

## ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE CALCÁRIOS PELO MÉTODO ISOCONVERSIONAL. A RELAÇÃO COM A POROSIDADE E A CAPACIDADE DE SORÇÃO DO SO<sub>2</sub>

**Paula Manoel Crnkovic**

Escola de Engenharia de São Carlos – Dep. Engenharia Mecânica – Av. Trabalhador São Carlense, 400 CEP 13566-590  
e-mail: [paulam@sc.usp.br](mailto:paulam@sc.usp.br)

**Cecília Rocio Morales Leiva**

Escola de Engenharia de São Carlos – Dep. Engenharia Mecânica – Av. Trabalhador São Carlense, 400 CEP 13566-590  
e-mail: [cleiva2@ford.com](mailto:cleiva2@ford.com)

**Fernando Eduardo Milioli**

Escola de Engenharia de São Carlos – Dep. Engenharia Mecânica – Av. Trabalhador São Carlense, 400 CEP 13566-590  
e-mail: [Milioli@sc.usp.br](mailto:Milioli@sc.usp.br)

### Resumo:

O uso de combustíveis com altos índices de enxofre aumenta a necessidade de se aplicar processos eficientes de desulfurização gasosa. Uma das mais promissoras técnicas com este propósito é a combustão em leito fluidizado utilizando-se calcários. Estes sorventes são atrativos devido ao seu baixo custo e por estarem disponíveis em várias partes do Brasil e outros países. Entre vários fatores, a porosidade, a distribuição de poros, as condições de calcinação são importantes no processo de dessulfurização. Como a sulfatação envolve o CaO, o tempo de residência dependerá também da velocidade de decomposição do CaCO<sub>3</sub>. Este estudo visa avaliar a energia de ativação da calcinação de dois diferentes calcários, calcítico (denominado CI) e dolomítico (denominado DP), (ambos com tamanho médio de partícula de 545 µm) e comparar este parâmetro cinético com a reatividade e a estrutura morfológica destes sorventes. Uma balança termogravimétrica foi usada para determinar a energia de ativação e a reatividade de sorção. Foi empregado o método isoconversional (*Model Free Kinetics*) para a determinação do parâmetro cinético Ea. A distribuição dos poros foi investigada utilizando-se um porosímetro de mercúrio e a estrutura morfológica foi avaliada por meio da microscopia eletrônica de Varredura (MEV). A energia de ativação resultou entre 192 e 195 kJ/mol ( $\alpha = 0,1-0,5$ ) e entre 188 e 195 kJ/mol ( $\alpha = 0,1-0,9$ ) para o calcário calcítico. Para o calcário dolomítico a energia de ativação resultou em 180 kJ/mol ( $\alpha = 0,1-0,9$ ). Em relação à reatividade os resultados mostraram que o calcário dolomítico é mais reativo que o calcítico e os valores de conversão foram  $0,55 \pm 0,089$  para o calcítico e  $0,4 \pm 0,061$  para o dolomítico. Considerando-se a distribuição de mesoporos, notou-se que após a calcinação o calcário dolomítico apresentou um pequena parcela de poros com diâmetro de 9,6 µm, enquanto que o calcário calcítico apresentou um distribuição de poros entre 0,08 e 10 µm. As microfotografias obtidas por MEV mostraram que o calcítico apresenta uma estrutura mais compacta quando comparado com a estrutura morfológica do dolomítico. Estes resultados mostram que há evidências de que a cinética de calcinação também afeta a reatividade do CaO, além de ser influenciada pela estrutura morfológica e distribuição de poros.

Palavras Chave: Cinética, calcário, calcinação, sulfatação

### 1. Introdução

A tecnologia do leito fluidizado apresenta-se como uma forma eficaz de queimar uma variedade de materiais contendo carbono e hidrogênio, sejam eles sólidos, líquidos, gases, emulsões, etc (Okasha *et al*, 2003)

Além do carvão, que representa uma das principais reservas de combustíveis fósseis do planeta, a utilização de leito fluidizado tem permitido a queima de muitos combustíveis líquidos (por exemplo: óleos pesados, alcatrões, piche, querosene, óleo de pirólise, emulsão de betume, líquidos residuais, etc). Muitas pesquisas mostraram resultados de retenção de enxofre por absorventes calcários na combustão em leito fluidizado de líquidos e sólidos com altos teores de enxofre.

Os carvões brasileiros possuem teores de cinza que variam de 40 a 60 % e altos índices de enxofre (de 1 a 6 %). A combustão desses carvões em plantas convencionais apresenta-se problemática. Uma das dificuldades refere-se à fusão das cinzas nas temperaturas elevadas, típicas destes processos (entre 1000 e 1300°C). Nestes sistemas há formação de particulado sinterizado que pode facilmente ser aderido às superfícies do reator dificultando a transferência de calor. Outra dificuldade refere-se aos índices excessivos de emissão de dióxido de enxofre, que é o maior contribuinte para a formação da chuva ácida.

Durante a combustão do carvão, ocorre a geração de SO<sub>2</sub>, que se não for removido será emitido como um gás para a atmosfera. A adição de calcário ao leito pode proporcionar sua remoção. Inicialmente, ocorre a calcinação do calcário (basicamente carbonato de cálcio- CaCO<sub>3</sub>) formando o óxido de cálcio (CaO). No leito fluidizado, por meio de uma reação heterogênea, grande parte do SO<sub>2</sub> reage com o sorvente CaO e o remove dos gases efluentes. Pode-se assim, utilizar combustíveis mais ricos em enxofre sem emissão excessiva de dióxido de enxofre para a atmosfera. Outra

vantagem deste processo é a viabilidade de se conduzir a combustão a temperaturas menores, evitando a fusão de cinzas e diminuindo a formação de óxidos de nitrogênio.

