



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DO APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE MINERAÇÃO RICO EM  
CALCÁRIO PARA PRODUÇÃO DE CAL E CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO**

**Raquel Chamone Barbosa**

**Orientadora: Carla Eponina Hori**

**Coorientador: João Jorge Ribeiro Damasceno**

**Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal de  
Uberlândia como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química**

**Uberlândia - MG**

**2014**

B238e    Barbosa, Raquel Chamone, 1988-  
2014      Estudo do aproveitamento de resíduo de mineração rico em calcário  
para produção de cal e captura de dióxido de carbono / Raquel Chamone  
Barbosa. - 2014.

80 f. : il.

Orientadores: Carla Eponina Hori.

Coorientador: João Jorge Ribeiro Damasceno.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Resíduos industriais - Teses. 3. Calcário - Teses. 4. Sinterização - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Damasceno, João Jorge Ribeiro. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

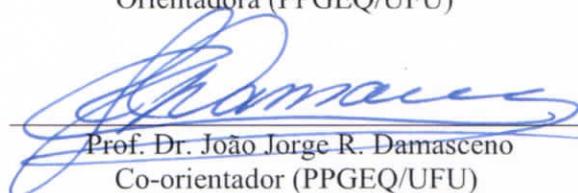
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA EM 23 DE MAIO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dra. Carla Eponina Hori  
Orientadora (PPGEQ/UFU)



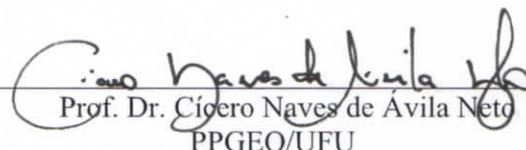
---

Prof. Dr. João Jorge R. Damasceno  
Co-orientador (PPGEQ/UFU)



---

Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca  
PPGEQ/UFU



---

Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto  
PPGEQ/UFU



---

Dr. Marcelo Fonseca Xavier  
Vale Fertilizantes

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Agradeço aos meus pais, José e Sandra, por todo apoio, suporte e, principalmente, por serem pais tão presentes e amigos. Aos meus irmãos, Layla e Junior, pela força, paciência, conselhos, e por, desde sempre, estarem ao meu lado. Ao meu namorado, Breno, pelos conselhos, pela paciência, incentivos, companheirismo e por ter me apoiado e me dado força em todos os momentos.

À Professora Carla Eponina Hori, por toda a disponibilidade, empenho e conhecimentos compartilhados. Ao Professor João Jorge Ribeiro Damasceno pela colaboração e disponibilidade.

Agradeço aos companheiros de laboratório, Rondinele, Letícia, Priscila, Janaina, Adriano e Karen pela amizade, conhecimento compartilhado e por terem me feito acreditar que era possível mesmo nos momentos mais difíceis desse trabalho. Rondinele, em especial, por toda ajuda e, principalmente, por alegrar o ambiente de trabalho.

Agradeço à Cleo, pela paciência, eficiência e por ser uma pessoa sempre pronta a ajudar.

Às minhas amigas Nathacha e Priscila pela amizade e apoio nos momentos que precisei.

À CAPES pelo apoio financeiro. Por fim, agradeço a todos que contribuíram ou até mesmo torceu pelo sucesso deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>4</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 - As rochas calcárias</b> .....	<b>4</b>
2.1.1 - Impurezas das rochas carbonadas .....	<b>5</b>
2.1.2-Produção e utilização do calcário.....	<b>6</b>
<b>2.2- A cal virgem</b> .....	<b>7</b>
<b>2.3-A captura de dióxido de carbono</b> .....	<b>11</b>
2.3.1- Separação de CO <sub>2</sub> utilizando o calcário .....	<b>13</b>
<b>2.4- A calcinação</b> .....	<b>14</b>
2.4.1-Fatores que influenciam a calcinação.....	<b>16</b>
<b>2.5 - A carbonatação</b> .....	<b>19</b>
<b>2.6-Reatividade da cal</b> .....	<b>21</b>
<b>2.7-Alternativas para evitar a sinterização do óxido de cálcio</b> .....	<b>22</b>
2.7.1-Hidratação .....	<b>24</b>
2.7.1.1-Fatores que influenciam a reação de hidratação.....	<b>26</b>
2.7.2-Dopagem .....	<b>28</b>
2.7.3-Pré-tratamento térmico.....	<b>29</b>
2.7.4-Carbonato de cálcio precipitado .....	<b>29</b>
<b>2.8 – Considerações finais</b> .....	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>31</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1–Etapas do Trabalho</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2 - Materiais utilizados</b> .....	<b>31</b>
3.2.1 - Reagentes .....	<b>31</b>

3.2.2-Equipamentos utilizados .....	31
<b>3.3-Homogeneização do resíduo.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4 - Caracterização das Amostras .....</b>	<b>33</b>
3.4.1 - Análise Granulométrica.....	33
3.4.2 - Fases Cristalinas.....	33
3.4.3-Área específica .....	34
3.4.4 - Análise termogravimétrica .....	35
<b>3.5-Ciclos de reações .....</b>	<b>36</b>
3.5.1- Calcinação .....	37
3.5.2-Hidratação .....	37
3.5.3-Carbonatação .....	37
<b>3.6-Planejamento Composto Central .....</b>	<b>38</b>
<b>3.7-Reatividade da Cal.....</b>	<b>39</b>
<b>3.8-Determinação do percentual de dióxido de carbono capturado.....</b>	<b>40</b>
<b>3.9-Avaliação da influência da granulometria nas condições ótimas .....</b>	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>42</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1- Caracterização do resíduo.....</b>	<b>42</b>
4.1.1-Análise Granulométrica e Área Superficial Específica.....	42
4.1.2 - Análise das fases cristalinas e composição do resíduo .....	43
4.1.3-Análise Termogravimétrica.....	44
<b>4.2-Análise das fases cristalinas após as reações .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3-Reatividade ASTM-C-110-76.....</b>	<b>47</b>
4.3.1 - Primeiro ciclo .....	49
4.3.2-Segundo ciclo .....	50
4.3.3 - Terceiro ciclo.....	51
4.3.4 - Quarto ciclo .....	52
4.3.5-Quinto ciclo .....	53
<b>4.4 - Captura de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>54</b>
4.4.1 - Primeiro ciclo .....	57
4.4.2 - Segundo ciclo .....	58

4.4.3 - Terceiro ciclo.....	59
4.4.4-Quarto ciclo .....	60
4.4.5 - Quinto ciclo .....	61
<b>4.5- Testes de Otimização.....</b>	<b>62</b>
<b>4.6-Análise das condições ótimas .....</b>	<b>64</b>
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>67</b>
<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>5.1 - Conclusões .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2 - Sugestões .....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>74</b>
<b>ANEXO I .....</b>	<b>79</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reservas de Calcita/Dolomito no Brasil (GUIMARÃES, 1998).....	5
Figura 2.2 – Produção de calcário no Brasil (SILVA, 2009 b) com dados do Ministério de Minas e Energia e do Ministério de Ciência e Tecnologia.....	6
Figura 2.3 – Consumo de cal no Brasil por setor. Fonte: Associação Brasileira de Produtores de cal (ABPC) <i>apud</i> Silva, 2009. ....	7
Figura 2.4 – Concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera ao longo dos anos (NOAA, 2013).....	11
Figura 2.5 – Aumento da temperatura média da Terra ao longo dos últimos anos – Média de cinco anos (CONEJERO com dados do World Research Institute (WRI), 2006, adaptado)..	11
Figura 2.6 – Processos de captura de CO <sub>2</sub> (ALVES, 2008). ....	12
Figura 2.7 – Separação do CO <sub>2</sub> de corrente gasosa através das reações carbonatação-calcinação (Fonte: Arquivos do autor). ....	13
Figura 2.8 – Processo de extração mineral do calcário e etapas de seleção granulométrica (National Lime Association, 2013). ....	15
Figura 2.9 – Processo de decomposição térmica do calcário para produção da cal virgem (National Lime Association, 2013). ....	15
Figura 2.10 – Forno Rotativo utilizado para produzir cal pulverizada (TOMÁS, 2007). ....	16
Figura 2.11 – Forno vertical para produção de cal em pedras (TOMÁS, 2007). ....	16
Figura 2.12 – Produção da cal hidratada e transporte para o mercado consumidor (National Lime Association, 2013). ....	17
Figura 2.13 – Taxa de calcinação do carbonato de cálcio em função da temperatura (REIS; MACEDO; SILVA, 2010).....	18
Figura 2.14 – Cal virgem bem calcinada, calcinada em temperatura acima do ideal e calcinada em temperatura abaixo do ideal (PAIVA; GOMES; OLIVEIRA, 2007).....	18
Figura 2.15 – Conversão da carbonatação do Ca(OH) <sub>2</sub> em função do tempo(NIKULSHINA; GÁLVEZ; STEINFELD, 2007). ....	20
Figura 2.16 – Conversão da carbonatação do CaO em função do tempo (NIKULSHINA; GÁLVEZ; STEINFELD, 2007). ....	20
Figura 2.17 – Reatividade obtida pelo <i>Teste de Wuhrer</i> , para diferentes granulometrias da cal, utilizando a cal calcítica da Indústria de Cal Cruzeiro (SOARES, 2007, adaptado).....	22

Figura 2.18 – Capacidade de captura ao longo dos ciclos de reações para diferentes granulometrias (RIDHA <i>et al.</i> 2012).....	23
Figura 2.19 – Conversão do óxido de cálcio em função do número de ciclos para diferentes granulometrias (GRASA; ABANADES, 2006).....	23
Figura 2.20 – Conversão do óxido de cálcio em função do número de ciclos para diferentes temperaturas de calcinação (GONZÁLEZ <i>et al.</i> 2008).....	24
Figura 2.21 – Capacidade de captura de dióxido de carbono utilizando calcários de diferentes origens. Símbolos sólidos representam a capacidade de captura de dióxido de carbono após a hidratação e símbolos vazios a capacidade de captura após a calcinação (PHALAK; DESHPANDE; FAN, 2012, adaptado).....	27
Figura 2.22 – Ciclo industrial de produção do carbonato de cálcio precipitado. Fonte: Arquivos do Autor (2013). ....	29
Figura 3.1 – Fluxograma detalhado da unidade experimental utilizada para realizar as hidratações e carbonatações.....	32
Figura 3.2 – Equipamento de adsorção de N <sub>2</sub> , modelo Quantasorb Jr., utilizado para determinar a área superficial específica através do Modelo B.E.T.....	34
Figura 3.3 – Analisador Termogravimétrico Shimadzu DTG 60.....	35
Figura 3.4 – Esquema simplificado da Unidade Experimental utilizada para realizar os ciclos de reações calcinação-hidratação-carbonatação.....	36
Figura 3.5 – Unidade Experimental utilizada para avaliar a reatividade da cal segundo a Norma ASTM-C-110-76. ....	39
Figura 4.1 – Análise granulométrica do resíduo: fração mássica acumulativa em função do diâmetro de partícula. ....	42
Figura 4.2 – Difratoograma de raios X do resíduo. Varredura realizada em 5° < 2θ < 90° e 2s/passos.....	44
Figura 4.3 – Comportamento da massa do resíduo em função da temperatura, determinado através da análise termogravimétrica. ....	44
Figura 4.4 – Difratoograma de raios X obtido de amostras calcinadas a 950 °C por 45 min após a primeira e a segunda calcinação. Varredura realizada em 5° < 2θ < 90° e 2 s/passos. ....	45
Figura 4.5 – Difratoograma de raios X de amostras após a primeira e a segunda carbonatação. Calcinação a 850 °C por 11 min e carbonatação a 650 °C por 30 min. Varredura realizada em 5° < 2θ < 90° e 2s/passos. ....	46
Figura 4.6 – Aumento da temperatura no teste de reatividade segundo a Norma ASTM-C-110-76, utilizando o produto da calcinação dos cinco ciclos de reações.....	48

Figura 4.7 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do primeiro ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76. ....	50
Figura 4.8 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do segundo ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76. ....	51
Figura 4.9 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do terceiro ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76. ....	52
Figura 4.10 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do quarto ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76. ....	53
Figura 4.11 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do quinto ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76. ....	54
Figura 4.12 – Capacidade de captura, estimada por análise termogravimétrica, ao longo dos ciclos de reações, para diferentes condições de calcinação. ....	56
Figura 4.13 – Capacidade de captura de CO <sub>2</sub> ao longo dos ciclos de reações, sendo ♦ referente ao carbonato de cálcio comercial, ○ referente a CaO/Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> sintetizado pelo método sol-gel e ■ referente a CaO sintetizado pelo método sol-gel (SANTOS <i>et al.</i> 2012). ....	56
Figura 4.14 – Superfície de resposta para a capacidade de captura de CO <sub>2</sub> alcançada no primeiro ciclo. ....	58
Figura 4.15 – Superfície de resposta para a capacidade de captura alcançada no segundo ciclo. ....	59
Figura 4.16 – Superfície de resposta para a capacidade de captura alcançada no terceiro ciclo. ....	59
Figura 4.17 – Superfície de resposta para a capacidade de captura alcançada no quarto ciclo. ....	61
Figura 4.18 – Superfície de resposta para a capacidade de captura alcançada no quinto ciclo. ....	62
Figura 4.19 – Capacidade de captura de CO <sub>2</sub> ao longo de cinco ciclos de reações, para duas faixas granulométricas do resíduo rico em calcário. ....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Classificação das rochas calcárias (GUIMARÃES, 1998, adaptado). .....	2
Tabela 2.1 – Produção de cal pelos principais produtores mundiais. ....	8
Tabela 2.2 – Composição Química de uma amostra de cal calcítica (GUIMARÃES, 1998). ...	8
Tabela 2.3 – Características físico químicas da cal (GUIMARÃES, 1998). ....	9
Tabela 2.4 – Propriedades da Cal Virgem e da Cal Hidratada (GUIMARÃES, 1998). ....	10
Tabela 3.1 – Planejamento Composto Central. ....	38
Tabela 3.2 – Níveis das variáveis do PCC. ....	39
Tabela 4.1 – Aumento da temperatura no teste de reatividade segundo a Norma ASTM-C-110-76 para todas as condições experimentais. ....	47
Tabela 4.2 – Probabilidade de ocorrência do erro (p-valores para cada variável). ....	49
Tabela 4.3 – Capacidade de captura de CO <sub>2</sub> estimada pela análise termogravimétrica para todas as condições experimentais. ....	55
Tabela 4.4 – Probabilidade de ocorrência do erro (p-valores para cada variável). ....	57
Tabela 4.5 – Raízes características dos ajustes de reatividade. ....	62
Tabela 4.6 – Condições ótimas de calcinação para a reatividade do óxido de cálcio. ....	63
Tabela 4.7 – Raízes características dos ajustes de capacidade de captura de CO <sub>2</sub> . ....	64
Tabela 4.8 – Condições ótimas de calcinação para a capacidade de captura de CO <sub>2</sub> . ....	64
Tabela 4.9 – Aumento da temperatura para amostras calcinadas na condição ótima do primeiro ciclo. ....	64

## RESUMO

O aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera após a Revolução Industrial, devido principalmente à queima de combustíveis fósseis, é apontado como um possível responsável pela intensificação do efeito estufa e consequente aumento da temperatura da Terra. Diante disto, tem-se buscado alternativas para diminuir as emissões deste gás. A captura de CO<sub>2</sub> é uma técnica satisfatória para alcançar esta diminuição e consiste em separar o CO<sub>2</sub> do gás efluente e armazená-lo em local seguro. Uma forma econômica de separá-lo é através de ciclos de reações calcinação-carbonatação, porém com o passar dos ciclos o óxido de cálcio produzido torna-se menos reativo devido à sinterização. Desta forma, é interessante incluir uma etapa intermediária de hidratação do óxido a fim de evitar o fechamento dos poros e manter a capacidade de captura ao longo de um número maior de ciclos. Diante disso, este trabalho visou aproveitar um resíduo em pó rico em calcário, produzido no processamento da apatita da Vale Fertilizantes, para produção de cal e captura de CO<sub>2</sub> ao longo de cinco ciclos de reações calcinação-hidratação-carbonatação. Inicialmente, caracterizou-se o resíduo determinando o diâmetro médio de Sauter, as fases cristalinas, a área superficial específica e a faixa de temperatura em que ocorre a decomposição. Posteriormente, elaborou-se um Planejamento Composto Central com as variáveis temperatura e tempo de calcinação e foram utilizadas a análise termogravimétrica para monitorar a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> e a Norma ASTM-C-110-76 para avaliar a reatividade da cal. Os resultados indicam que, para todos os ciclos, conforme o tempo e a temperatura aumentam, a reatividade também aumenta até atingir um valor máximo e então começa a diminuir, devido à sinterização. Observou-se ainda que para o primeiro ciclo de reações, os experimentos conduzidos a temperaturas mais altas de calcinação proporcionaram maior reatividade e capacidade de captura. Porém, ao longo dos ciclos a diferença entre os resultados alcançados pelas amostras submetidas a diferentes condições de calcinação se torna cada vez menor, e as reatividades e capacidades de captura das amostras tendem para um mesmo valor, independente da temperatura e do tempo de calcinação. Desta forma, a reatividade e a capacidade de captura apresentaram comportamento análogos, sendo fortemente influenciadas pela temperatura e tempo de residência da calcinação no primeiro ciclo e se tornando cada vez mais independentes dessas condições. Observa-se ainda que a máxima capacidade de captura de CO<sub>2</sub> diminui com o passar dos ciclos, passando de cerca de 0,42 no primeiro ciclo para cerca de 0,23 no quinto, indicando que a sinterização se torna mais acentuada.

