,2 | 1,6 | 2 | 2,4 |
| C _{Mg} [ppm] | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |

Cálculos:

- a) **Determinação da concentração dos metais alcalino-terrosos (Ca e Mg) nas amostras, em mg/L**

$$C = \left(\frac{Abs. - b}{d} \right) \times FD$$

Onde:

C - Concentração do metal na amostra [mg/L]

Abs. - Absorvância

b - valor da ordena na origem da reta de calibração

d - declive da reta de calibração

FD - Fator de diluição, caso se tenha diluído a amostra

- b) **Determinação da concentração dos metais alcalinos (Na e K) nas amostras, em mg/L**

$$C = (a \times Int.^2 + b \times Int. + c) \times FD$$

Onde:

C - Concentração do metal na amostra [mg/L]

Int. - Intensidade média

a, b, c - Coeficientes do polinómio de calibração

FD - Fator de diluição, caso se tenha diluído a amostra

A2 – Curvas de calibração para a análise dos metais nas amostras digeridas

As curvas de calibração obtidas para cada elemento químico, foram utilizadas posteriormente para obter as concentrações dos metais presentes no adsorvente. Estas são apresentadas nas Tabelas A2.1 e A2.2.

Tabela A2.1 – Curvas para a análise do Cálcio e do Magnésio nas amostras digeridas.

| | Padrões [mg/L] | Absorvância | Curvas de calibração |
|-----------------|----------------|-------------|---|
| Cálcio | 0 | 0 | $Abs. = 0,061C(mg/L) + 0,003$ $R^2 = 0,9953$ |
| | 0,4 | 0,03 | |
| | 0,8 | 0,056 | |
| | 1,2 | 0,073 | |
| | 1,6 | 0,097 | |
| | 2 | 0,127 | |
| | 2,4 | 0,156 | |
| | 2,8 | 0,17 | |
| Magnésio | 0 | 0,011 | $Abs. = 0,850C(mg/L) + 0,016$ $R^2 = 0,9986$ |
| | 0,1 | 0,102 | |
| | 0,2 | 0,199 | |
| | 0,3 | 0,271 | |
| | 0,4 | 0,348 | |
| | 0,5 | 0,439 | |
| | 0,6 | 0,53 | |

Tabela A2.2 - Curvas para a análise do Sódio e do Potássio nas amostras digeridas.

| | Padrões [mg/L] | Absorvância | Curvas de calibração |
|-----------------|----------------|-------------|--|
| Sódio | 0 | 4184 | $Int. = -1850,89C(mg/L)^2 + 13590,75C(mg/L) + 4372,79$ $R^2 = 0,9935$ |
| | 0,2 | 7136 | |
| | 0,4 | 9989 | |
| | 0,6 | 11606 | |
| | 0,8 | 13610 | |
| | 1 | 16412 | |
| | 1,2 | 31725 | |
| Potássio | 0 | 421 | $Int. = -1455,4C(mg/L)^2 + 15869,59C(mg/L) + 474,45$ $R^2 = 0,9997$ |
| | 0,4 | 6606 | |
| | 0,8 | 16685 | |
| | 1,2 | 17700 | |
| | 1,6 | 21943 | |
| | 2 | 26191 | |
| | 2,4 | 30336 | |

Anexo B – Condições consideradas para cada um dos ensaios

Tabela B 1 – Valores dos caudais obtidos pelo programa DILAR para a concentrações de SO₂ desejadas.