A reação entre o CaO e o SO<sub>2</sub> produz o sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) como descarte do processo. No desenvolvimento de um reator de leito fluidizado para a queima do carvão, faz-se um esforço para que o carbonato de cálcio presente no calcário seja aproveitado o máximo possível. Desta forma, os estudos são direcionados para se aumentar substancialmente a conversão do material reagente em compostos de enxofre para que o volume de material necessário, assim como o impacto ambiental e o custo possam ser reduzidos.

Finalmente, a adição de sorventes como calcários e dolomitas ao leito permite queimar de forma limpa uma ampla variedade de combustíveis com altos teores de enxofre, disponíveis no Brasil. Fundamentalmente, o calcário é o sorvente utilizado em plantas de leito fluidizado por dois motivos: a alta reatividade com o SO<sub>2</sub> e a sua viabilidade comercial (Kocaefe *et al.*, 1987; Fuertes *et al.*, 1994; Yrjas *et al.* 1995).

Quando o calcário é termicamente tratado em temperaturas entre 800°C e 850°C, o produto sólido apresenta uma porosidade e área superficial maiores que o reagente inicial. Aliás, uma característica essencial da maioria das reações gás-sólido, onde o produto sólido é produzido, é a mudança da estrutura física da partícula, que dependerá das condições na qual o processo ocorre.

Dogu (1981) mostrou que quando calcários fossem calcinados em temperaturas acima de 950°C, a porosidade decrescia linearmente com a temperatura. Fischer (1955) observou que tanto a temperatura quanto a razão de aquecimento influenciam na porosidade. Davini *et al.* (1991) observaram um decréscimo na área superficial BET com o aumento da temperatura a partir de 800°C até 1300°C e correlacionaram a diminuição da área superficial com diminuição da reatividade.

Estas perdas de porosidade devido ao tratamento térmico são geralmente aceitas como mecanismo de sinterização. A sinterização é um processo onde pequenos cristais se aglomeram formando cristais maiores, reduzindo assim a área superficial específica do calcário calcinado podendo resultar em um decréscimo mensurável no tamanho da partícula (Newton *et al.*, 1989).

Vários modelos mostram a dependência da taxa de sinterização em relação às concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Mai e Edgar, 1989; Milne, 1990). Entretanto, a maioria deles não insere a distribuição do tamanho de poros, que podem ter um considerável efeito para se predizer a capacidade de sulfatação e os valores dos parâmetros cinéticos (Beruto, 1980; Bruce *et al.*, 1989).

Muitos autores atribuem uma significativa importância ao processo de calcinação influenciando nas características estruturais do sorvente, tais como porosidade e área superficial específicas desenvolvidas durante a calcinação (Mai e Edgar, 1989). As variáveis em um processo típico de calcinação são: tempo, temperatura, razão de aquecimento, massa e atmosfera. A energia de ativação do processo de calcinação é um parâmetro cinético que, juntamente com a porosidade, pode ser estabelecida como um fator que relaciona a calcinação com a capacidade reativa do sorvente.

Neste caso, a energia de ativação pode ser obtida a partir de ensaios experimentais e a análise térmica é uma ferramenta útil possibilitando tal determinação. Para tal, necessita-se definir modelos descritivos destes processos. Na literatura, inúmeros trabalhos propuseram e ainda propõem modelos cinéticos e isto gera muita incerteza e controvérsia, principalmente em relação sobre qual é o mais adequado para determinado processo.

Métodos cinéticos tradicionais para se analisar reações de primeira ou segunda ordem não são frequentemente aplicáveis em reações complexas e de interesse prático envolvendo, por exemplo, reação gás-sólido. Conseqüentemente, uma variedade de técnicas matemáticas, freqüentemente denominadas por análise cinética global, foi desenvolvida para caracterizar o comportamento cinético deste tipo de reações (Burnham e Braun, 1999).

Quanto à capacidade reativa do sorvente, há vários trabalhos na literatura referindo-se ao estudo da reação de sulfatação em balança termogravimétrica (Wieczorek-Ciurowa, 1992; Tullin, 1989; Wiedemann, 1990; Snyder, 1978; Fuertes, 1996). Embora esta técnica não reproduza completamente as condições de um reator de leito fluidizado, pois fenômenos como choque térmico, atrito etc, não são levados em consideração, estes métodos permitem predizer o comportamento do sorvente de forma rápida e eficiente. A sorção do SO<sub>2</sub> pelo CaO é uma reação complexa e testes em análise térmica mostraram que vários fatores podem interferir neste processo.

A porosidade é um dos fatores essenciais que estabelecem a reatividade do sorvente, pois o SO<sub>2</sub> deve se difundir para dentro da partícula e reagir com o CaO disponível. Não somente a porosidade, mas a distribuição do tamanho dos poros adequada permite acomodar o produto da sulfatação de modo a melhorar o aproveitamento do material sorvente.

Neste trabalho, a termogravimetria e o método cinético isoconversional *Model Free Kinetics* de Vyazovkin (Vyazovkin e Lesnikovich, 1992) foram usados para se determinar a energia de ativação da decomposição de dois tipos diferentes de calcários, também se busca avaliar a porosidade desenvolvida por estes calcários após a calcinação e relacionar estes parâmetros com a capacidade de sulfatação.

## 2. Experimental

Foram utilizados dois tipos de calcários diferentes, calcário calcítico procedente de Itaú de Minas (MG) denominado neste trabalho por CI e calcário dolomítico procedente de Piracicaba (SP) denominado DP. Os calcários foram extraídos diretamente das minas. Estas pedras foram britadas e selecionadas no NETeF (Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos – EESC – USP) utilizando-se moinho de martelos e conjunto de peneiras vibratórias laboratoriais.