Palavras-Chave: resíduo; calcário; captura de CO<sub>2</sub>; cal; sinterização.

## ABSTRACT

The increasing CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere after Industrial Revolution mainly due to the increasing consumption of fossil fuels is considered the major role in global warming and greenhouse effect. Thereafter, alternatives have been sought to decrease this gas emission. CO<sub>2</sub> capture is an appropriate option to achieve that reduction. It consists of separation of CO<sub>2</sub> from flue gas and storage in a safe place. An economical way to separate it is through cycles of carbonation - calcination reactions, based on the carbonation reaction of CaO to capture CO<sub>2</sub> and the subsequent calcination of CaCO<sub>3</sub> to regenerate the sorbent. However, it has been found that the conversion of CaO to CaCO<sub>3</sub> in the carbonation step decreases with increasing cycles because of the sintering phenomena. Hence, it is reasonable include a step of hydration of calcium oxide to keep the reactivity along many cycles. In this work, it was aimed to evaluate the use of a high limestone content waste from Vale Fertilizantes produced in apatite process to produce lime and capture CO<sub>2</sub> over five calcination/hydration/carbonation reaction cycles. Firstly, it was studied the characteristics of the waste and it was determined its mean diameter, crystalline phases, specific surface area and the temperature which it starts calcining. Then, it was set a Central Composite Planning with the variables calcination temperature and time and it was used a thermogravimetric analysis to monitor the capture capacity of CO<sub>2</sub> and the ASTM-C-110-76 to evaluate lime reactivity. The results indicate that, to all cycles, as calcination time and temperature increase the reactivity also increases until reach the best region, and then begins to decrease due to sintering. Furthermore, for the first cycle, those samples conducted at higher calcination temperatures showed better ability to capture, but over the cycles the ability to capture for all conditions tends to the same value. Therefore, it appears that temperature and time calcination do influence on CO<sub>2</sub> uptake in initial cycles, but a large number of cycles, the effect becomes insignificant. Furthermore, the reactivity and the capture capacity showed similar behavior and were strongly influenced by the calcination temperature and time at the first cycle and become more independent of these conditions as cycle number increases. The maximum capacity declines over the cycles and drops from about 0,42 at the first cycle to about 0,23 at the fifth cycle and it is due to sintering phenomena which becomes more noticeable.

Keywords: waste; limestone; CO<sub>2</sub> capture; lime; sintering.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O elevado consumo de combustíveis fósseis tem provocado diversos impactos ambientais, como a chuva ácida e a intensificação do efeito estufa. Este último tem como possível causa o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera. A fim de amenizar este problema, tem-se buscado o desenvolvimento de fontes renováveis, como o hidrogênio e a energia eólica. Além disso, uma nova alternativa que vem sendo adotada é a captura e sequestro de CO<sub>2</sub>, que consiste em separá-lo dos demais gases, antes da saída pela chaminé, e armazená-lo em local seguro.

A captura e sequestro de CO<sub>2</sub> é uma técnica emergente que pode ser fundamental para amenizar este cenário, contribuindo para a diminuição das emissões deste gás (AL-JEBOORI *et al.* 2012; ZEMAN, 2007). Na literatura é possível encontrar pesquisas recentes sobre este assunto e algumas tecnologias para separar este gás já foram desenvolvidas (ABANADES, 2002; ALVES, 2008).

Dentre as alternativas viáveis e econômicas para separar o CO<sub>2</sub> dos demais gases, tem-se a realização de consecutivos ciclos das reações reversíveis carbonatação/calцинаção, sendo a calcinação a decomposição térmica do carbonato de cálcio, ou seja, do calcário, produzindo óxido de cálcio e, a carbonatação, a reação reversa na qual o carbonato é produzido novamente (AL-JEBOORI *et al.* 2012; WANG; CHUANG, 2013). Para amenizar a perda da reatividade ao longo dos ciclos, pode-se, por exemplo, incluir uma etapa intermediária de hidratação do óxido.

O calcário é uma rocha sedimentar precipitada por agentes químicos e orgânicos e constituída principalmente por carbonato de cálcio (CAVELE, 2010). Este mineral ocupa um expressivo volume da crosta terrestre e pode ser classificado como calcítico, magnesiano, dolomítico ou dolomito, de acordo com a relação entre os teores do carbonato de cálcio e do carbonato de magnésio, ou seja, de acordo com a sua composição química. A Tabela 1.1 ilustra essa classificação, sendo  $x$  a relação entre os teores de CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub> e  $y$  a relação entre os teores de Ca e Mg.

O principal produto da decomposição térmica ou calcinação do calcário, calcítico ou dolomítico, é o óxido de cálcio (CaO), também conhecido como cal virgem. Sua hidratação produz a cal hidratada ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), um sólido branco, pouco solúvel em

água, podendo estar seco ou, mais comumente, encontrar-se em suspensão na presença de água livre.

Para produzir a cal virgem é importante a análise de fatores como: temperatura, granulometria e tipo da cal, impurezas, agitação e o tempo de reação. Estes aspectos influenciam a reatividade da cal e a sua capacidade de hidratação. Além disso, a composição e as características físicas do calcário variam significativamente de acordo com a localização da mina na qual é extraído, influenciando as condições ótimas em que a calcinação deve ser realizada.

Tabela 1.1 – Classificação das rochas calcárias (GUIMARÃES, 1998, adaptado).

<b>Minério</b>	<b><math>x = \text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3</math></b>	<b><math>y = \text{Ca/Mg}</math></b>
Calcário Calcítico	$x > 100$	$y > 105$
Calcário Magnesiano	$3,5 < x < 10$	$60 < y < 105$
Calcário Dolomítico	$1,5 < x < 3,5$	$16 < y < 60$
Dolomito	$1,2 < x < 1,5$	-

Desta forma, apesar de se tratar de uma reação simples e estudada por mais de cem anos (SOARES, 2007), a decomposição térmica do calcário apresenta algumas particularidades e requer conhecimentos específicos.

As indústrias que trabalham com rochas carbonatadas assumem um importante papel na avaliação do desenvolvimento econômico e sustentável das nações, devido à multiplicidade de uso destes minérios, ao volume de matéria-prima mineral e aos significativos valores sociais envolvidos (SOUZA; VIDAL, 2005). Devido à grande versatilidade da cal virgem e da cal hidratada, estas estão presentes em diversas atividades e são amplamente utilizados desde os primórdios da civilização (ABPC, 2014). Possuem importância expressiva nas indústrias químicas, petroquímicas, alimentícias, de fertilizantes, na construção civil, dentre outros setores. A utilização do concentrado calcário é determinada pela sua composição química, sendo que aqueles que possuem predominância de cálcio são bastante consumidos na fabricação de cimento e os que possuem elevado teor de magnésio são muito aplicados como corretivos do solo.

O processamento da apatita da Unidade de Cajati da Vale Fertilizantes produz um rejeito rico em calcário em pó, do tipo magnesiano, que é descartado no meio ambiente. Diante da grande variedade de aplicações deste minério, observa-se a viabilidade de se estudar formas de aproveitá-lo, contribuindo tanto para o aspecto econômico quanto para o sustentável. Este

trabalho propõe aproveitar estes rejeitos para a produção de cal através da calcinação e para a captura de dióxido de carbono através de consecutivos ciclos de calcinação-hidratação-carbonatação.

Dessa forma, este trabalho tem por objetivo determinar o tempo e a temperatura de calcinação do resíduo que propiciam a produção de cal com maior reatividade, tendo em vista que a maioria das pesquisas existentes na literatura sobre a cinética e o mecanismo das reações que produzem a cal virgem e a hidratada foram realizadas a partir do calcário com granulometrias maiores. Deseja-se ainda estudar a captura de dióxido de carbono, em um sistema de pós-combustão, a partir de ciclos das reações de calcinação do calcário, hidratação do óxido de cálcio e carbonatação do hidróxido de cálcio e encontrar a condição de calcinação que melhor propicia a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> ao longo dos ciclos de reações.

Sabe-se que a relação entre a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera e o aumento da temperatura média da Terra não está comprovada cientificamente. De qualquer forma, diminuir a poluição é sempre uma iniciativa interessante, e a captura de CO<sub>2</sub> contribui para isto ao evitar as emissões deste gás. O CO<sub>2</sub> separado, o qual neste trabalho é liberado após a reação de calcinação, pode ser armazenado em locais como aquíferos salinos, reservatórios de petróleo ou gás natural, depósitos de carvão, diretamente nos oceanos ou até mesmo ser aproveitado em processos industriais, uma vez que a corrente resultante encontra-se praticamente pura.

Para desenvolver este trabalho, inicialmente realizou-se uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto proposto, a qual será apresentada no Capítulo 2. Em seguida, definiu-se as variáveis que seriam estudadas, elaborou-se um Planejamento Composto Central e montou-se a metodologia que seria utilizada, apresentando-a no Capítulo 3. Já no Capítulo 4, será abordado o tratamento dos dados e apresentada uma discussão sobre os resultados alcançados. Por fim, no Capítulo 5, serão comentadas as principais conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados os fundamentos teóricos necessários para o entendimento das reações estudadas e da captura de CO<sub>2</sub>, bem como alguns trabalhos publicados na literatura relacionados com o tema proposto.

#### 2.1 – As rochas calcárias

As rochas carbonatadas ou calcárias são constituídas por sedimentos ricos em carbonatos, metamorfisados ou não, ou ainda por rochas intrusivas relacionadas à atividade vulcânica alcalina. Segundo Sampaio e Almeida (2005), esses minérios são encontrados extensivamente em todos os continentes, podendo ser extraídos de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o período Pré-Cambriano até o Holoceno. A maior parte tem origem orgânica e os seus depósitos são geralmente formados pelas conchas e pelos esqueletos de micro-organismos aquáticos, como as algas calcárias, comprimidos sob pressão.

O calcário corresponde a 15% das rochas sedimentares, mas apesar de ocuparem um volume expressivo da superfície terrestre, a sua ocorrência com alta pureza está limitada a menos de 10% das reservas exploradas (FREAS *et al.* 2006 *apud* SILVA, 2009 b). Isto gera uma grande competição entre as áreas de construção civil, recreações, estradas, minerações e outras.

As rochas carbonatadas são formadas principalmente pelos minerais calcita (CaCO<sub>3</sub>), dolomita (CaCO<sub>3</sub>MgCO<sub>3</sub> ou CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e aragonita (CaCO<sub>3</sub>). A primeira é composta basicamente por carbonato de cálcio romboédrico, a segunda por carbonato de cálcio e magnésio romboédrico e a terceira por carbonato de cálcio ortorrômbico. Dentre os três, a calcita é a que apresenta maior valor econômico, sendo o principal constituinte mineralógico dos calcários com elevada pureza (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

A maior parte dos calcários encontrados no Brasil são calcíticos ou dolomíticos metamórficos, geralmente de idade muito antiga e com grau de pureza variável. Na região sudeste tem-se a predominância de calcário dolomítico e calcítico e nas regiões nordeste, norte e centro tem-se majoritariamente o calcítico. A Figura 2.1 apresenta a distribuição dos tipos de calcário no Brasil.

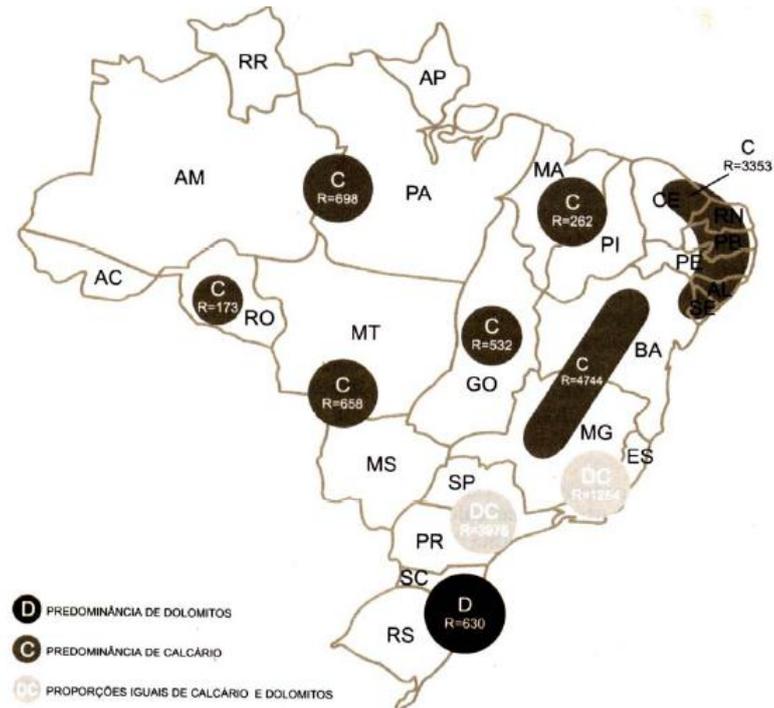


Figura 2.1 – Reservas de Calcita/Dolomito no Brasil (GUIMARÃES, 1998).

### 2.1.1 – Impurezas das rochas carbonadas

As rochas carbonatadas raramente são constituídas por apenas um mineral. As principais impurezas encontradas no calcário são as sílicas, argilas, fosfatos, carbonato de magnésio, glauconita, fluorita, óxidos de ferro e magnésio, sulfetos, siderita, sulfato de ferrodolomita e matéria orgânica (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005). Já os elementos-traço mais frequentemente encontrados pode-se citar o alumínio, titânio, sódio, potássio, bário, estrôncio, chumbo, cádmio, vanádio, cromo, cobalto, níquel, cobre, gálio, zircônio, molibdênio e estanho (SOARES, 2007).