| Ensaio | Gm (SO ₂) [g/min] | Gm (CO ₂) [g/min] | Gm (O ₂) [g/min] | Gm (N ₂) [g/min] | Gm Total [g/min] | m/m SO ₂ | m/m SO ₂ (1) | m/m Ar | m/m CO ₂ | m/m CO ₂ (1) | m/m O ₂ | m/m O ₂ (1) | m/m N ₂ |
|--------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------|----------------------------|-----------|------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|
| E1 | 0,15 | 0,4 | 0,12 | 1,6 | 2,36 | 2,03E-04 | 2,00E-04 | 5,06E-01 | 1,23E-01 | 1,20E-01 | 5,08E-02 | 5,00E-02 | 7,75E-01 |
| E2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 1,5 | 1,90 | 3,02E-04 | 3,00E-04 | 7,52E-02 | 6,86E-02 | 8,00E-03 | 4,72E-02 | 3,00E-02 | 8,08E-01 |
| E3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 1,5 | 2,28 | 3,02E-04 | 3,00E-04 | 7,52E-02 | 6,86E-02 | 8,00E-03 | 4,72E-02 | 3,00E-02 | 8,08E-01 |
| E4 | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 1,6 | 2,20 | 2,61E-04 | 3,00E-04 | 6,50E-02 | 1,48E-01 | 1,50E-01 | 4,10E-02 | 3,00E-02 | 7,46E-01 |
| E5 | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 1,6 | 2,64 | 2,61E-04 | 3,00E-04 | 6,50E-02 | 1,48E-01 | 1,50E-01 | 4,10E-02 | 3,00E-02 | 7,46E-01 |
| E6 | 0,25 | 0,3 | 0,3 | 1,7 | 2,39 | 3,00E-04 | 3,00E-04 | 7,48E-02 | 8,20E-02 | 8,00E-02 | 1,13E-01 | 1,00E-01 | 7,30E-01 |
| E7 | 0,25 | 0,3 | 0,3 | 1,7 | 2,86 | 3,00E-04 | 3,00E-04 | 7,48E-02 | 8,20E-02 | 8,00E-02 | 1,13E-01 | 1,00E-01 | 7,30E-01 |
| E8 | 0,27 | 0,59 | 0,3 | 1,7 | 2,59 | 2,99E-04 | 3,00E-04 | 7,45E-02 | 1,49E-01 | 1,50E-01 | 1,04E-01 | 1,00E-01 | 6,73E-01 |
| E9 | 0,27 | 0,59 | 0,3 | 1,7 | 3,11 | 2,99E-04 | 3,00E-04 | 7,45E-02 | 1,49E-01 | 1,50E-01 | 1,04E-01 | 1,00E-01 | 6,73E-01 |
| E10 | 0,4 | 0,4 | 0,12 | 1,5 | 1,85 | 5,23E-04 | 5,00E-04 | 1,30E-01 | 1,19E-01 | 1,20E-01 | 4,90E-02 | 5,00E-02 | 7,01E-01 |
| E11 | 0,4 | 0,4 | 0,12 | 1,5 | 2,94 | 5,23E-04 | 5,00E-04 | 1,30E-01 | 1,19E-01 | 1,20E-01 | 4,90E-02 | 5,00E-02 | 7,01E-01 |
| E12 | 0,37 | - | 0,12 | 1,7 | 2,36 | 5,02E-04 | 5,00E-04 | 1,25E-01 | - | - | 5,09E-02 | 5,00E-02 | 8,24E-01 |