A granulometria do material para os ensaios foram obtidas sempre por meio de seleção entre duas peneiras sucessivas da série ASTM, de modo a compor a faixa mais estreita possível e minimizar o efeito da distribuição granulométrica. A granulometria média selecionada para estes estudos foi a de 545  $\mu\text{m}$ , resultado da passagem pela peneira de 590  $\mu\text{m}$  e retenção na peneira de 500  $\mu\text{m}$ . O processo de peneiramento teve duração de 10 minutos. A composição química dos calcários CI e DP estão indicadas na Tab. I.

Tabela I: Composição química (% massa/massa) dos calcários CI e DP

Calcário	Ca	Mg	Fe	Al	Sr	K	Mn
Calcítico CI	35,34	0,35	2,45	0,25	0,14	0,09	0,52
Dolomítico DP	17,07	11,73	0,32	0,42	0,08	0,13	0,09

A Fig. 1 mostra a análise para os calcários CI e DP naturais feita pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio utilizando-se um porosímetro da marca Micromeritics modelo Poro Sizer 9320. Nota-se que estes calcários são diferentes quanto a esta distribuição. Para ambos os calcários a região indicada por valores acima de 100 $\mu\text{m}$  não deve ser levada em consideração na determinação da distribuição de tamanho de poro, pois este evento está relacionado ao preenchimento dos espaços intersticiais entre as partículas (Teixeira, 2001).

Assim, o calcário CI natural não apresenta meso e macroporos enquanto que o calcário DP natural apresenta uma distribuição na região de mesoporos ( $d_{\text{poro}} = 0,050 \mu\text{m}$ ).

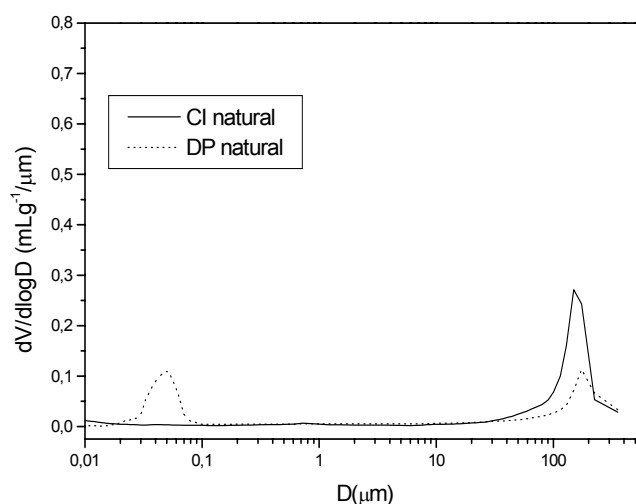


Figura 1 : Distribuições dos poros dos calcários CI e DP naturais obtidas com porosímetro de mercúrio

De acordo com Gregg (1982) a classificação dos poros em função do diâmetro está mostrada na Tabela II.

Tabela II: Classificação dos poros em função do diâmetro (Gregg 1983)

Classificação	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )
Microporo	$\theta < 0,02$
Mesoporo	$0,02 < \theta < 0,50$
Macroporo	$\theta > 0,50$

#### Experimentos TG para a determinação da energia de ativação

Neste trabalho utilizaram-se experimentos TG não-isotérmicos para a determinação da energia de ativação da calcinação e ensaios isotérmicos para se avaliar a capacidade de sorção dos sorventes. Todos os experimentos foram conduzidos em balança termogravimétrica Shimadzu modelo 51H.

Os ensaios não-isotérmicos foram conduzidos sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 80  $\text{mL min}^{-1}$  com razões de aquecimento de 5, 10, 20, 30 e 40  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  entre a temperatura ambiente até 1000 $^{\circ}\text{C}$ . A massa da amostra utilizada foi de 10,0  $\pm$  0,5 mg e inserida em suporte de alumina (diâmetro = 5,8 e altura = 2,6 mm).

Para se determinar a Energia da Ativação da calcinação para ambos os calcários utilizou-se o Método isoconversional “Model Free Kinetics” com base na teoria de Vyazovkin e descrito a seguir.

Os fatores que mais influenciam a taxa de reação são: grau cinético de conversão ( $\alpha$ ), temperatura ( $T$ ) e tempo ( $t$ ). Nota-se que a conversão relacionada a este estudo cinético é melhor determinada por grau cinético de conversão e empregou-se o símbolo  $\alpha$  para distinguir da conversão ( $X$ ) adotada para a conversão relacionada ao grau de reatividade do sorvente.

Este modelo é baseado em técnicas iso-conversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva ( $E$ ) como uma função da conversão ( $\alpha$ ) da reação química,  $E=f(\alpha)$  e permite obter informações cinéticas de reações complexas.

A taxa de reação representada como uma função da conversão  $f(\alpha)$  é diferente para cada processo, é o modelo da reação e deve ser determinada experimentalmente.

Assim, em sua aproximação seguem-se todas as conversões obtidas a partir de múltiplos experimentos. A teoria é baseada assumindo-se que :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

sendo  $k(T)$  a constante de velocidade de Arrhenius, então:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

Sendo  $R$  a constante geral dos gases.

Tomando-se como base esta Eq.(1) e dividindo pela razão de aquecimento  $\beta = dT/dt$ , obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (3)$$

Substituindo-se a Eq. 3 na Eq. 2, obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Integrando-se até a conversão  $\alpha$  a uma dada temperatura  $T$ , obtém-se:

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \exp^{-E/RT} dT \quad (5)$$

Desde que  $E/RT \gg 1$ , a integral da temperatura pode ser aproximada por:

$$\int_{T_0}^T \exp^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 \exp^{-E/RT} \quad (6)$$

Substituindo-se a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica, obtém-se:

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[ \frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (7)$$

A Eq. 7 é definida como equação dinâmica, que é usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

Em experimentos típicos é necessário obter pelo menos três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ) e as respectivas curvas de conversão são avaliadas a partir das curvas TG. Para cada conversão ( $\alpha$ ), plotando-se  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1/T_\alpha$  obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é  $-E_\alpha/R$ , assim, a Energia de ativação da calcinação é obtida em função da conversão.