Segundo Sampaio e Almeida (2005), as impurezas dos calcários variam muito em tipo e quantidade, e devem ser analisadas, sob o aspecto econômico, se elas afetam a utilidade da rocha, principalmente quando utilizadas para fins nobres. Em determinadas situações, a impureza pode ser útil, como no caso do fósforo e do potássio que valorizam a cal obtida quando aplicada na agricultura, pois são nutrientes importantes para os vegetais. Já em outras situações, as impurezas podem limitar a utilização do minério e como exemplo tem-se o calcário aplicado na metalurgia que deve conter menos de 1% de alumina e de 2% de sílica. O calcário ideal para a produção de cimento deve ter teor elevado de carbonato de cálcio e baixos

teores de sílica, óxidos de ferro, alumínio e carbonato de magnésio (AMBROSIO, 1974 *apud* SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

### 2.1.2 – Produção e utilização do calcário

O calcário é um produto mineral bastante consumido no Brasil, devido à sua ampla utilidade e à abundância desta matéria-prima no país. Em quase todos os estados brasileiros é produzido pelo menos o calcário não beneficiado, com destaque para os estados de Minas Gerais, Distrito Federal, Sergipe e Ceará. O calcário beneficiado também é produzido em grande parte dos estados, com destaque para Minas Gerais, São Paulo e Paraná (SILVA, 2009 b).

A Figura 2.2 ilustra a produção de calcário bruto, beneficiado e total no Brasil no período de 2002 a 2008.

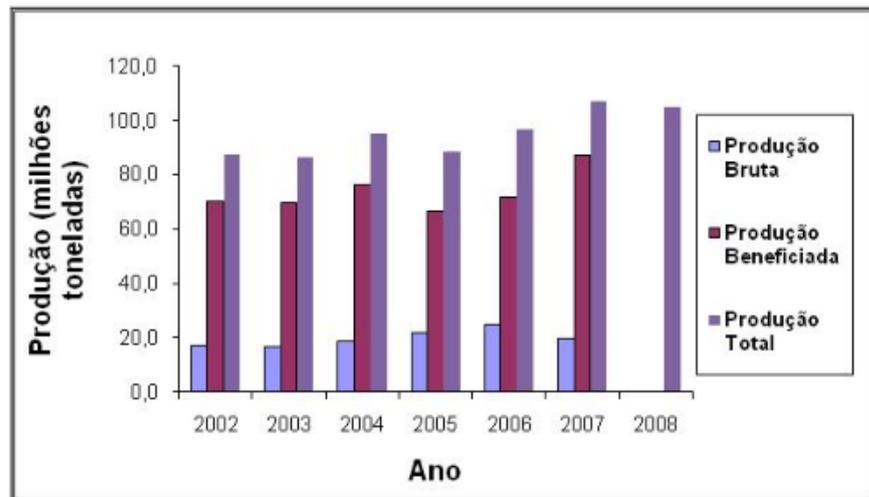


Figura 2.2 – Produção de calcário no Brasil (SILVA, 2009 b) com dados do Ministério de Minas e Energia e do Ministério de Ciência e Tecnologia.

Segundo Sampaio e Almeida (2005), o calcário está presente em diversas atividades diárias, como na purificação do ar, no tratamento de esgotos, no refino do açúcar, na fabricação de vidros, papéis, plásticos, aço, tintas e cerâmica.

O calcário é muito utilizado para produção de óxido de cálcio, conhecido como cal virgem, um produto presente em diversos setores da economia e sua forma hidratada é muito utilizada em correntes de neutralização. Além disso, adsorventes a base de óxido de cálcio são promissores para a realização de captura de CO<sub>2</sub> em larga escala, possuem alta capacidade de

reagir com CO<sub>2</sub> em altas temperaturas e baixo custo (BLAMEY *et al.* 2010 a). As seções 2.2 e 2.3 abordam detalhadamente a cal virgem e a captura de CO<sub>2</sub>, respectivamente.

## 2.2 – A cal virgem

A cal virgem, também conhecida como cal viva, é um produto versátil e consumido tanto como insumo quanto como produto. É um dos mais antigos materiais utilizados pelo homem, sendo considerado um dos principais produtos químicos inorgânicos. Possui aplicações na produção de aço, alumínio, cobre, níquel, zinco, na estabilização de solos, na produção de papel e celulose, alimentos, dentre outras finalidades (ABPC, 2014). A Figura 2.3 apresenta a distribuição do consumo de cal no Brasil por segmentos industriais.

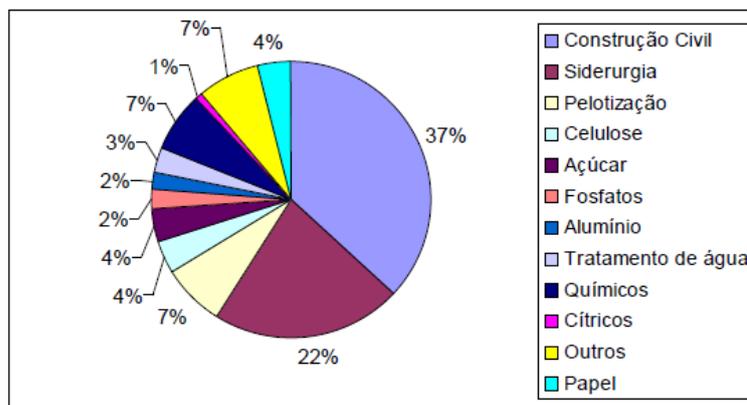


Figura 2.3 – Consumo de cal no Brasil por setor. Fonte: Associação Brasileira de Produtores de cal (ABPC) *apud* Silva, 2009 a.

O Brasil produziu em 2008 mais de 7 milhões de toneladas de cal e ocupa a 5ª posição mundial. A China é a líder de produção de cal com 60,7% de participação no mercado seguida pelos Estados Unidos com 5,7% (TEIXEIRA; SILVA, 2011). A Tabela 2.1 apresenta a quantidade de cal produzida nos anos de 2008 e 2009 pelos principais países produtores.

De acordo com o teor de magnésio, a cal é conhecida como calcítica, um produto com elevado teor de óxido de cálcio e menos de 5% de óxido de magnésio; cal dolomítica que possui a relação entre os óxidos de cálcio e de magnésio igual a molecular CaO/MgO ou cal magnesiana quando o teor de óxido de magnésio é intermediário entre a cal calcítica e a dolomítica. A Tabela 2.2 apresenta a composição química de uma amostra de cal calcítica padrão e a Tabela 2.3 mostra as principais características físico-químicas da cal calcítica e da dolomítica (GUIMARÃES, 1998).

Tabela 2.1 – Produção de cal pelos principais produtores mundiais (USGS - Mineral Commodity Summaries 2010 – Associação Brasileira de Produtores de cal (ABPC) *apud* TEIXEIRA e SILVA, 2011).

Discriminação	Produção 1000(t)			
	Países	2008	2009	%
China		180000	190000	67,0%
Estados Unidos da América		19900	15000	5,3%
Japão (somente cal virgem)		9500	8000	2,8%
Rússia		8200	7000	2,5%
Brasil		7425	6645	2,3%
Alemanha		7000	5000	1,8%
Itália		6000	5000	1,8%
México		6500	5000	1,8%
França		4000	3000	1,1%
Turquia (comercializado)		3600	3000	1,1%
Irã		2700	2200	0,8%
Vietnã		2200	2000	0,7%
Bélgica		2200	1800	0,6%
Reino Unido		2000	1800	0,6%
Áustria		2000	1700	0,6%
Polônia		1900	1600	0,6%
Canadá		2070	1500	0,5%
África do Sul (comercializado)		1590	1300	0,5%
Outros países		27200	22000	7,8%
Total		295985	283545	100%

Tabela 2.2 – Composição Química de uma amostra de cal calcítica (GUIMARÃES, 1998).

Composto	%
$K_2SO_4$	0,65
$CaSO_4$	0,68
$4CaO \cdot Al_2O_3$	1,67
$3CaO \cdot Al_2O_3$	2,70
$CaCO_3$	5,75
$\beta 2CaO \cdot SiO_2$	14,07
$Ca(OH)_2$	4,30
CaO	66,00
Insolúvel (quartzo)	2,38
MgO	1,33
$Na_2O$	0,38

Tabela 2.3 – Características físico químicas da cal (GUIMARÃES,1998).

<b>Característica</b>	<b>CaO</b>	<b>CaO, MgO</b>
Peso Específico	3,2 a 3,4	3,2 a 3,4
Densidade Aparente (Kg/m <sup>3</sup> )	881 a 963	881 a 963
Ângulo de Repouso	55°	55°
Ca Presente (%)	71,47	-
Mg Presente (%)	-	25,23
Peso Molecular	56	96,3
Dureza	2 - 4 MOHS	2 -4 MOHS
Ponto de Fusão (°C)	2570	2800
Calor de Formação (cal/mol)	151900	1437750
Neutralização de 100g de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	5,7	50
Porosidade	18 a 48 (média - 35%)	-

Segundo Sampaio e Almeida (2005), a composição química da rocha é mais importante que a mineralógica e, apesar da calcita e da dolomita possuírem igualmente várias aplicações, em certos casos, as suas características químicas são essenciais para decidir qual das duas é mais adequada para determinada aplicação.

A combinação da cal virgem com a água produz o hidróxido de cálcio ou cal hidratada, conhecidas também como cal química, cal extinta ou cal apagada. Cal hidratada é o nome genérico de todas as formas de hidratos, sendo constituída essencialmente de hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio. Dependendo do volume de água utilizada para a reação, o produto final pode estar seco, que é a cal hidratada propriamente dita, ou conter água livre. Neste último caso, os hidratos podem ser classificados como pasta, lama, leite ou água de cal, dependendo do volume de água livre presente (SILVA, 2007).

Segundo GUIMARÃES (1998), as principais propriedades da cal hidratada são cor, sistema cristalino, forma, peso específico, densidade aparente, volume de pasta, sedimentação, plasticidade, retenção de água, estabilidade e área específica. É um produto pouco solúvel em água e diferentemente da maioria das substâncias, essa solubilidade diminui com o acréscimo da temperatura. A Tabela 2.4 apresenta as principais diferenças entre as características da cal virgem e da cal hidratada.

A cal hidratada é utilizada em diversas aplicações, como em tratamento de efluentes industriais e de água potável, como fertilizantes, ração animal, curtumes e gelatinas, neutralização de ácidos, matéria-prima para produção de estearato, fosfato, silicato, carbonato de cálcio, na construção civil: argamassas, blocos, tintas, concreto, revestimentos, aditivos entre outros, na estabilização de solos para pavimentação, na agricultura e na adequação e

secagem de lodos industriais (QUALLICAL, 2012). O leite de cal, uma suspensão de cal hidratada em água, é um produto economicamente viável, pois tem baixo custo e conteúdo altamente alcalino, sendo muito utilizado na clarificação do açúcar, em sistemas de limpeza de gases e em etapas do tratamento de água, como na floculação e na coagulação.

Tabela 2.4 – Propriedades da Cal Virgem e da Cal Hidratada (GUIMARÃES, 1998).

Propriedade	Cal Virgem	Cal Hidratada
Composição Química	CaO ou CaO.MgO	Ca(OH) <sub>2</sub> ou Ca(OH) <sub>2</sub> .Mg(OH) <sub>2</sub>
Sistema Cristalino	Cúbico	Hexagonal
Porosidade (%)	18 a 48	-
Peso específico (g/cm <sup>3</sup> )	3 a 3,6	2,3 a 2,9
Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	880 a 960	400 a 640
Dureza	2 a 3	2 a 3
Coefficiente de expansão (°C)	138 x 10 <sup>-7</sup>	3,34 x 10 <sup>-5</sup>
Condutividade Térmica (cal/cm/seg/°C)	0,0015 a 0,002	-
Calor específico	0,17 a 0,32	0,27 a 0,37
Calor de formação (cal/mol)	151900 a 143750	8000 a 15300
Ângulo de repouso (°C)	50 a 55	70
Solubilidade (g Cao/L a 0°C)	-	1,33
pH (em solução aquosa a 5°C)	11,7	12,4
Impurezas	Maiores Traços	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , S, ALCALIS, Ci, Mn, C, Cu, Ti, Ba, F, Zn, Pb

O hidróxido de cálcio e o hidróxido de sódio ou soda cáustica (NaOH) são os produtos mais utilizados para a neutralização de efluentes ácidos. O primeiro tem como vantagem em relação ao segundo o fato de necessitar de uma quantidade em massa menor para neutralizar a mesma massa de efluente ácido, já que são necessários 1,013 kg de cal hidratada e 1,096 kg de hidróxido de sódio para neutralizar 1 kg de ácido clorídrico, e o fato dos íons cálcio atuarem como agentes de neutralização das cargas elétricas superficiais, funcionando assim como coagulante inorgânico (QUALLICAL, 2012).

A aplicação da cal hidratada apresenta ainda outra vantagem em relação à soda cáustica. Quando aplicada a polieletrólitos, o hidróxido de cálcio forma flocos maiores devido à sua bivalência positiva, produzindo uma maior clarificação do efluente, em decorrência de uma maior superfície de contato e uma maior velocidade de decantação. Por outro lado, o hidróxido de sódio possui uma única valência positiva, o que ocasiona a formação de um floco, no mínimo duas vezes menor, e uma menor velocidade de decantação.

### 2.3 – A captura de dióxido de carbono

O aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera pode ser um dos principais responsáveis pelo aumento da temperatura da Terra. Segundo Wang e Chuang (2013), a concentração de CO<sub>2</sub> antes da Revolução industrial era de 280 ppm e atualmente é de 365 ppm. A Figura 2.4 apresenta o histórico da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera e mostra que a média do ano de 2013 foi de aproximadamente 400 ppm, um valor nunca obtido. Já a Figura 2.5 apresenta o aumento da temperatura média na Terra ao longo dos últimos anos.

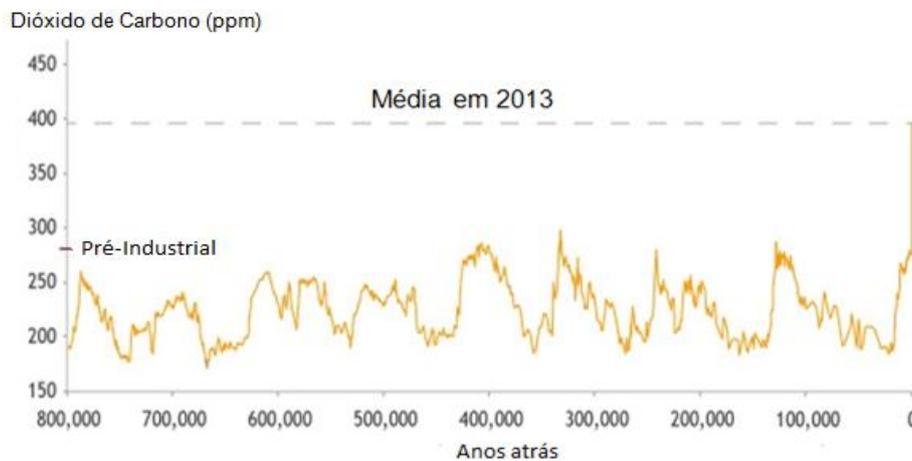


Figura 2.4 – Concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera ao longo dos anos (NOAA, 2013).

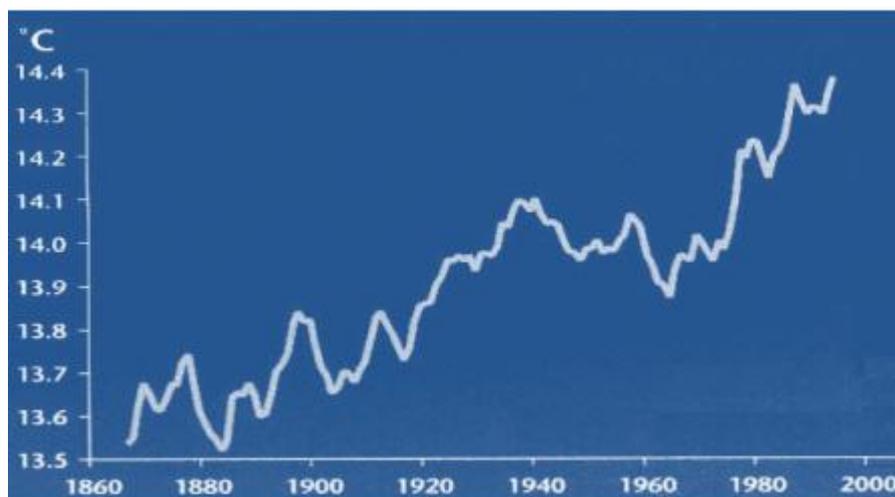


Figura 2.5 – Aumento da temperatura média da Terra ao longo dos últimos anos – Média de cinco anos (CONEJERO com dados do World Research Institute (WRI), 2006, adaptado).