| E13 | 0,47 | 0,85 | 0,15 | 1,6 | 2,97 | 5,06E-04 | 5,00E-04 | 1,26E-01 | 2,08E-01 | 2,00E-01 | 5,05E-02 | 5,00E-02 | 6,15E-01 |
| E14 | 0,37 | 0,37 | - | 1,5 | 2,28 | 5,19E-04 | 5,00E-04 | 1,29E-01 | 1,18E-01 | 1,20E-01 | - | - | 7,52E-01 |
| E15 | 0,5 | 0,52 | 0,47 | 1,7 | 3,19 | 5,01E-04 | 5,00E-04 | 1,25E-01 | 1,19E-01 | 1,20E-01 | 1,47E-01 | 1,50E-01 | 6,09E-01 |
| E16 | 0,38 | 0,4 | 0,12 | 1,5 | 2,43 | 5,00E-04 | 5,00E-04 | 1,25E-01 | 1,20E-01 | 1,20E-01 | 4,94E-02 | 5,00E-02 | 7,06E-01 |
| E17 | 0,38 | 0,4 | 0,12 | 1,5 | 2,43 | 5,00E-04 | 5,00E-04 | 1,25E-01 | 1,20E-01 | 1,20E-01 | 4,94E-02 | 5,00E-02 | 7,06E-01 |
| E18 | 0,38 | 0,4 | 0,12 | 1,5 | 2,43 | 5,00E-04 | 5,00E-04 | 1,25E-01 | 1,20E-01 | 1,20E-01 | 4,94E-02 | 5,00E-02 | 7,06E-01 |
| E19 | 0,38 | 0,4 | 0,12 | 1,5 | 2,43 | 5,00E-04 | 5,00E-04 | 1,25E-01 | 1,20E-01 | 1,20E-01 | 4,94E-02 | 5,00E-02 | 7,06E-01 |
| E20 | 0,7 | 0,3 | 0,1 | 1,7 | 2,53 | 7,94E-04 | 8,00E-04 | 1,98E-01 | 7,74E-02 | 8,00E-02 | 3,55E-02 | 3,00E-02 | 6,89E-01 |
| E21 | 0,7 | 0,3 | 0,1 | 1,7 | 3,03 | 7,94E-04 | 8,00E-04 | 1,98E-01 | 7,74E-02 | 8,00E-02 | 3,55E-02 | 3,00E-02 | 6,89E-01 |
| E22 | 0,7 | 0,46 | 0,1 | 1,6 | 2,53 | 7,93E-04 | 8,00E-04 | 1,97E-01 | 1,18E-01 | 1,50E-01 | 3,50E-02 | 3,00E-02 | 6,48E-01 |
| E23 | 0,7 | 0,46 | 0,1 | 1,6 | 3,04 | 7,93E-04 | 8,00E-04 | 1,97E-01 | 1,18E-01 | 1,50E-01 | 3,54E-02 | 3,00E-02 | 6,48E-01 |
| E24 | 0,7 | 0,3 | 0,3 | 1,5 | 2,51 | 8,02E-04 | 8,00E-04 | 2,00E-01 | 7,82E-02 | 8,00E-02 | 1,08E-01 | 1,00E-01 | 6,14E-01 |
| E25 | 0,7 | 0,3 | 0,3 | 1,5 | 3,00 | 8,02E-04 | 8,00E-04 | 2,00E-01 | 7,82E-02 | 8,00E-02 | 1,08E-01 | 1,00E-01 | 6,14E-01 |
| E26 | 0,75 | 0,6 | 0,3 | 1,4 | 2,64 | 8,17E-04 | 8,00E-04 | 2,03E-01 | 1,49E-01 | 1,50E-01 | 1,02E-01 | 1,00E-01 | 5,45E-01 |
| E27 | 0,75 | 0,6 | 0,3 | 1,4 | 3,16 | 8,17E-04 | 8,00E-04 | 2,03E-01 | 1,49E-01 | 1,50E-01 | 1,02E-01 | 1,00E-01 | 5,45E-01 |
| E28 | 1 | 0,5 | 0,15 | 1,5 | 3,03 | 1,06E-03 | 1,00E-03 | 2,63E-01 | 1,20E-01 | 1,20E-01 | 4,96E-02 | 5,00E-02 | 5,66E-01 |