Experimentos TG para a determinação da capacidade de sorção

Quanto à capacidade de sorção, os experimentos isotérmicos foram conduzidos utilizando-se as seguintes condições termogravimétricas: atmosfera do forno composta por ar sintético com vazão de 80 mL min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento de 30°C min<sup>-1</sup> desde a temperatura ambiente até 850°C, isoterma de 10 minutos, injeção de SO<sub>2</sub> (100 %v/v) com vazão de 20 mL min<sup>-1</sup> por 30 minutos. A massa da amostra foi em torno de 10 mg e o suporte da amostra de alumina. Nestes experimentos, o mecanismo da balança foi protegido pela passagem constante de fluxo de ar para evitar qualquer corrosão provocada pelo dióxido de enxofre

O grau de reatividade do sorvente foi observado durante o período de injeção do SO<sub>2</sub>, isto é, na região correspondente ao ganho de massa devido à formação do produto CaSO<sub>4</sub>.

A avaliação do comportamento de cada calcário quanto à capacidade de sorção também foi feita com base na conversão (X). Neste caso, a conversão de um reagente indica uma relação quantitativa entre o número de moles da espécie alimentada no processo e o número de moles desta mesma espécie que efetivamente reage.

Para se calcular a conversão, utilizaram-se as curvas TG obtidas nos experimentos isotérmicos e empregou-se a Eq. 8

$$X = \frac{\frac{\Delta m}{M_{SO_2} + M_{1/2O_2}}}{\frac{w \cdot Y_{Ca}}{M_{Ca}} + \frac{w \cdot Y_{Mg}}{M_{Mg}}} \quad (8)$$

Sendo X a conversão, Δm a variação de massa após a injeção de SO<sub>2</sub> na balança termogravimétrica, M<sub>SO<sub>2</sub></sub> a massa molar do SO<sub>2</sub>, M<sub>1/2O<sub>2</sub></sub> a massa molar de ½ O<sub>2</sub>, w a massa de calcário natural, Y<sub>Ca</sub> a fração em massa de Ca no calcário natural, Y<sub>Mg</sub> a fração em massa de Mg no calcário natural, M<sub>Ca</sub> a massa molar do cálcio e M<sub>Mg</sub> a massa molar do magnésio.

3. Resultados e Discussões

A Fig. 2 mostra a distribuição dos poros dos calcários calcinados e a Tab. III os valores de porosidade dos calcários CI e DP naturais e calcinados. Nota-se que a porcentagem de porosidade para ambos aumentou após a calcinação. No caso dos calcários calcinados, estes valores são próximos.

Desconsiderando-se a região em torno de 150 μm devido ao preenchimento dos espaços intersticiais ou vazios nota-se que após a calcinação, o calcário DP apresenta uma pequena parcela de mesoporos (d<sub>poro</sub>= 9,6μm), enquanto que o calcário CI apresenta uma distribuição de poros que variam entre 0,080 e até cerca de 10 μm.

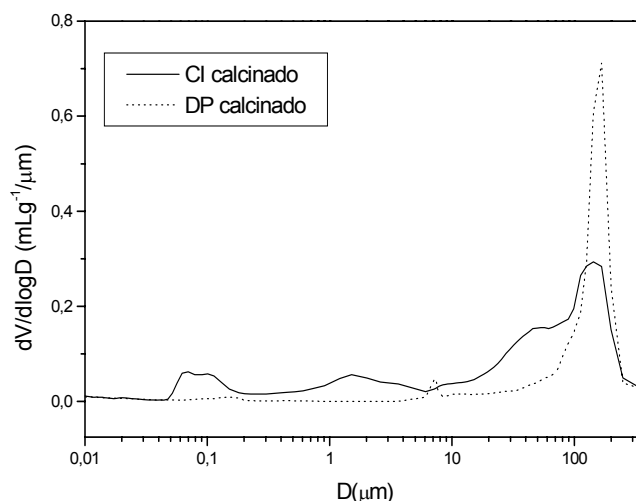


Figura 2 : Distribuições dos poros dos calcários CI e DP calcinados obtidas com porosímetro de mercúrio

Tabela III: Porcentagens das porosidades dos calcários CI e DP naturais e calcinados

Calcário	Porosidade / %	
	Natural	Calcinado
CI	15,12	27,11
DP	19,70	28,52

Em relação aos microporos, nada se pode afirmar a partir da porosimetria por intrusão de mercúrio, porém a microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite avaliar qualitativamente estas estruturas morfológicas. As Fig. 3a e 3b apresentam os resultados obtidos por MEV para os calcários calcinados e nota-se que após a calcinação o calcário CI apresenta em sua estrutura morfológica poros com aberturas maiores enquanto que o calcário DP apresenta microporos e uma maior evidência da presença de aglomerados..

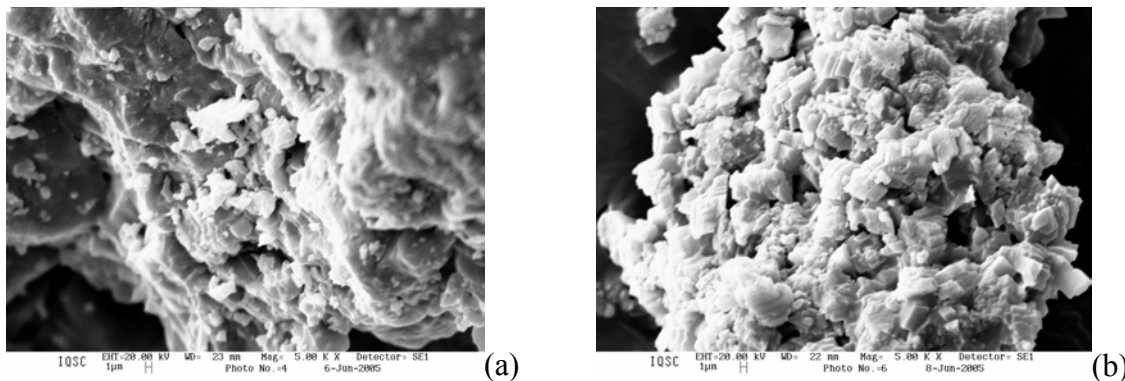


Figura 3: (a) Calcário calcítico CI calcinado e (b) Calcário Dolomítico DP calcinado

Para se avaliar o comportamento cinético da etapa de calcinação, utilizou-se do modelo cinético *Model Free Kinetics*, descrito no procedimento experimental.