A intensa utilização dos combustíveis fósseis como fonte de energia é apontada como a principal origem das emissões de dióxido de carbono e por isso muitos esforços têm sido

dedicados para o desenvolvimento de fontes renováveis que não emitam ou emitam em menor quantidade este gás. Outra alternativa, conhecida como captura e sequestro de carbono é uma tecnologia essencial para reduzir a emissão deste gás (AL-JEBOORI *et al.* 2012).

A captura de  $\text{CO}_2$  consiste em não permitir que este gás saia pela chaminé, armazenando-o em local seguro por um longo período ou utilizando-o para outro fim. Esta ferramenta ainda é utilizada em baixa escala, no entanto, no futuro pode se tornar fundamental para a estabilização da concentração desse gás na atmosfera, contribuindo para a diminuição da poluição.

Existem três estratégias para realizar a captura de dióxido de carbono: a pós-combustão, a pré-combustão e a queima com oxigênio. A Figura 2.6 apresenta, esquematicamente, estes processos.

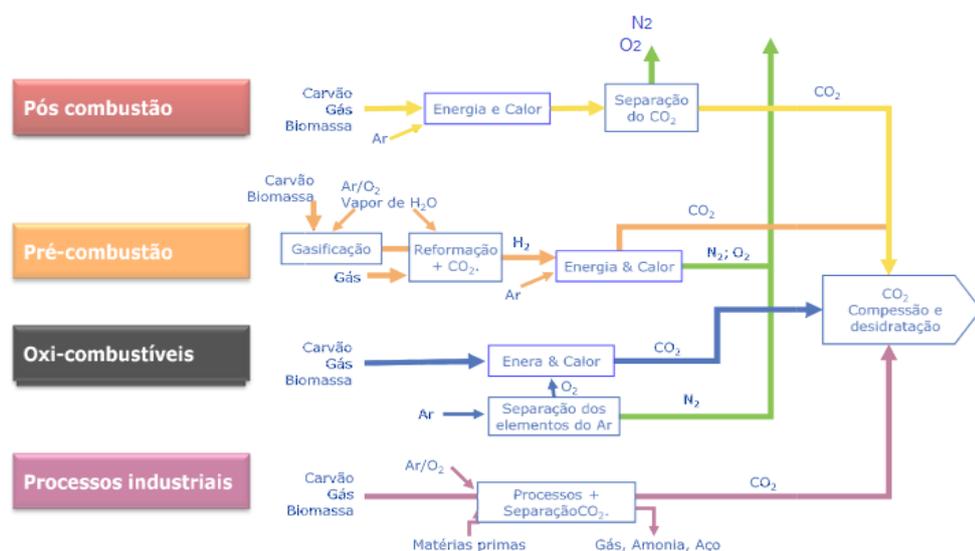


Figura 2.6 – Processos de captura de  $\text{CO}_2$  (ALVES, 2008).

A pós-combustão é a alternativa mais utilizada e consiste em separar o  $\text{CO}_2$  após a queima. Neste caso, os produtos da combustão seguem para uma coluna onde um solvente, normalmente uma amina, remove o  $\text{CO}_2$ .

Outra estratégia é a pré-combustão na qual o carbono é retirado do combustível antes da combustão para, desta forma, queimar apenas o hidrogênio e produzir somente água. Neste caso, o carvão é convertido do estado sólido para o gasoso em um gaseificador e combinado com oxigênio e água, produzindo gás de síntese ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e hidrogênio). O monóxido de carbono é então convertido em dióxido de carbono e este é separado do hidrogênio.

A terceira alternativa consiste em queimar combustíveis fósseis com oxigênio ao invés de ar, produzindo dióxido de carbono concentrado. A dificuldade deste processo é o alto preço do oxigênio puro, tornando esta tecnologia cara e pouco utilizada.

Segundo Alves (2008), a separação do  $\text{CO}_2$  também é comumente realizada nos processos industriais, porém normalmente esta separação não é feita por questões ambientais, já que depois de separado o dióxido de carbono é liberado novamente na atmosfera.

### 2.3.1 - Separação de $\text{CO}_2$ utilizando o calcário

A captura de  $\text{CO}_2$  consiste em diferentes etapas, como a separação deste gás do efluente gasoso, a compressão, o transporte e o sequestro. Dentre estas etapas, a separação é a que envolve maior custo, representando cerca de 70% do total (LU; HUGHES; ANTHONY, 2008). Muitos processos de separação de  $\text{CO}_2$  em usinas têm sido estudados, incluindo processos que utilizam separação por membranas, absorção e adsorção.

Diante disso, tem-se buscado alternativas econômicas para a separação do  $\text{CO}_2$  de gases combustíveis. Uma forma atrativa de realizar esta separação é utilizando o óxido de cálcio (WANG; CHUANG, 2013), através da realização de ciclos consecutivos das reações carbonatação-calцинаção (AL-JEBOORI *et al.* 2012), sendo a primeira a reação de formação do carbonato de cálcio a partir da reação do óxido de cálcio com o  $\text{CO}_2$  e a segunda a reação reversa. A Figura 2.7 esquematiza este processo.

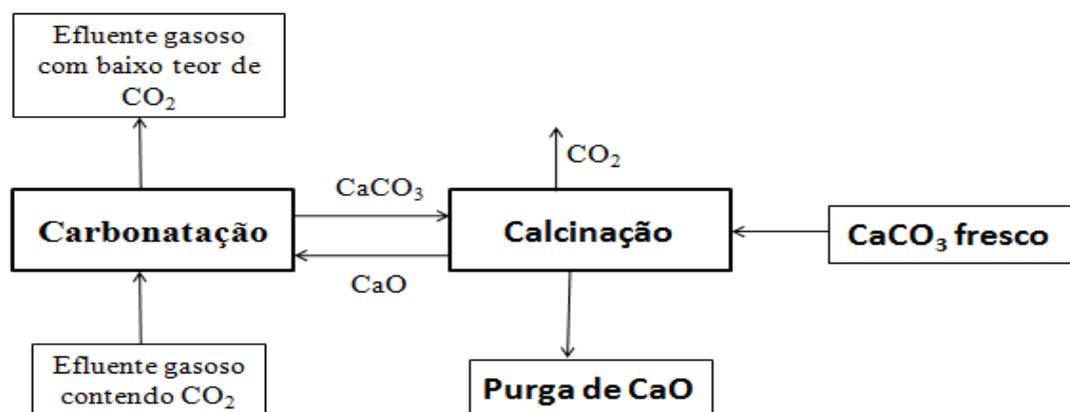


Figura2.7 – Separação do  $\text{CO}_2$  de corrente gasosa através das reações carbonatação-calцинаção (Fonte: Arquivos do autor).

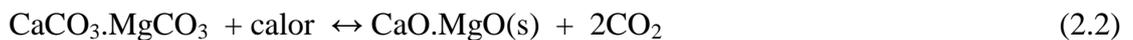
O  $\text{CO}_2$  produzido durante a reação de calцинаção pode ser armazenado em aquíferos salinos, reservatórios de petróleo ou gás natural, depósitos de carvão ou injetado diretamente

nos oceanos. Além disso, por se tratar de uma corrente contendo praticamente CO<sub>2</sub> puro, este pode ser aproveitado em processos industriais, como produção de refrigerante.

As seções 2.4 e 2.5 abordam detalhadamente as reações de calcinação e carbonatação, respectivamente.

## 2.4 – A calcinação

O processo de descarbonatação ou calcinação do carbonato de cálcio produz a cal virgem, seguindo as reações endotérmicas e reversíveis apresentadas pelas Equações 2.1 e 2.2.



Trata-se de um processo muito antigo, com elevado consumo de energia, aproximadamente  $1,18 \times 10^6$  kcal de calor por tonelada de cal produzida, e com contração de volume. A redução percentual de massa após a calcinação é denominada perda ao fogo e estima-se uma diminuição de 44% na massa original do carbonato para calcários calcíticos e de 48% para calcários magnesianos em decorrência da liberação do CO<sub>2</sub>.

A produção industrial da cal envolve etapas como a extração da matéria-prima e o seu transporte até os britadores para beneficiamento, onde segue para os moinhos, passa por uma moagem mais precisa e adquire uma granulometria mais uniforme (TOMÁS, 2007). Em seguida, o calcário segue para o peneiramento onde passa por uma seleção granulométrica. Pode-se incluir também uma etapa de lavagem, a qual contribui para retirar as impurezas do calcário (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005). A Figura 2.8 esquematiza o processo de extração do calcário e as etapas de classificação por tamanho.

Após as etapas de classificação, o calcário segue para a calcinação. As pedras maiores seguem para o topo de fornos verticais, as pequenas são alimentadas em um forno rotatório disposto na horizontal e os mais finos transportados para um pulverizador onde se fabrica o calcário moído. A Figura 2.9 esquematiza o processo de calcinação do calcário, produzindo a cal virgem.

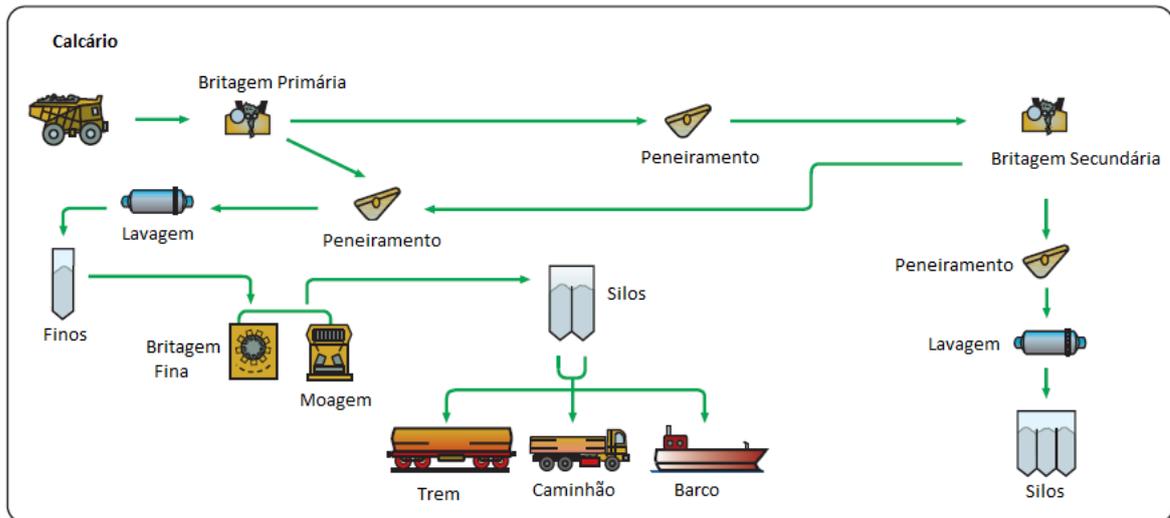


Figura 2.8 – Processo de extração mineral do calcário e etapas de seleção granulométrica (National Lime Association, 2013).

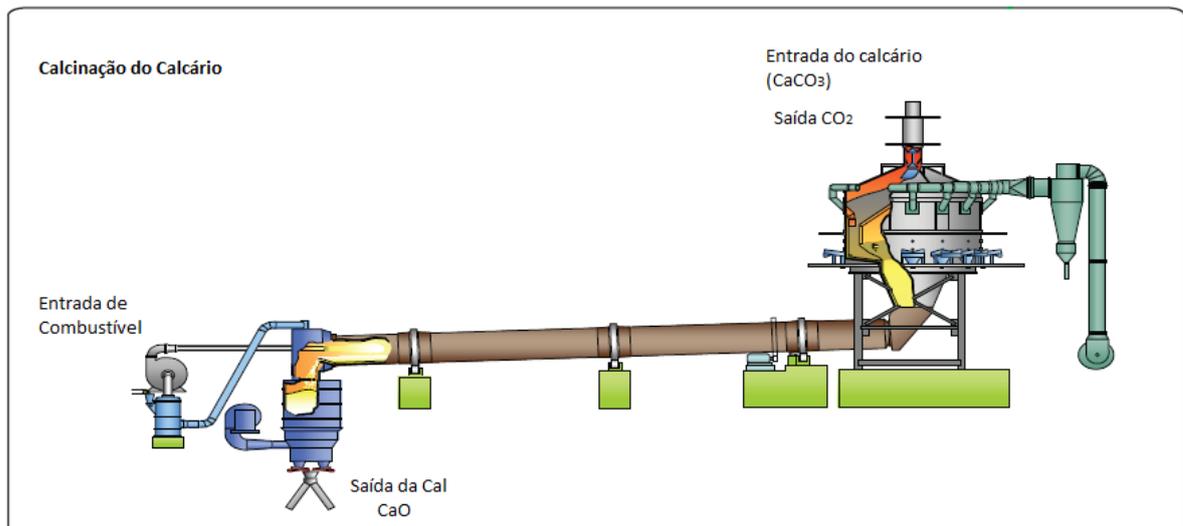


Figura 2.9 – Processo de decomposição térmica do calcário para produção da cal virgem (National Lime Association, 2013).

Desta forma, o tipo de forno utilizado na calcinação do calcário depende da granulometria. Fornos verticais são utilizados para produzir cal em pedras e fornos rotatórios ou horizontais, para produzir cal pulverizada. Os fornos, tanto os horizontais como verticais, são geralmente revestidos com tijolos refratários e tem os seus cascos confeccionados em aço. A Figura 2.10 apresenta um forno rotativo e a Figura 2.11, um forno vertical, ambos utilizados para a calcinação de calcário



Figura 2.10 – Forno Rotativo utilizado para produzir cal pulverizada (TOMÁS, 2007).

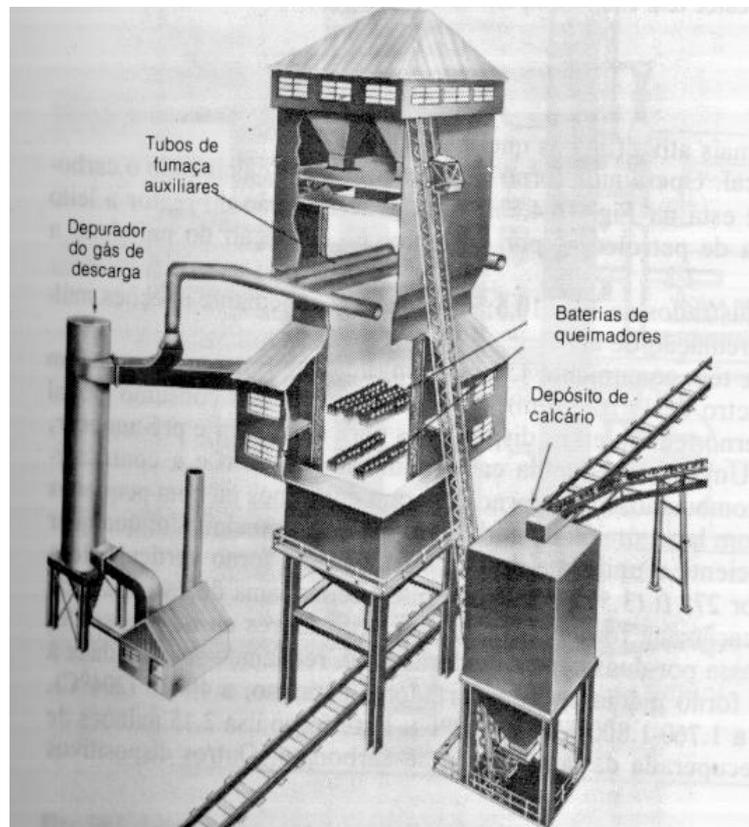


Figura 2.11 – Forno vertical para produção de cal em pedras (TOMÁS, 2007).