Anexo C – Condições de operação utilizadas para cada um dos ensaios

Tabela C 1 – Valores das condições de operação utilizadas.

| Ensaio | T [°C] | Y _{SO2} | Gm(SO ₂) [g/min] | Y _{CO2} | Gm(CO ₂) [g/min] | Y _{O2} | Gm(O ₂) [g/min] | Y _{N2} | Gm(N ₂) [g/min] | Gm Total [g/min] | Gv Total [L/min] |
|--------|--------|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 67,12 | 3,83E-04 | 0,304 | 4,96E-02 | 0,152 | 1,30E-01 | 0,329 | 7,31E-01 | 1,624 | 2,41 | 2,166 |
| 2 | 138,41 | 3,71E-04 | 0,296 | 1,26E-02 | 0,029 | 3,02E-02 | 0,331 | 8,69E-01 | 1,685 | 2,34 | 2,384 |
| 3 | 66,65 | 3,71E-04 | 0,333 | 1,47E-01 | 0,597 | 2,46E-02 | 0,303 | 7,32E-01 | 1,607 | 2,84 | 2,381 |
| 4 | 139,46 | 3,26E-04 | 0,294 | 1,05E-01 | 0,418 | 3,09E-02 | 0,383 | 7,82E-01 | 1,681 | 2,78 | 2,819 |
| 5 | 64,94 | 7,14E-04 | 0,564 | 6,02E-02 | 0,186 | 2,94E-02 | 0,319 | 7,38E-01 | 1,387 | 2,46 | 2,088 |
| 6 | 129,49 | 7,89E-04 | 0,603 | 2,32E-02 | 0,061 | 1,35E-01 | 0,330 | 6,50E-01 | 1,390 | 2,38 | 2,390 |
| 7 | 68,54 | 7,62E-04 | 0,586 | 1,27E-01 | 0,427 | 1,33E-01 | 0,327 | 5,50E-01 | 1,184 | 2,52 | 2,054 |
| 8 | 136,96 | 7,37E-04 | 0,550 | 1,12E-01 | 0,367 | 1,34E-01 | 0,320 | 5,70E-01 | 1,190 | 2,43 | 2,363 |
| 9 | 66,07 | 3,55E-04 | 0,268 | 1,89E-02 | 0,049 | 9,25E-02 | 0,223 | 8,04E-01 | 1,697 | 2,24 | 1,974 |
| 10 | 129,46 | 3,71E-04 | 0,284 | 3,88E-02 | 0,106 | 8,95E-02 | 0,219 | 3,62E-01 | 1,684 | 2,29 | 2,329 |
| 11 | 65,81 | 3,58E-04 | 0,310 | 1,23E-01 | 0,467 | 2,02E-02 | 0,240 | 7,68E-01 | 1,676 | 2,69 | 2,287 |
| 12 | 140,06 | 3,38E-04 | 0,284 | 1,10E-01 | 0,402 | 8,71E-02 | 0,234 | 7,20E-01 | 1,693 | 2,61 | 2,643 |
| 13 | 65,21 | 7,40E-04 | 0,545 | 7,62E-03 | 0,015 | 9,34E-02 | 0,220 | 7,17E-01 | 1,478 | 2,26 | 1,963 |
| 14 | 127,41 | 7,40E-04 | 0,628 | 5,27E-02 | 0,144 | 9,20E-02 | 0,234 | 6,70E-01 | 1,492 | 2,50 | 2,430 |
| 15 | 60,80 | 7,74E-04 | 0,567 | 9,37E-02 | 0,293 | 9,22E-02 | 0,216 | 6,23E-01 | 1,279 | 2,36 | 1,937 |
| 16 | 151,47 | 6,24E-04 | 0,464 | 9,02E-02 | 0,266 | 9,73E-02 | 0,218 | 6,51E-01 | 1,276 | 2,22 | 2,226 |
| 17 | 23,19 | 6,27E-04 | 0,540 | 1,01E-01 | 0,374 | 6,03E-02 | 0,166 | 6,84E-01 | 1,648 | 2,73 | 2,068 |
| 18 | 189,40 | 5,93E-04 | 0,474 | 4,78E-02 | 0,139 | 6,34E-02 | 0,162 | 7,48E-01 | 1,694 | 2,47 | 2,706 |
| 19 | 116,00 | 5,45E-04 | 0,408 | 0,00E+00 | - | 5,73E-02 | 0,137 | 8,06E-01 | 1,690 | 2,24 | 2,324 |
| 20 | 106,27 | 5,15E-04 | 0,364 | 1,60E-01 | 0,452 | 1,40E-02 | 0,127 | 6,92E-01 | 1,182 | 2,13 | 1,977 |
| 21 | 103,50 | 2,09E-04 | 0,132 | 6,40E-02 | 0,159 | 6,49E-02 | 0,131 | 8,26E-01 | 1,460 | 1,88 | 1,894 |
| 22 | 96,12 | 9,73E-04 | 0,699 | 4,96E-02 | 0,137 | 1,42E-02 | 0,140 | 6,99E-01 | 1,298 | 2,27 | 2,052 |
| 23 | 98,04 | 5,67E-04 | 0,350 | 5,85E-02 | 0,160 | 0,00E+00 | - | 7,99E-01 | 1,380 | 1,89 | 1,792 |
| 24 | 116,75 | 5,83E-04 | 0,423 | 6,14E-02 | 0,175 | 1,17E-01 | 0,271 | 6,83E-01 | 1,387 | 2,26 | 2,137 |
| 25 | 103,80 | 5,47E-04 | 0,338 | 6,22E-02 | 0,153 | 6,33E-02 | 0,125 | 7,43E-01 | 1,285 | 1,90 | 1,833 |
| 26 | 107,86 | 5,74E-04 | 0,354 | 6,31E-02 | 0,151 | 5,88E-02 | 0,116 | 7,42E-01 | 1,281 | 1,90 | 1,828 |
| 27 | 110,55 | 5,60E-04 | 0,349 | 6,91E-02 | 0,164 | 6,43E-02 | 0,128 | 7,36E-01 | 1,283 | 1,92 | 1,840 |
| 28 | 98,23 | 5,35E-04 | 0,330 | 5,51E-02 | 0,133 | 6,24E-02 | 0,123 | 7,55E-01 | 1,304 | 1,89 | 1,798 |