As curvas termogravimétricas de ambos os calcários apresentam uma perda de massa referente à liberação de CO<sub>2</sub>. No presente trabalho foram feitos experimentos com 5 razões de aquecimento diferentes ( $\beta = 5, 10, 20, 30$  e  $40^\circ\text{C min}^{-1}$ ) e a Fig. 4 mostra estas curvas apenas para o calcário DP, pois para o calcário CI o formato da curva é semelhante, diferindo quanto ao intervalo de temperatura entre o início e final da decomposição, por exemplo, para  $\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$  a decomposição do calcário CI ocorre entre 644 e  $908^\circ\text{C}$  e para o calcário DP entre 645 e  $868^\circ\text{C min}^{-1}$ .

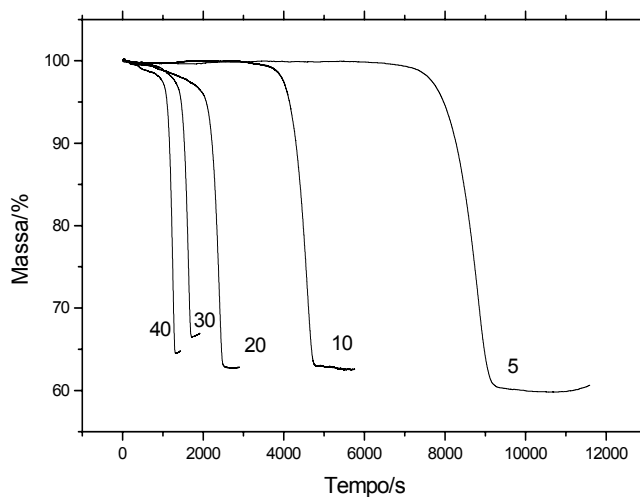


Figura 4: Curvas de perda de massa do calcário DP em diferentes razões de aquecimento. As razões de aquecimento de cada experimento (em  $^\circ\text{C min}^{-1}$ ) está indicada em cada curva.

As respectivas curvas de conversão relacionadas à calcinação foram calculadas a partir das curvas TG. As curvas de conversão como função da temperatura estão apresentadas na Fig. 5a e 5b para os calcários calcítico (CI) e dolomítico (DP) respectivamente.

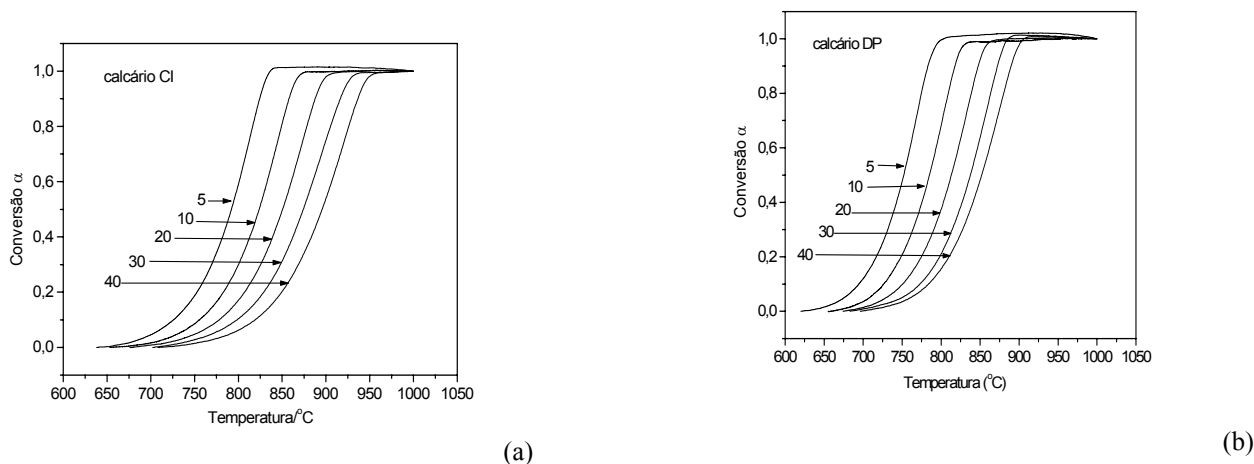


Figura 5. Curvas da conversão do processo de calcinação como função da temperatura para o calcário calcítico (CI) (a) e dolomítico (DP) (b).

De acordo com o método cinético, a energia de ativação foi obtida como função da conversão ( $\alpha$ ). As Fig. 6a e 6b apresentam as energias de ativação da calcinação para o calcário CI DP respectivamente.