A cal virgem produzida pode ser embalada ou seguir para um hidratador onde se combina com água para produzir hidróxido de cálcio, conforme esquematizado pela Figura 2.12.

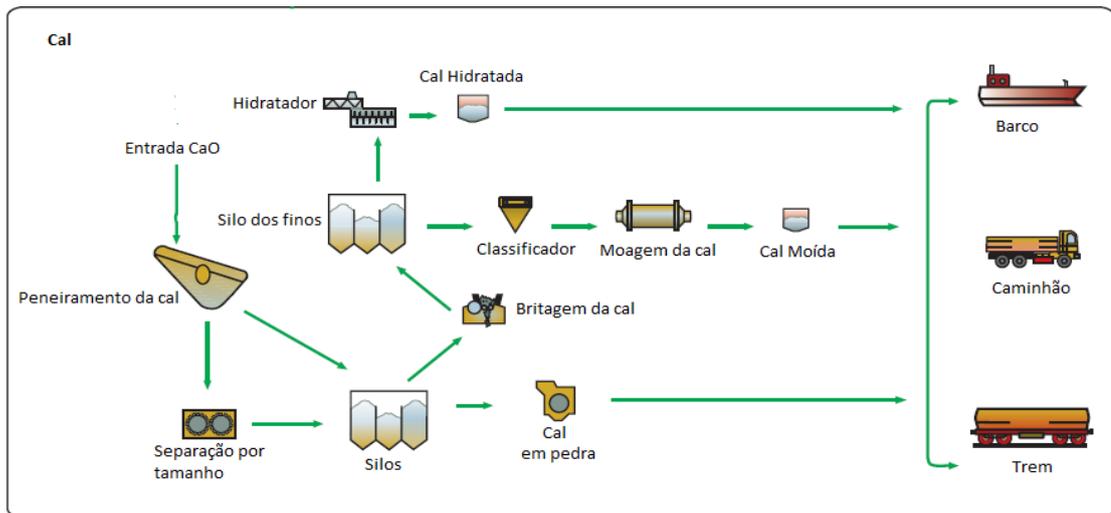


Figura 2.12 – Produção da cal hidratada e transporte para o mercado consumidor (National Lime Association, 2013).

#### 2.4.1 – Fatores que influenciam a calcinação

Segundo Sampaio e Almeida (2005), para iniciar o entendimento da calcinação do calcário é necessário considerar alguns fatores relacionados ao processo, como sua necessidade de ser aquecido até a temperatura de dissociação dos carbonatos e a manutenção desta temperatura por um período influenciado pelas suas próprias impurezas. Além disso, o dióxido de carbono liberado deve ser removido o mais rápido possível, pois este percorre uma longa distância no ambiente de calcinação até ser totalmente expelido e a sua presença leva a reação ao equilíbrio e inviabiliza a calcinação. Vale ressaltar que uma cal de qualidade apresenta baixo teor de  $\text{CO}_2$  residual.

Reis; Macedo e Silva (2010) estudaram o comportamento da calcinação em função da temperatura. A Figura 2.13 apresenta os resultados destes autores e através dela é possível observar que o carbonato de cálcio começa a se decompor em temperaturas acima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e que a temperaturas maiores que  $800\text{ }^\circ\text{C}$  é possível alcançar 100% de conversão.

Observa-se em diversos trabalhos da literatura que a temperatura influencia fortemente a calcinação e deve ser controlada durante o processo. Para o calcário calcítico, abaixo de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , a reação normalmente não ocorre e para temperaturas acima de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  normalmente ocorre a sinterização. Segundo Cristelo (2001), a temperatura ideal de calcinação dos carbonatos de cálcio é de aproximadamente  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a dos carbonatos de magnésio é mais baixa, ao redor de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Desta forma, nas condições adequadas para a decomposição do carbonato de cálcio, normalmente o carbonato de magnésio encontra-se supercalcinado.

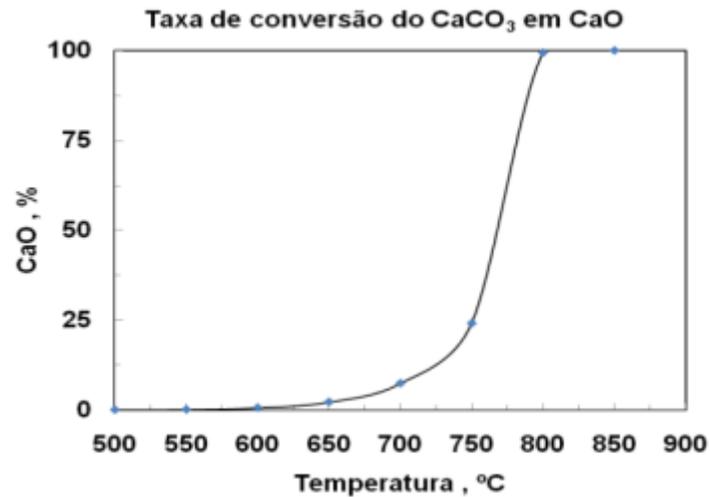


Figura 2.13 – Taxa de calcinação do carbonato de cálcio em função da temperatura (REIS; MACEDO; SILVA, 2010).

Quando a cal virgem é calcinada em temperatura acima do ideal forma-se uma camada superficial de aproximadamente 0,8 a 1,2 mm de composto de cálcio sinterizado de alta dureza que é solúvel em ácido clorídrico, porém, não é solúvel em água no tempo hábil do processo de tratamento, apresentando-se na forma de areia abrasiva. E quando a cal virgem é calcinada em temperatura abaixo do ideal, o núcleo da pedra permanece na forma de calcário, o que diminui o teor de cálcio disponível e aumenta o teor de  $\text{CO}_2$  (QUALLICAL, 2012).

A Figura 2.14 esquematiza uma pedra de cal virgem calcinada com temperatura acima do ideal: camada pouco solúvel e, abaixo do ideal: óxido de cálcio formado e resíduo de calcário.

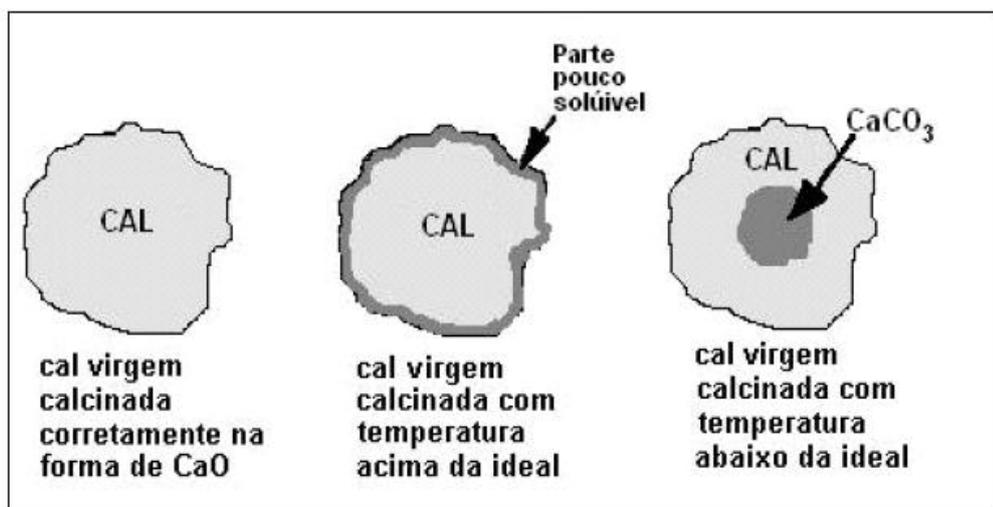


Figura 2.14 – Cal virgem bem calcinada, calcinada em temperatura acima do ideal e calcinada em temperatura abaixo do ideal (PAIVA; GOMES; OLIVEIRA, 2007).

Segundo Sampaio e Almeida (2005), outros fatores influenciam a calcinação, como as impurezas naturais presentes na rocha, as diferenças na cristalinidade e ligações entre os grãos, as variações na densidade e imperfeições na rede cristalina e as formas de difusão de gás para a superfície calcinada da rocha.

Além disso, a presença de dióxido de carbono inibe a taxa da reação de decomposição térmica do calcário e pequenos acréscimos desse gás aumentam significativamente o tempo de calcinação para uma conversão mínima desejável. A presença de CO<sub>2</sub> e água favorecem a sinterização da cal, diminuindo a sua reatividade (SOARES, 2007).

## 2.5 – A carbonatação

A carbonatação é a reação de formação de carbonato de cálcio a partir do óxido de cálcio e do dióxido de carbono, sendo considerada de grande importância devido à sua capacidade de remover o CO<sub>2</sub> de efluentes industriais. Esta reação está representada pela Equação 2.3.



Segundo Abanades e Alvarez (2003), esta reação consiste em dois estágios, sendo o primeiro muito rápido e quimicamente controlado e o segundo extremamente lento, provavelmente controlado pela difusão.

Trata-se de uma reação exotérmica e que depende diretamente da qualidade do óxido de cálcio utilizado. A velocidade da reação é também favorecida pela presença de vapor d'água, seguindo a sequência de reações representada pela Equação 2.4.



Segundo Manovic *et al.* (2009), a faixa de temperatura adequada para conduzir a carbonatação é 650-700 °C, sendo que temperaturas mais baixas implicam em uma redução da taxa de reação, exigindo um longo contato entre o CaO e o CO<sub>2</sub> ou o excesso do adsorvente no reator.

Nikulshina, Gálvez e Steinfeld *et al.* (2007), em suas pesquisas, avaliaram, para diversas temperaturas, a extensão da reação de carbonatação do hidróxido de cálcio e do óxido de cálcio na presença de 500 ppm de CO<sub>2</sub>. Segundo estes autores, a carbonatação do CaO é inicialmente

quimicamente controlada e depois passa a ser controlada pela difusão, independente da temperatura em que é conduzida. Já a carbonatação do  $\text{Ca(OH)}_2$  é toda controlada pela difusão quando conduzida em temperaturas inferiores a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  e quimicamente controlada quando realizada em temperaturas acima de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Estes autores observaram ainda que a carbonatação do  $\text{Ca(OH)}_2$  é mais rápida e alcança uma conversão maior do que a carbonatação do  $\text{CaO}$ , como pode ser observado pelas Figuras 2.15 e 2.16.

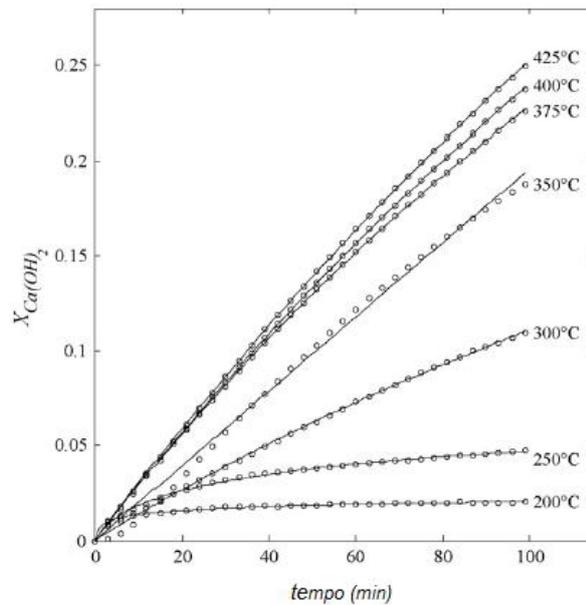


Figura 2.15 – Conversão da carbonatação do  $\text{Ca(OH)}_2$  em função do tempo (NIKULSHINA; GÁLVEZ; STEINFELD, 2007).

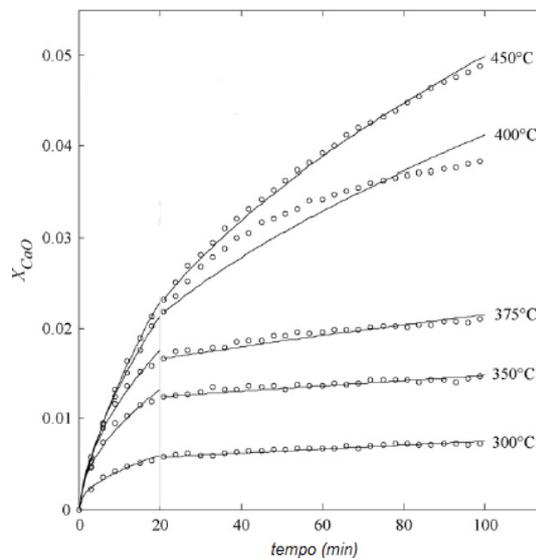


Figura 2.16 – Conversão da carbonatação do  $\text{CaO}$  em função do tempo (NIKULSHINA; GÁLVEZ; STEINFELD, 2007).

Symonds *et al.* (2009) estudaram o efeito da temperatura sobre a carbonatação ao longo de dez ciclos das reações calcinação-carbonatação. Eles variaram a temperatura de 500 a 700 °C e observaram que o efeito do aumento da temperatura não influenciou significativamente a máxima conversão alcançada.

## 2.6 – Reatividade da cal

A cal virgem pode ser classificada em mole, média ou dura de acordo com o teor de óxido de cálcio disponível e com a sua facilidade de hidratação.

A cal mole possui alta concentração de óxido de cálcio disponível e alta velocidade de hidratação e, conseqüentemente, forte poder de neutralização. A cal média possui teor de CaO disponível e velocidade de hidratação mediana. Já a cal dura apresenta baixa velocidade de hidratação, mesmo quando o teor de óxido de cálcio é alto, ou seja, esta cal não é reativa. Isto ocorre porque, conforme mencionado, quando a calcinação ocorre em temperaturas maiores do que a ideal, tem-se o processo de sinterização e a formação de cal com baixa microporosidade e área superficial específica, o que faz com que ela se hidrate lentamente.

Segundo Carvalho (2005), em boa parte das aplicações da cal, seja magnesiana, dolomítica ou calcítica, em setores como construção civil ou nas indústrias químicas, papel, tratamento de água, a reatividade inicial muito alta não é necessária, exigindo-se na maioria dos casos outras propriedades como pureza, finura e brancura.

Soares (2007) apresenta em seu trabalho curvas que mostram a influência da granulometria da cal na reatividade da mesma. A Figura 2.17 apresenta essas curvas, em que tem-se o volume de ácido clorídrico 4 N gasto para neutralizar a base em função do tempo para diferentes granulometrias. O método utilizado é o *Teste de Wuhrer* o qual permite avaliar o poder de neutralização do hidróxido de cálcio, formado a partir da adição de água à cal virgem, através da titulação com ácido clorídrico 4 N.

Cincotto (1990) também analisou o volume gasto de ácido clorídrico para neutralizar a cal hidratada pelo *Teste de Wuhrer*. Através dos resultados apresentados em seus trabalhos é possível observar uma alta reatividade inicial da cal, já que com 3 minutos são gastos 52% e com 5 minutos 84% do volume total de ácido necessário para neutralizar o hidróxido de cálcio.

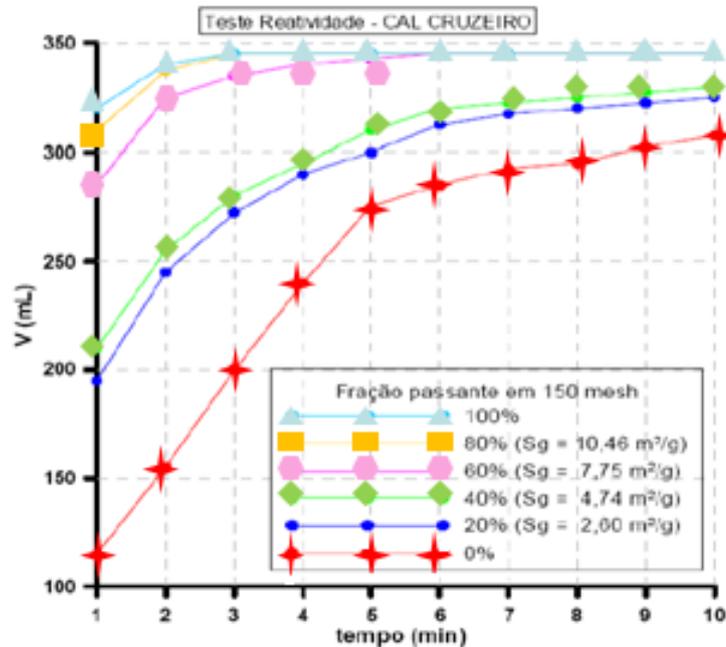


Figura 2.17 – Reatividade obtida pelo *Teste de Wuhrer*, para diferentes granulometrias da cal, utilizando a cal calcítica da Indústria de Cal Cruzeiro (SOARES, 2007, adaptado).

## 2.7 – Alternativas para evitar a sinterização do óxido de cálcio

Conforme já foi comentado, as reações reversíveis entre CaO e CO<sub>2</sub> para formar carbonato de cálcio e do CaOMgO com o CO<sub>2</sub> para formar carbonato de cálcio e magnésio podem ser aplicadas em processos de captura e controle das emissões desse gás. No entanto, com o passar dos ciclos, a eficiência de captura diminui, devido à sinterização do óxido, o que provoca a redução da reatividade do mesmo (BLAMEY *et al.* 2010 b; GONZÁLEZ *et al.* 2008). Diante disso, torna-se importante encontrar as condições ótimas das reações envolvidas, em especial as condições da decomposição térmica do carbonato de cálcio, a fim de minimizar o fenômeno de sinterização e conseguir manter uma boa reatividade do óxido ao longo de muitos ciclos.

Ridha *et al.* (2012) analisaram o efeito do tamanho das pastilhas na captura de CO<sub>2</sub> utilizando o óxido de cálcio. Esses autores observaram que pastilhas menores propiciam melhores resultados, ou seja, uma maior eficiência de captura de CO<sub>2</sub>, nos primeiros ciclos de reação, mas após cerca de 25 ciclos esse efeito é minimizado e o resultado obtido para diferentes tamanhos se torna muito próximo. Para ambos os casos, a capacidade de captura diminui ao longo dos ciclos e para os primeiros ciclos essa diminuição é mais acentuada. A Figura 2.18 ilustra os resultados obtidos por esses autores para pastilhas de 1 e 2 mm.

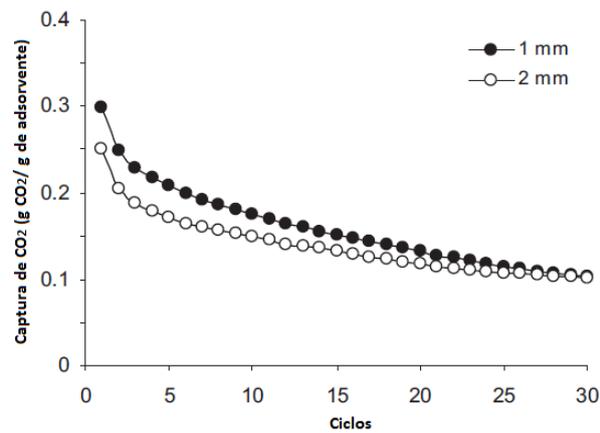


Figura 2.18 – Capacidade de captura ao longo dos ciclos de reações para diferentes granulometrias (RIDHA *et al.* 2012).

Grasa e Abanades (2006) também analisaram o efeito do tamanho das pastilhas na capacidade de captura de CO<sub>2</sub> utilizando um tipo de calcário específico e conduzindo a calcinação a 850 °C por 20 min e a carbonatação a 650 °C por 20 min. Esses autores observaram que a granulometria não exerce influência significativa sobre a conversão da carbonatação, sendo a capacidade de captura função apenas do número de ciclos. A Figura 2.19 apresenta estes resultados.

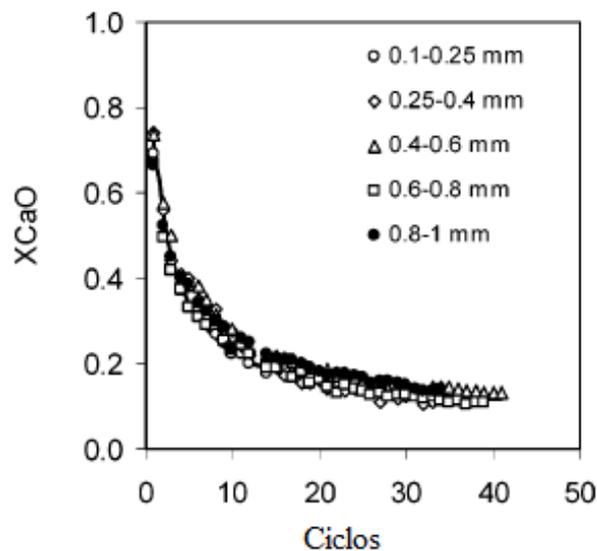


Figura 2.19 – Conversão do óxido de cálcio em função do número de ciclos para diferentes granulometrias (GRASA; ABANADES, 2006).

Já Gonzáles *et al.* (2008) analisaram o efeito da temperatura de calcinação sobre a capacidade de captura de CO<sub>2</sub>, utilizando um mesmo calcário e mantendo constante as condições da carbonatação. Estes autores observaram que para todas as temperaturas analisadas

tem-se um decaimento considerável da conversão do óxido de cálcio com o passar dos ciclos. A Figura 2.20 ilustra os resultados alcançados por estes autores.

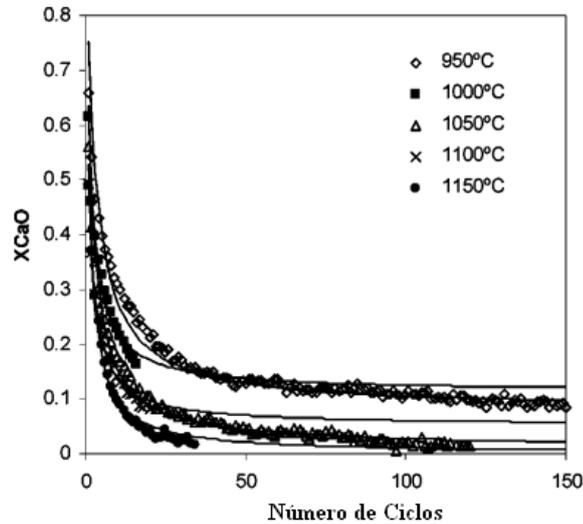
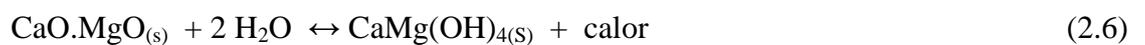


Figura 2.20 – Conversão do óxido de cálcio em função do número de ciclos para diferentes temperaturas de calcinação (GONZÁLEZ *et al.* 2008).

Existem algumas estratégias para amenizar a sinterização ou evitar que esta ocorra nos primeiros ciclos de reação. Dentre as mais comuns, tem-se a inclusão da hidratação do óxido de cálcio entre as etapas de calcinação e carbonatação, a dopagem do CaO, o pré-tratamento térmico e a utilização do carbonato de cálcio precipitado.

### 2.7.1 – Hidratação

A reação de produção da cal hidratada, também conhecida como *slaking process* é altamente exotérmica. Quando a água reage com a cal virgem calcítica produz a cal hidratada calcítica e quando reage com a cal virgem dolomítica produz a cal hidratada dolomítica, conforme é apresentado pelas Equações 2.5 e 2.6.



Para a cal calcítica, a reação libera 272 kcal/kg cal e para a cal dolomítica, a reação libera 211 kcal/kg cal. Deve-se utilizar água em excesso para que ocorra a hidratação completa, pois devido à elevada liberação de calor, a água chega a ferver.

Segundo Guimarães (1997) *apud* Niques (2003), quando a hidratação é realizada com água em excesso, os grãos maiores se hidratam rapidamente na superfície com enorme perda de porosidade, o que dificulta a passagem de água para o interior das partículas. Neste caso, a hidratação é sufocada antes da ruptura das partículas componentes e diz-se que a cal foi “afogada”. No entanto, quando o volume de água não é adequado, há geração de calor excessivo em determinados pontos da massa de cal virgem, o que pode desidratar a partícula vizinha de hidrato já formado e, devido ao aumento das dimensões dos cristais (na transformação hidrato/óxido), impedir também a penetração da água para o interior da partícula. Diz-se que a cal foi “requeimada” e os defeitos são os mesmos da cal “afogada”.

A cal virgem reage muito facilmente com a água, adsorvendo-a em seus poros rapidamente após o contato. Por isso deve ser protegida durante o armazenamento e transporte de modo a evitar o seu contato com a umidade e a sua consequente hidratação, pois, pelo fato da cal virgem ser altamente higroscópica, esta se hidrata até mediante a exposição ao ar. Esta reação, altamente exotérmica, pode liberar calor suficiente para provocar incêndios em materiais combustíveis.

Segundo Ritchie e Xu (1990), a hidratação da cal virgem se dá em três etapas, sendo que na primeira o óxido de cálcio é convertido em hidróxido de cálcio. Na segunda etapa, tem-se a dissolução do hidróxido de cálcio e a formação dos íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $(\text{OH})^-$ , segundo a reação a seguir:



Na terceira e última etapa, tem-se a difusão dos íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $(\text{OH})^-$  na solução bulk.

Segundo Guimarães (1998), apesar dos óxidos de cálcio e magnésio iniciarem a hidratação ao mesmo tempo, o primeiro reage com velocidade muito maior. A cal virgem implode assim que entra em contato com a água e em torno de seu grão forma-se uma solução supersaturada. Neste instante, íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $(\text{OH})^-$  aparecem na solução, em proporção determinada pela estrutura cristalina do óxido e pela temperatura já atingida. A formação e cristalização do hidróxido de cálcio iniciam-se assim que ocorre a formação de um número suficiente de íons. Por outro lado, inicia-se, lentamente, a hidratação do óxido de magnésio.

Desta forma, devido às condições termodinâmicas de decomposição nas cales dolomíticas, o óxido de magnésio é sempre super calcinado em relação ao óxido de cálcio e, conseqüentemente, de hidratação mais lenta (CINCOTTO, 1985). Além de reagir mais lentamente com a água do que a cal calcítica, parte das cales magnesianas e dolomíticas não chegam a hidratar. Estas possuem cerca de 10% a 20% de seu óxido na forma hidratada, exceto no caso das cales altamente reativas mantidas em silo de retenção que podem ter até 95% de seu óxido hidratado e quando se utiliza altas temperaturas e pressão no hidratador todo o MgO se hidrata (GUIMARÃES, 1998).

Segundo Yin *et al.* (2012), a hidratação pode ser considerada um método promissor de regeneração dos óxidos de cálcio sinterizados. Isso ocorre devido à melhoria na porosidade interparticular e ao aumento da friabilidade do calcário hidratado (SANTO, 2013).

Lu, Hughes e Anthony (2008) realizaram testes de captura de dióxido de carbono utilizando ciclos de calcinação – carbonatação, sem passar pela etapa de hidratação. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com uma eficiência de captura de CO<sub>2</sub> maior que 95% no primeiro ciclo e superior a 72% após mais de 25 ciclos.

Phalak, Deshpande e Fan (2012) concluíram em seus trabalhos que a utilização de vapor a altas temperaturas para hidratar o óxido de cálcio mantém a reatividade deste por um número maior de ciclos, diminuindo a sinterização mesmo após a calcinação a altas temperaturas. Os autores compararam a capacidade de captura ao longo de cinco ciclos de reações com calcários de diferentes regiões e para todos os casos testados os resultados obtidos acrescentando a etapa intermediária da hidratação foram mais promissores do que os alcançados apenas com as reações calcinação-carbonatação. A Figura 2.21 ilustra os resultados obtidos por esses autores, para calcários de diferentes origens, sendo a capacidade de captura calculada em termos da relação entre o CO<sub>2</sub> capturado e o CaO presente na amostra, descontando os inertes.

### **2.7.1.1 – Fatores que influenciam a reação de hidratação**

A taxa de reação e a reatividade da cal virgem estão relacionadas com a temperatura da calcinação que a produziu. De acordo com Cristelo (2001), cales altamente reativas são obtidas quando a calcinação é conduzida na temperatura ideal. Ritchie e Xu (1990), em seus trabalhos, avaliaram a relação existente entre a taxa de hidratação e a temperatura e o tempo de calcinação, através da comparação entre a hidratação da cal calcinada a 920 °C por um período de 10 horas e deste mesmo material passando por um aquecimento adicional até 1020 °C por mais 1,5 hora. Os resultados mostraram que a taxa de hidratação da cal que passou pelo aquecimento adicional

foi mais lenta e isso ocorre porque altas temperaturas e longos tempos de calcinação provocam a coalescência das partículas de cal e a redução da taxa de hidratação.

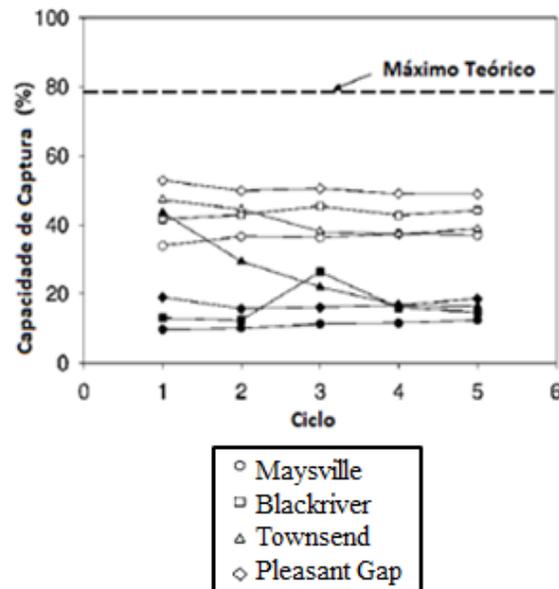


Figura 2.21 – Capacidade de captura de dióxido de carbono utilizando calcários de diferentes origens. Símbolos sólidos representam a capacidade de captura de dióxido de carbono após a hidratação e símbolos vazios a capacidade de captura após a calcinação (PHALAK; DESHPANDE; FAN, 2012, adaptado).

A qualidade da cal hidratada também depende diretamente da boa realização do processo de calcinação de forma a evitar a presença de resíduos insolúveis, seja proveniente da formação de silicatos ou aluminatos quando a calcinação é conduzida a temperaturas superiores a ideal ou da coexistência de calcário não calcinado quando são utilizadas temperaturas muito baixas.

A temperatura inicial da água utilizada influencia a velocidade deste processo, pois a taxa de dissolução da cal cresce com o aumento da mesma. Além disso, este parâmetro também exerce influência sobre o tamanho das partículas de hidróxido de cálcio produzido, já que a temperaturas menores partículas mais grosseiras são obtidas (KEMPERL; MACEK, 2009).

A cinética de hidratação do óxido de cálcio a hidróxido é favorecida pela diminuição da granulometria das partículas. Segundo Cristelo (2001), a granulometria da cal influencia a sua velocidade de hidratação, pois quanto maior a granulometria, menor é a velocidade. Ritchie e Xu (1990) também concluíram em seus trabalhos que o aumento do tamanho das partículas diminui a velocidade da hidratação, assim como Fu e Wei, (1996), que propuseram a redução da granulometria da cal como uma das formas de aumentar a sua reatividade. Isso ocorre porque a hidratação da cal, por envolver sólido e líquido, é limitada pela transferência de massa, e

partículas com granulometria menor possuem maior área superficial e oferecem menor resistência ao transporte de massa durante a reação.