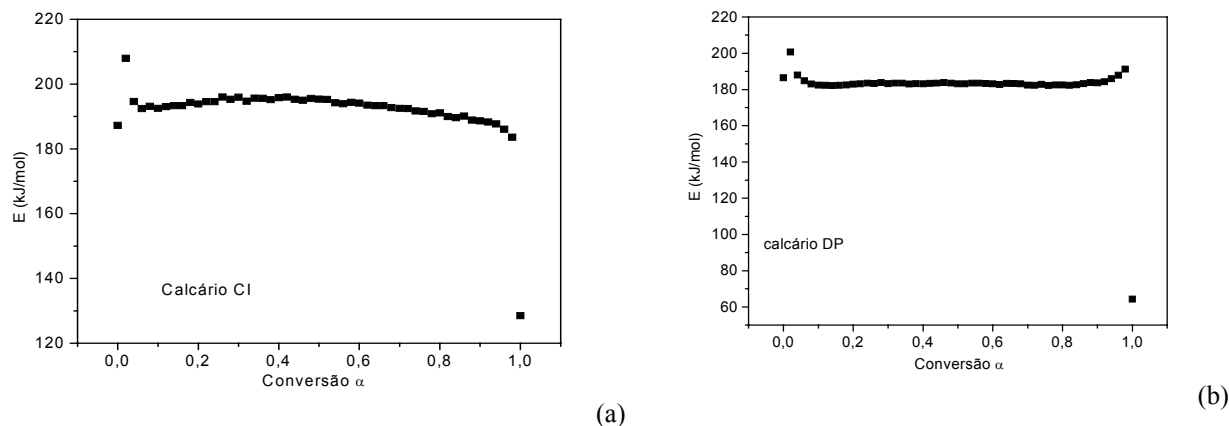


Figura 6: Energias de ativação da calcinação como função da conversão ( $\alpha$ ) para o calcário calcítico CI (a) e dolomítico DP (b)

Nota-se na Fig. 6a que a energia de ativação do calcário CI variou entre 192 e 195 kJ/mol ( $\alpha=0,1-0,5$ ) e entre 195-188 kJ/mol ( $\alpha=0,6-0,9$ ). A Fig. 6b mostra que a energia de ativação para o calcário DP é praticamente constante em torno de 180 kJ/mol ( $\alpha=0,1-0,9$ ). Embora as curvas tenham formatos levemente diferentes, pode-se estimar um valor da energia de ativação médio com seu respectivo desvio padrão. Para o CI a  $E_a = 191,8 \pm 9,7$  kJ/mol e para o calcário DP a  $E_a = 181,6 \pm 2,3$  kJ/mol.

Comparando-se estes resultados com outros encontrados na literatura, pode-se notar que Beruto e Searcy (1974) estudaram a calcinação de partículas de calcário pulverizadas em analisador TG e encontraram o valor da energia de ativação de 163,8 a 169,7 kJ mol<sup>-1</sup>. Estes valores indicaram que os processo de decomposição neste caso foi controlado pela difusão interpartícula. Estes mesmos autores demonstraram que a energia de ativação da calcinação em um sistema à vácuo resultou em 205kJ mol<sup>-1</sup>, sugerindo, portanto, que o aumento da energia de ativação foi devido à eliminação da resistência da difusão.

Outros estudos feitos sob condição à vácuo (Powell e Searcy, 1980) levaram a valores de 209,5 kJ mol<sup>-1</sup> e argumentaram que a decomposição do CaCO<sub>3</sub> é dominada pela resistência química, porém considerando-se partículas com tamanho médio de 50  $\mu$ m. Assim, os valores de energia de ativação determinados neste trabalho apresentam-se intermediários àqueles da literatura pois deve se levar em consideração o tamanho das partículas utilizados (545 $\mu$ m) e pela calcinação ter sido feita sob pressão atmosférica ambiente, ou seja, tanto o efeito de resistência de difusão quanto a resistência química são relevantes no processo.

Embora os valores de energia de ativação encontrados neste trabalho não distinguem com clareza um calcário de outro, mas mostram uma tendência de comportamento, ou seja, o calcário CI, mais compactado e menos poroso na forma natural apresenta uma energia de ativação menor no processo de calcinação, levando a uma estrutura morfológica constituída por meso e macro poros. Já para o calcário DP, que na forma natural apresenta mesoporos, durante a calcinação possui energia de ativação maior levando à formação de microporos, observados por MEV

Considerando-se estes dois calcários, os resultados sugerem que a maior  $E_a$  está correlacionada com a formação de macro e meso poros, enquanto que o calcário DP apresenta uma  $E_a$  menor e com pouca formação de macroporos.

A evolução do sistema de poros dos sorventes mostraram diferenças importantes no que se referem a ser mais e menos reativos. A Fig. 7 mostra o comportamento destes sorventes frente ao  $SO_2$

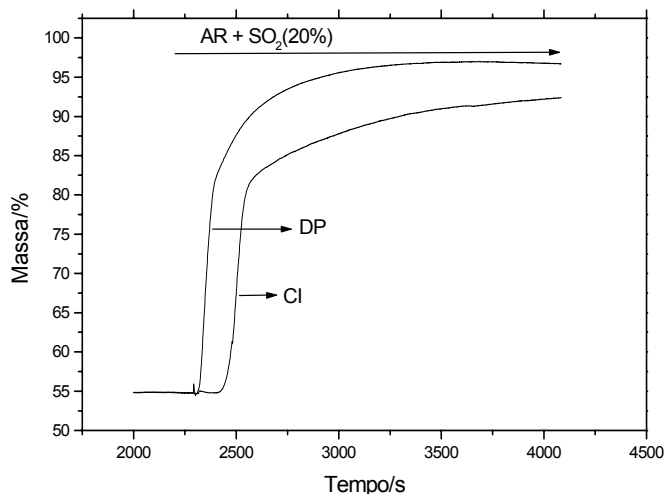


Figura 7: Curvas TG da sulfatação dos calcários CI e DP

Embora estas curvas permitam por si só avaliarem o comportamento reativo destes calcários por meio do ganho de massa que ocorre a partir da injeção do  $SO_2$ , a conversão é um parâmetro que indica quantitativamente tal efeito. Nota-se que o calcário DP mostra-se mais reativo com valor de conversão em  $0,55 \pm 0,089$ , enquanto que o calcário CI apresenta conversão em  $0,40 \pm 0,061$ .

Para o sorvente menos reativo (CI) há formação de meso e macro poros e para o mais reativo (DP), não há evidências de formação de poros destas dimensões após a calcinação.