Segundo Zozulya *et al.* (1980) *apud* Ritchie e Xu (1990), esta reação é controlada pela difusão e favorecida pelo aumento da área específica e da temperatura em que a reação ocorre. Além disso, os autores concluíram que este processo é influenciado pelo grau de supersaturação da fase. Ovechkin *et al.* (1972) *apud* Ritchie e Xu (1990) também concluíram que essa reação é controlada pelo menos na fase final de reação, pela difusão, mas observaram pequena influência do tamanho das partículas.

De acordo com Kemperl e Macek (2009), a hidratação de óxido de cálcio com granulometria mais grosseira produz partículas de hidróxido de cálcio mais finas do que quando partículas de óxido de cálcio menos grossas são utilizadas. Além disso, quanto maior a distribuição de tamanho das partículas do hidróxido de cálcio, maior a granulometria do carbonato de cálcio precipitado obtido.

Silva (2007) estudou a hidratação de um tipo de cal específico e concluiu que pequenos tamanhos de partículas de óxido de cálcio (0,144 mm) e altas temperaturas (acima de 74 °C) contribuem para a redução do resíduo insolúvel e para o aumento da área específica do hidróxido de cálcio, aumentando assim a sua reatividade.

As condições de produção e a conseqüente qualidade da cal hidratada determinam a sua utilização. Segundo Niques (2003), a cal de qualidade ruim pode provocar problemas na construção civil, como fissurações nas argamassas de revestimento. Portanto, antes de ser aplicada em argamassas, a cal virgem deve permanecer em contato com a água por um período de tempo suficiente para que ocorra a sua total hidratação.

### **2.7.2 – Dopagem**

A dopagem do CaO consiste em incorporar um material inerte a fim de aumentar a estabilidade e durabilidade. Segundo Al-Jeboori *et al.* (2012), a dopagem do adsorvente natural pode diminuir a taxa de diminuição da reatividade, pois aumenta os poros cerca de 100 nm de diâmetro após um significativo número de ciclos.

Dentre os elementos que podem ser utilizados na dopagem estão o magnésio, o cobre, o alumínio, o lítio, o cromo, o cobalto. Segundo Zhang *et al.* (2013), dopantes a base de alumínio possuem maior durabilidade após múltiplos ciclos de carbonatação e calcinação. A dopagem apresenta como desvantagem a difícil aplicabilidade em escala industrial.

Qin *et al.* (2013) realizaram experimentos com CaO dopado com óxido de cobre e observaram que todos adsorventes apresentaram boa reatividade, mas para todos ocorreu uma contínua perda da capacidade do óxido de cálcio. Segundo os autores, todos os adsorventes sintéticos apresentaram melhor capacidade de captura de CO<sub>2</sub> quando o Cu/CuO passou por pré-tratamento térmico a altas temperaturas, porém este tratamento não deve ser a primeira opção devido aos custos elevados.

### 2.7.3 – Pré-tratamento térmico

Outra forma de evitar a sinterização é através do pré-tratamento térmico do calcário a altas temperaturas em atmosfera inerte, o qual também contribui para aumentar a estabilidade da estrutura ao longo dos ciclos de reações. Segundo Santo (2013), de forma geral, os adsorventes que passam por pré-tratamento mantêm a reatividade por um número maior de ciclos quando comparado com os que não passaram pelo tratamento.

### 2.7.4 – Carbonato de cálcio precipitado

O processo de recarbonatação da cal hidratada, ou seja, o seu borbulhamento por dióxido de carbono produz o carbonato de cálcio precipitado (CCP). A Figura 2.22 esquematiza este processo.

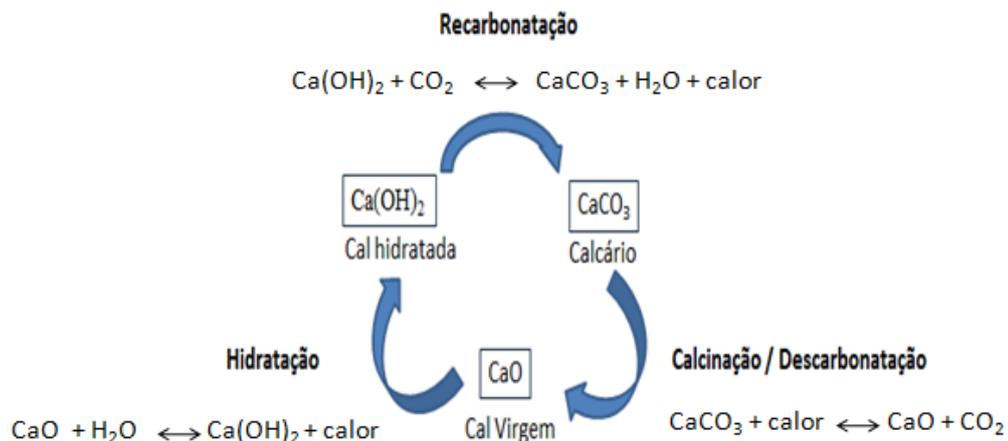


Figura 2.22 – Ciclo industrial de produção do carbonato de cálcio precipitado (Fonte: Arquivos do Autor).

O CCP é um produto com alto valor agregado, elevado índice de alvura e maior pureza do que o carbonato de cálcio natural. Isto ocorre porque durante o seu processo de produção as impurezas são removidas.

Dentre as suas principais aplicações destaca-se a produção de plásticos e produtos farmacêuticos. O CCP é utilizado frequentemente como carga na produção de papel, devido ao fato do mesmo possuir melhor opacidade, melhorar a dispersão da luz e a capacidade de impressão do papel quando comparado com o carbonato de cálcio natural.

Além disso, segundo Santo (2013), o CCP possui maior mesoporosidade do que o calcário, sendo portanto menos suscetíveis ao bloqueio dos poros e mais reativos. Dessa forma, quando o CCP é utilizado em substituição ao calcário nas reações, a perda da reatividade devido à sinterização é menor.

## **2.8 – Considerações finais**

Neste capítulo foram discutidos os itens necessários para compreender a proposta e o desenvolvimento deste trabalho. Através da Revisão Bibliográfica foi possível observar que, segundo diversos autores, a cal virgem produzida em condições inadequadas é pouco reativa, apresentando dificuldade para se hidratar. Além disso, observou-se que processos de separação de CO<sub>2</sub> utilizando CaO são interessantes, porém a capacidade de captura ao longo dos ciclos de reações diminui, devido ao processo de sinterização e consequente perda da reatividade. Porém, mesmo com a diminuição da capacidade de captura, a utilização de adsorventes a base de cálcio é viável, por se tratar de uma matéria-prima barata e abundante. A corrente de CO<sub>2</sub> produzida durante a calcinação possui alto teor deste gás, o qual pode ser armazenado em local seguro, como reservatórios de petróleo, ou aproveitado em processos como produção de refrigerante. Diante disso, torna-se interessante estudar o aproveitamento do resíduo rico em calcário, sendo importante determinar suas condições ideais de calcinação, objetivo deste trabalho.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 – Etapas do Trabalho**

Para cumprir os objetivos propostos por este trabalho, dividiu-se a metodologia em duas etapas: caracterização do resíduo e realização de ciclos de reações calcinação-hidratação-carbonatação. Nesta segunda etapa, delineou-se um Planejamento Composto Central e avaliou-se a qualidade do produto da calcinação, através da Norma ASTM-C-110-76. Ainda, monitorou-se a capacidade de captura de CO<sub>2</sub>, através da análise termogravimétrica do produto da carbonatação. A descrição detalhada de cada etapa é apresentada ao longo deste capítulo.

#### **3.2 – Materiais utilizados**

A seguir serão apresentados os materiais utilizados neste trabalho.

##### **3.2.1 – Reagentes**

Os reagentes utilizados na execução deste trabalho estão relatados a seguir.

- Água destilada;
- Dióxido de carbono, pureza 99,8% (*IBG*);
- Argônio (inerte), pureza 99,99999% (*IBG*);
- Ar comprimido;
- Resíduo da concentração da apatita da Unidade de Cajati da Vale Fertilizantes.

##### **3.2.2 – Equipamentos utilizados**

Os equipamentos e acessórios utilizados nos experimentos estão listados a seguir.

- Unidade multipropósito com o layout apresentado na Figura 3.1. A tubulação é feita de aço inox;
- Cronômetro digital;
- Termômetro de vidro com precisão de 0,5 °C;
- Balança Analítica com precisão de 0,00001 g, modelo AUW220D (*Shimadzu*);
- Reator reto de quartzo com 31,7 mm de altura, 12 mm de diâmetro externo e 1 mm de espessura;
- Controlador e Indicador de Temperatura, modelos N1040 e N1200 (*Novus*);
- Vidraria e porcelanas laboratoriais em geral;
- Forno Watlow;
- Forno Mufla;
- Bomba, modelo 1440-A-30-5-CE (*Eldex Laboratories Inc*);
- Agitador magnético, modelo rka RH basic1 (*Alfamare*);
- Difratorômetro de Raios X, modelo Miniflex (*RIGAKU*);
- Equipamento de adsorção de N<sub>2</sub>, modelo Quantasorb Jr. (*Quantachrome*);
- Analisador Termogravimétrico, modelo DTG 60 (*Shimadzu*).

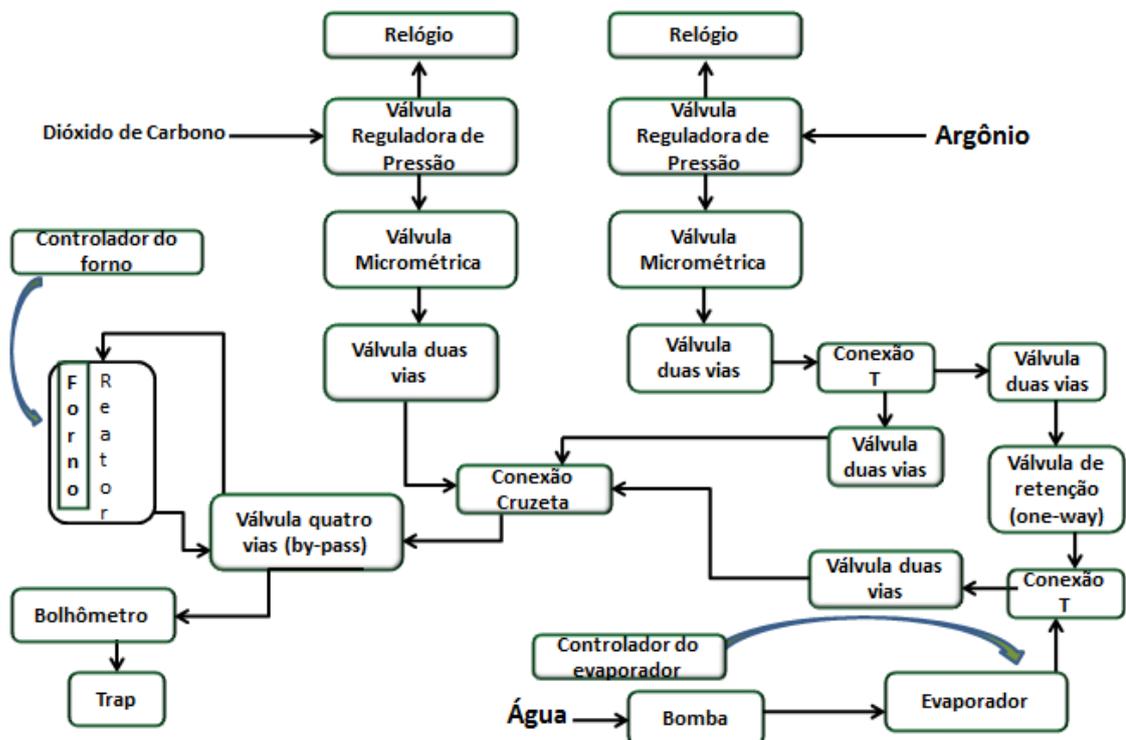


Figura 3.1 – Fluxograma detalhado da unidade experimental utilizada para realizar as hidratações e carbonatações.

### 3.3 – Homogeneização do resíduo

Foram recebidos 150 Kg do resíduo proveniente da unidade de Cajati-SP da Vale Fertilizantes e realizou-se a homogeneização do material por quarteamento.

Primeiramente, dividiu-se o material em quatro regiões aproximadamente iguais e cada região recebeu uma numeração de 1 a 4. Em seguida, realizou-se a junção dos quartos opostos, (1 a 3) e (2 a 4). Por fim, misturou-se as duas regiões e repetiu-se o mesmo procedimento por dez vezes. Após a homogeneização, o resíduo foi dividido em vinte partes iguais para estocagem.

### 3.4 – Caracterização das Amostras

Devido à similaridade entre as propriedades físicas dos minerais carbonatados, a distinção entre eles requer análises mais precisas através de técnicas como difração de raios X, análise termogravimétrica, área específica, entre outras.

#### 3.4.1 – Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada no equipamento Mastersizer Micro da marca Malvern Equipments do Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. As análises foram feitas colocando o resíduo em solução aquosa sobre os seguintes parâmetros: *PumpSpeed* – 2300 rpm, *Ultrasonic Displacement* – 10,00; *Ultrasonic Timer* – 0.30. O banho ultrasônico e o dispersante calgon foram utilizados para separar as moléculas que poderiam estar ligadas por forças iônicas, o que possibilita a obtenção de resultados precisos nas análises granulométricas.

#### 3.4.2 – Fases Cristalinas

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes no resíduo rico em calcário e no produto das reações. Os difratogramas foram adquiridos num intervalo de  $2\theta$  variando-se de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  e taxa de varredura de 2 segundos por passo. Realizou-se as medidas em um difratômetro da marca RIGAKU, modelo Miniflex, do Laboratório de Multiusuários da Universidade Federal de

Uberlândia, utilizando radiação à linha  $K\alpha$  do cobre com comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,5406 Å e filtro de níquel a 30 kV e 30 mA.

Para identificar as fases cristalinas das amostras, comparou-se as linhas observadas nos difratogramas com fichas-padrão (arquivos JCPDS). Para o CaO utilizou-se a ficha JCPDS 01-082-1690, para a Calcita utilizou-se a JCPDS 01-072-1651, para a aragonita, a ficha JCPDS 01-071-2396, para a dolomita a ficha JCPDS 01-071-1662, para o MgO, o arquivo JCPDS 01-079-0612 e para o  $\text{Ca(OH)}_2$  utilizou-se a ficha JCPDS 04-0733. Estes arquivos estão apresentados no Anexo I.

### 3.4.3 – Área específica

Neste trabalho, determinou-se a área superficial específica pelo método da adsorção gasosa. Tal método se baseia na determinação da quantidade de um gás inerte necessária para formar uma monocamada sobre a superfície analisada a uma temperatura constante. O modelo escolhido para descrever esse fenômeno foi o Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), o qual determina a área específica de sólidos a partir de isotermas de adsorção. Este modelo considera que apenas a primeira camada das moléculas adsorvidas está ligada por forças de adsorção.

O equipamento utilizado para determinar a área superficial específica foi o Quantsorb Jr. da marca Quantachrome, do Laboratório de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, o qual está apresentado pela Figura 3.2.



Figura 3.2 – Equipamento de adsorção de  $\text{N}_2$ , modelo Quantsorb Jr., utilizado para determinar a área superficial específica através do Modelo B.E.T.

Este equipamento possui um detector de condutividade térmica, o qual realiza as medidas em sistema dinâmico e aberto. Para a realização dos testes, variou-se a pressão parcial de  $\text{N}_2$  em He de 0,10 a 0,30 e as amostras foram desgaseificadas sob fluxo de gás inerte (He) à

403 K, por um período de 12 horas. As isotermas de adsorção foram medidas a 77 K, usando nitrogênio com 99,998% de pureza e hélio como gás de arraste.