Relacionando-se a formação da estrutura porosa do sorvente no processo de calcinação com sua capacidade reativa frente ao  $SO_2$  pode-se dizer que em sorventes que apresentam poros maiores, o bloqueio devido à formação de  $CaSO_4$  na superfície ocorre mais rapidamente do que em relação aos sorventes com poros menores. Assim, a difusão iônica do gás  $SO_2$  através do  $CaSO_4$  se torna o fator limitante mais pronunciado para calcários que têm a tendência de formar poros maiores. Complementando tal evento, a Energia de Ativação do processo de calcinação pode mostrar uma tendência da formação da estrutura destes sorventes.

#### 4. Conclusões

Os resultados mostram que o calcário DP na sua forma natural é mais poroso (19,70%) que o calcário CI (15,12%) e com forte diferença em relação à distribuição do tamanho dos poros (mostrado na Fig. 1). Após a calcinação, ambos apresentam porosidades muito próximas (CI = 27,11% e DP = 28,52%), porém, tanto a distribuição dos poros quanto à estrutura morfológica na formas calcinada também são diferente (Fig. 2 e Fig. 3a e 3b). Tanto para o calcário DP quanto para o calcário CI, a distribuição em torno de 100  $\mu m$  não deve ser avaliada como poros e sim como espaços intersticiais ou vazios.

Os valores de energia de ativação encontrados foram: para o CI a  $E_a = 191,8 \pm 9,7$  kJ/mol e para o calcário DP a  $E_a = 181,6 \pm 2,3$  kJ/mol. Estes resultados mostram-se intermediários àqueles apresentados na literatura, pois deve se levar em consideração o tamanho das partículas utilizadas (545 $\mu m$ ) e também pelo fato de a calcinação ter sido feita sob pressão atmosférica ambiente, ou seja, tanto o efeito de resistência de difusão quanto a resistência química são relevantes no processo.

Nota-se que, embora a energia de ativação do processo de calcinação para ambos os calcários sejam próximas, há uma diferença indicando que a menor energia de ativação é voltada para o calcário DP em que a grande parte dos poros, após a calcinação estão na região de microporos (observados por microscopia eletrônica de varredura- MEV), não apresentando meso e macroporos. Por outro lado, a energia de ativação mais elevada foi encontrada para o calcário CI, que por porosimetria de mercúrio, foi possível determinar a presença de meso e macroporos e por MEV observou-se em sua estrutura morfológica, poros com aberturas maiores.

Estes resultados apontam para o fato de que a energia necessária para a formação de poros maiores é menor que a energia necessária para a formação de poros menores.



À partir dos testes TG, pode-se comparar a grau de reatividade destes calcários frente ao SO<sub>2</sub> e os resultados mostraram que o calcário DP é aproximadamente 25% mais reativo que o calcário CI. Provavelmente, a formação de poros menores é o que caracteriza a qualidade de ser potencialmente um melhor sorvente frente ao SO<sub>2</sub>, como pode ser comprovado por meio das curvas TG de ganho de massa dos ensaios isotérmicos em atmosfera de SO<sub>2</sub>(20% v/v) (Fig. 7).

Levando-se em consideração a formação da estrutura porosa do sorvente no processo de calcinação, pode-se dizer que em sorventes com poros maiores e mais compactados o bloqueio devido à formação de CaSO<sub>4</sub> na superfície ocorre mais rapidamente do que em relação aos sorventes com poros menores, fazendo com que a difusão iônica do gás SO<sub>2</sub> através do CaSO<sub>4</sub> se torna o fator limitante mais pronunciado para calcários que têm a tendência de formar poros maiores. Assim, o completo uso do sorvente é dependente da estrutura porosa que permite a penetração do gás reagente para dentro da partícula

#### 4. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp (proc. N. 04/06894-4) e à Capes pelo apoio financeiro.

#### 5. Referências

- Beruto D., Searcy, W., 1974 "Use of Langmuir Method for Kinetic Studies of Decomposition Reaction: Calcite (CaCO<sub>3</sub>)" *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, Vol 7, No. 2, pp.145
- Beruto, D. 1980, "Characterization of the Porous CaO Particles Formed by Decomposition of CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> in vacuum" *J. Am. Ceramic Soc.*, Vol.63, No. 2, pp.972.
- Bruce, K., Gullet, B.K., Beach, L.O., 1989, "Comparative SO<sub>2</sub> Reactivity of CaO Derived from CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub>", *AIChE Journal*, Vol. 35, No. 1, pp. 37-41.
- Burnham A., Braun R.L., 1999, "Global Kinetic Analysis of Complex Material", *Energy & Fuels*, Vol. 13, No.1, pp. 1-22.
- Davini, P.; Demichele, G. And Bertacchi S. 1991, "Reaction between Calcium-Based Sorbents and Sulphur Dioxide: a Thermogravimetric Investigation", *Fuel*, Vol. 70, pp.201-204.
- Fuertes, A.B.; Fernandez, M.J., 1996, "The Effect of Metallic Salt Additives on Direct Sulfation of Calcium Carbonate and on Decomposition of Sulfated Samples", *Thermochim. Acta*, Vol. 276, pp. 257-269.
- Fuertes, A.B.; Fernandez, M.J. 1996 "The Effect of Metallic Salt Additives on Direct Sulfation of Calcium Carbonate and on Decomposition of Sulfated Samples". *Thermochim. Acta*, Vol. 276, pp. 257-269..
- Fuertes, A.B.; Velasco, G.; Fuente, E.; Alvarez T. 1994 "Study of the Direct Sulfation of Limestone Particles at High CO<sub>2</sub> Partial Pressures". *Fuel Processing Technol.*, Vol.38, pp.181-192.
- Kocaefe, D.; Karman, D. Steward, F.R. 1987, "Interpretation of the Sulfation Rate of CaO, MgO, and ZnO with SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>". *AIChE J.*, Vol. 33, No. 11, pp. 1835-1843.
- Mai, M.C.; Edgar, T.F. 1989, "Surface Area Evolution of Calcium Hydroxide During Calcination and Sintering". *AIChE J.*, Vol.35, No 1, pp.30-36.
- Milne, C.R., Silcox, G., Pershing D.W., Kirchgessner, D. 1990, "High-Temperature, Short-Time Sulfation of Calcium-Based Sorbents. 1. Theoretical Sulfation Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 29, pp. 2192-2201.
- Newton, G.; Chen, S.L.; Kramlich, J.C. "Role of Porosity Loss in Limiting SO<sub>2</sub> Capture by Calcium Based Sorbents". *AIChE J.*, Vol. 35, No. 6, pp. 988-991.
- Okasha, F. M., El-Emam, S. H. And Mostafa, H. K., 2003, "The fluidized bed combustion of a heavy liquid fuel", *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 27, pp.473-480.
- Powell, E. K., Searcy, A.W., 1980 "The Rate and Activation Enthalpy of Decomposition of CaCO<sub>3</sub>," *Metallurgical Trans*, Vol. 11B, pp.427.
- Roquerol, F., Roquerol, J., Sing, K., 1999, "Adsorption by Powders & Porous Solids", Academic Press, London, 467p.
- Snyder, R. Wilson, W.I., Johnson, I., 1978, "Limestone Reactivities with SO<sub>2</sub> as Determined by Thermogravimetric Analysis and as Measured in Pilot Scale Fluidized-Bed Coal Combustors", *Thermochim. Acta*, Vol. 26, pp. 257-267.
- Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S., 2001, "Principais Métodos de Caracterização da porosidade de Resina à Base de Divinilbenzeno", *Química Nova*, vo. 24, N.6, pp. 808-818.
- Tullin, C.; Ljungstrom, E. 1989, "Reaction between Calcium Carbonate and Sulfur Dioxide". *Energy Fuel*, Vol. 3, pp. 284-287.
- Vyazovkin, S., Lesnikovich. A.I. 1992, "Practical Application of Isoconversional Methods", *Thermochim. Acta*, Vol 203, pp. 177-185.
- Wieczorek-Ciurowa, K., 1922. "The Thermal Behaviour of Compounds in the Ca-S-O System". *J. Therm. Anal.*, Vol. 38, pp. 523-530.
- Wiedemann H.G.; Boller, A., 1990, "Thermogravimetric Studies of the Reactions between Dolomite and Sulfur Dioxide". *Solid State Ionics*, Vol. 43, pp.53-60.

Yrjas, P.; Lisa K.; Hupa, M. 1995, "Comparison of SO<sub>2</sub> Captures Capacities of Limestones and Dolomites under Pressure". Fuel, Vol.74, No.3, pp.395.

## STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION OF LIMESTONES EMPLOYING ISOCONVERSIONAL METHOD. THE RELASHIONSHIP WITH POROSITY AND SORPTION CAPACITY OF SO<sub>2</sub>

### **Paula Manoel Crnkovic**

Escola de Engenharia de São Carlos – Dep. Engenharia Mecânica – Av. Trabalhador São Carlense, 400 CEP 13566-590  
e-mail: [paulam@sc.usp.br](mailto:paulam@sc.usp.br)

### **Cecília Rocio Morales Leiva**

Escola de Engenharia de São Carlos – Dep. Engenharia Mecânica – Av. Trabalhador São Carlense, 400 CEP 13566-590  
e-mail: [cleiva2@ford.com](mailto:cleiva2@ford.com)

### **Fernando Eduardo Milioli**

Escola de Engenharia de São Carlos – Dep. Engenharia Mecânica – Av. Trabalhador São Carlense, 400 CEP 13566-590  
e-mail: [Milioli@sc.usp.br](mailto:Milioli@sc.usp.br)

### **Abstract**

The use of fuels with high sulfur content increases the need to apply efficient processes of flue gas desulfurization. One of the more promising techniques with this purpose is the fluidized bed combustion using limestones. These sorbents are attractive for this because of its low cost, and widespread availability throughout the Brazil and many other countries. Among many factors, the porosity, the pore distribution, the calcination conditions play a crucial role on the sulfation rate reaction. As the sulfation involves the CaO, the residence time will also depend on the rate of decomposition of the CaCO<sub>3</sub>. This study aims to evaluate the activation energy of calcination for two different limestones, calcite and dolomite (with average grain size of 545 μm), and compare these kinetic parameter with the reactivity and the morphological structure of these sorbents. A thermogravimetric balance were used to determine the activation energy and the reactivity of sorption. The isoconversional method (Model Free Kinetics) were applied. The pore distributions were investigated using a mercury porosimeter and the morphological structure was evaluated through scanning electron microscopy (SEM). The activation energy resulted between 192 and 195 kJ/mol ( $\alpha = 0,1-0,5$ ) and between 188 and 195 kJ mol<sup>-1</sup> ( $\alpha = 0,6-0,9$ ) to the calcite. To the dolomite the activation energy resulted in 180kJ mol<sup>-1</sup> ( $\alpha = 0,1-0,9$ ). Related to the reactivity, the results showed that the dolomite is more reactive than calcite and the conversions values were  $0,55 \pm 0,089$  to the calcite and  $0,40 \pm 0,061$  to the dolomite. Concerning the mesopores distribution, it was noted that after the calcination the dolomite presented a very small quantity of pores with diameter of 9,6μm, while the calcite presents a range of porous distribution between 0,080 and about 10 μm. The SEM showed that the calcite displays more compact structure comparing with the dolomite structure. These results show that there is evidence that the calcination kinetics also effect the reactivity of the CaO product by influencing its morphological structure and pore distribution.

**Keywords:** Kinetics, limestone, calcination, sulfation.