#### 3.4.4 – Análise termogravimétrica

As análises térmicas abrangem um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, mantendo esta submetida a uma programação controlada. São utilizados principalmente em estudos detalhados da decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, reações no estado sólido e determinação de umidade. Essas análises permitem determinar várias propriedades importantes de um material, como estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solventes, pureza, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos e inflamabilidade. Dentre estas técnicas, têm-se as análises termogravimétricas (ATG), em que a variação de massa de uma determinada amostra é monitorada em função da temperatura, obtendo um gráfico conhecido como curva termogravimétrica (curva TG). A primeira derivada desta curva permite visualizar com maior precisão a faixa de temperatura na qual ocorre uma determinada etapa de decomposição.

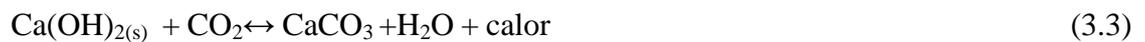
Neste trabalho, a fim de determinar a faixa de temperatura em que o resíduo estudado começa a se decompor, realizou-se análises termogravimétricas sob fluxo de  $N_2$  com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e variação da temperatura de 25 a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . O equipamento utilizado foi o analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da marca Shimadzu, do Laboratório de Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia. Este equipamento está representado pela Figura 3.3.



Figura 3.3 – Analisador Termogravimétrico Shimadzu DTG 60.

### 3.5 – Ciclos de reações

Para avaliar a reatividade do óxido de cálcio e a capacidade de captura de dióxido de carbono, foram realizados 5 ciclos das reações calcinação-hidratação-carbonatação para cada condição experimental, sendo a temperatura e o tempo de residência fixos para a carbonatação e a hidratação e, para a calcinação, determinados pelo Planejamento Composto Central (PCC) que será descrito no item 3.6. A decisão de variar apenas as condições da calcinação decorre do fato desta etapa ser a principal responsável pela sinterização, já que é conduzida a temperaturas mais elevadas. A sequência de reações realizadas em cada ciclo está representada pelas Equações 3.1, 3.2 e 3.3.



A Figura 3.4 representa esquematicamente a unidade utilizada para execução das reações.

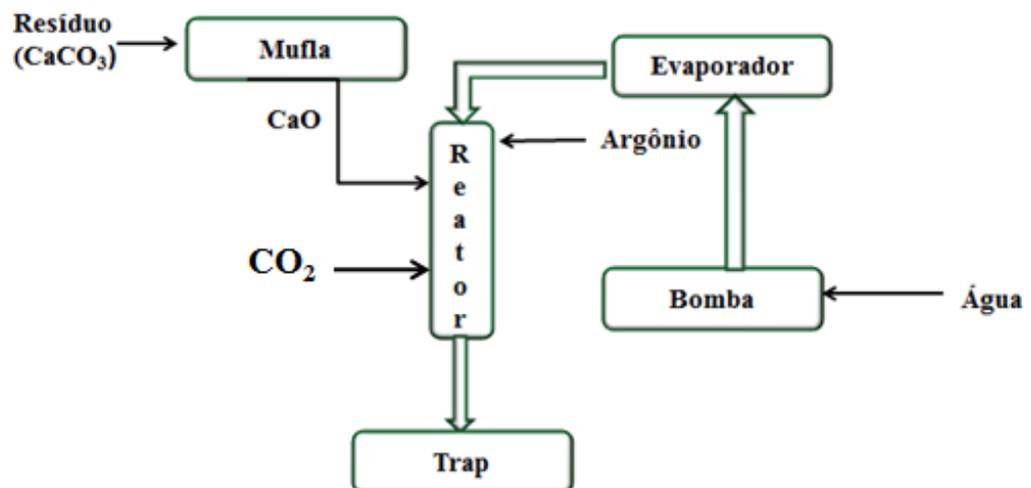


Figura 3.4 – Esquema simplificado da Unidade Experimental utilizada para realizar os ciclos de reações calcinação-hidratação-carbonatação.

### 3.5.1 – Calcinação

As reações de calcinação foram conduzidas em forno mufla, com rampa de aquecimento de 10 °C/min controlada por um controlador PID e sob fluxo de ar comprimido de 30 ml/min para eliminar o CO<sub>2</sub> do ambiente reacional.

Na primeira calcinação de cada ciclo, pesou-se 15 g, em um cadinho de cerâmica, do resíduo estudado e inseriu-se o mesmo no forno mufla. Depois, ao fim de cada carbonatação, o produto era colocado novamente em um cadinho de cerâmica e inserido no forno mufla para ser calcinado novamente. As condições de temperatura e tempo de residência foram determinadas pelo Planejamento Composto Central (PCC) que será descrito no item 3.6.

### 3.5.2 – Hidratação

A reação de hidratação do óxido de cálcio, produzindo o hidróxido de cálcio, foi introduzida como etapa intermediária a fim de minimizar a sinterização. Assim, sempre após a calcinação, o produto era retirado da mufla e inserido no reator para ser hidratado.

Durante essa etapa, água líquida era bombeada em temperatura ambiente e vaporizada em um evaporador, sendo aquecida até 150 °C antes de ser alimentada ao reator. A hidratação foi conduzida a 500 °C por 30 min (PHALAK; DESHPANDE; FAN, 2012), em um reator reto de leito fixo feito de quartzo. A relação molar de vapor alimentado foi 90% de vapor d'água para 10% de argônio, sendo que este último foi utilizado para ajudar a carregar o vapor até o reator (PHALAK; DESHPANDE; FAN, 2012). Segundo Wang *et al.* (2012), a pressão parcial de cerca de 0,9 atm do vapor d'água a 500 °C favorece termodinamicamente a hidratação.

### 3.5.3 – Carbonatação

As reações de carbonatação foram conduzidas no mesmo reator em que ocorreram as hidratações. Após cada etapa de hidratação, o sólido permanecia no reator para passar pela carbonatação e ao fim desta reação, removia-se o sólido do reator para ser calcinado na mufla.

Devido à etapa controlada pela difusão, não é interessante conduzir a carbonatação a baixas temperaturas. Segundo Manovic *et al.* (2009), a faixa de temperatura adequada para conduzir a carbonatação é 650-700 °C. Neste trabalho, esta reação foi conduzida a 650 °C por 30 min (PHALAK; DESHPANDE; FAN, 2012), e a relação molar foi 15% de CO<sub>2</sub> e 85% de argônio (RIDHA *et al.* 2012), para simular os processos de pós-combustão.

### 3.6 – Planejamento Composto Central

A reatividade do óxido de cálcio produzido durante a reação de calcinação depende da escolha adequada das condições reacionais. Dentre as variáveis que afetam diretamente a produção do óxido de cálcio, destacam-se a temperatura e o tempo de residência da calcinação, a granulometria e a composição do calcário utilizado. Neste trabalho, optou-se por diminuir o tempo gasto no processo e, pelo fato do resíduo estudado possuir a granulometria fixada pela usina de Cajati, decidiu-se não incluir este fator no Planejamento Composto Central (PCC). Diante disso, escolheu-se estudar especificamente os efeitos da temperatura e do tempo de calcinação sobre a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> e a reatividade do óxido de cálcio. Optou-se ainda por fixar as condições da hidratação e da calcinação, pois, conforme comentado, a calcinação, por ser conduzida a temperaturas maiores, é a etapa em que ocorre a sinterização.

O planejamento foi delineado com 5 réplicas no centro e fator de ortogonalidade  $\alpha=1,267$ . A Tabela 3.1 apresenta a matriz do planejamento e a Tabela 3.2 mostra os valores dos 5 níveis das variáveis selecionadas.

Tabela 3.1 – Planejamento Composto Central.

Experimento	Temperatura	Tempo
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	-1,267	0
11	+1,267	0
12	0	-1,267
13	0	+1,267

Tabela 3.2 – Níveis das variáveis do PCC.

Variável	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Temperatura (°C)	723	750	850	950	977
Tempo de residência (min)	11	15	30	45	49

As respostas do PCC são o aumento da temperatura após dez minutos de reação do produto da calcinação com água seguindo a metodologia ASTM-C-110-76 que será descrita no item 3.7 e a redução percentual da massa, após a decomposição térmica do produto da carbonatação, monitorada pelo analisador termogravimétrico, conforme descrito no item 3.8.

### 3.7 – Reatividade da Cal

Neste trabalho, utilizou-se a Norma ASTM-C-110-76 para avaliar a reatividade da cal. Essa metodologia utiliza um frasco calorímetro “DEWAR” com tampa, provido de um agitador mecânico e de um termômetro.

Segundo esta norma, a amostra de cal virgem deve ser adicionada ao frasco na temperatura de 24 °C para a cal calcítica e 40 °C para a dolomítica, sob agitação com 300 rpm. A primeira leitura da temperatura é feita 30 segundos após o início do ensaio e as seguintes são feitas com intervalos de um minuto até conseguir alcançar a temperatura máxima de hidratação. A Figura 3.5 apresenta a unidade experimental utilizada neste trabalho para realizar o teste descrito pela Norma ASTM-C-110-76.



Figura 3.5 – Unidade Experimental utilizada para avaliar a reatividade da cal segundo a Norma ASTM-C-110-76.

Desta forma, neste trabalho, para analisar a reatividade da cal, submeteu-se uma amostra do produto de cada calcinação de todos os ciclos de reações à metodologia ASTM-C-110-76. Utilizou-se a proporção de 1g de sólido para 4 mL de água e monitorou-se o aumento da temperatura nos primeiros 10 minutos para comparar a reatividade inicial de todas as cales produzidas .

### **3.8 – Determinação do percentual de dióxido de carbono capturado**

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar o percentual de CO<sub>2</sub> capturado, após cada etapa de carbonatação. Essas análises foram realizadas sob fluxo de N<sub>2</sub>, com taxa de aquecimento de 20 °C/min e a temperatura variando da ambiente até a temperatura da calcinação correspondente ao ciclo que originou a amostra. Após atingir a temperatura desejada, esta era mantida por um tempo correspondente ao tempo de residência da calcinação. Assim, foram simuladas as mesmas condições das calcinações, ou seja, se a amostra foi calcinada a 950 °C por 15 min, após a carbonatação ela foi submetida à análise termogravimétrica com a temperatura variando da ambiente até a 950 °C, quando então era mantida a esta temperatura por 15 min.

Sabe-se que a liberação de CO<sub>2</sub> é responsável pela redução da massa durante a decomposição térmica do calcário. Dessa forma, monitorou-se a redução da massa durante as análises termogravimétricas e determinou-se a capacidade de captura em termos da relação massa de CO<sub>2</sub> por massa de adsorvente.

### **3.9 – Avaliação da influência da granulometria nas condições ótimas**

Ao fim dos experimentos propostos pelo PCC, foram encontrados os ajustes para o aumento da temperatura nos testes de reatividade segundo a metodologia ASTM-C-110-76 e para a capacidade de captura de CO<sub>2</sub>, ambos em função da temperatura e do tempo de residência da calcinação e em seguida, calculou-se os pontos ótimos dessas variáveis.

Para verificar se os pontos ótimos encontrados pelos ajustes correspondem ao experimental, repetiu-se ambos os testes para as condições ótimas do primeiro ciclo. Aproveitou-se ainda para verificar se a granulometria exerce alguma influência sobre as variáveis resposta.

Sendo assim, peneirou-se uma amostra do resíduo e separou-se duas faixas de granulometria: a retida na peneira de 100 mesh (diâmetro maior ou igual a 0,150 mm) e a que

passou pela peneira de 100 mesh (diâmetro menor que 0,150 mm). Este diâmetro foi escolhido porque aproximadamente metade das partículas passam pela peneira de 100 mesh e a outra metade fica retida. Para o teste de reatividade, calcinou-se uma amostra de cada uma das duas faixas granulométricas na condição ótima do primeiro ciclo e repetiu-se a metodologia ASTM-C-110-76. Já para a capacidade de captura de CO<sub>2</sub>, encontrou-se a condição ótima do primeiro ciclo e realizou-se 5 ciclos de reações para cada faixa granulométrica, conduzindo a calcinação na condição ótima e seguindo a mesma metodologia descrita no item 3.4 para as reações de hidratação e carbonatação.

Desta forma, finalizaram-se as análises propostas pelo presente estudo e realizou-se o tratamento dos dados com o suporte dos softwares Statisc 7.0 e Origin 8. Os resultados alcançados, assim como uma discussão sobre eles, serão apresentados no Capítulo 4.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados observados nas análises de caracterização do resíduo e os alcançados pelos testes de reatividade dos produtos das calcinações e pelas análises termogravimétricas dos produtos das carbonatações. São apresentadas ainda as superfícies de resposta e as condições ótimas para a produção de cal e para a captura de CO<sub>2</sub>. Tem-se ainda uma breve discussão sobre os resultados obtidos.

#### 4.1 – Caracterização do resíduo

##### 4.1.1 – Análise Granulométrica e Área Superficial Específica

A Figura 4.1 apresenta os resultados da análise granulométrica do resíduo, cujo diâmetro médio de Sauter é 0,101 mm.

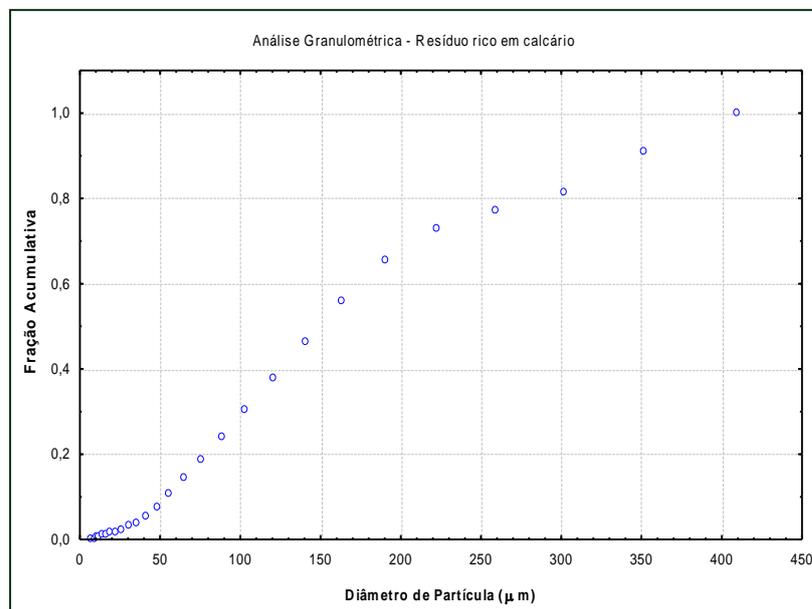


Figura 4.1 – Análise granulométrica do resíduo: fração mássica acumulativa em função do diâmetro de partícula.

Observa-se pela Figura 4.1 que as partículas do resíduo estudado neste trabalho possuem diâmetro entre 0,07 a 0,409 mm. De um modo geral, a granulometria interfere na calcinação devido à resistência à transferência de calor e massa, sendo que quanto maior as

partículas, maior é a resistência. Neste trabalho, optou-se por não analisar esse efeito a fundo, uma vez que se trata de um resíduo que tem uma granulometria fixada pelo processo da Usina de Cajati.

Alguns autores, na literatura, observaram que, para algumas faixas granulométricas, não existe interferência da granulometria. Como exemplo tem-se Borgwardt, Roache e Bruce (2012), que consideraram em seus trabalhos que partículas de calcário menores do que 0,09 mm podem ser calcinadas uniformemente, e Trikkel, 2001 *apud* Stanmore e Gilot (2005), que em testes da decomposição de partículas de calcário em analisador termogravimétrico, considerou uniforme partículas na faixa de 0 a 0,045 mm e de 0,63 a 1 mm, mas encontrou diferenças significantes entre os resultados dessas duas faixas. Ridha *et al.* (2012) observaram que, para a captura de CO<sub>2</sub> nos ciclos iniciais, pellets de 1 e 2 mm apresentam resultados diferentes, mas, com o passar dos ciclos, a diferença é insignificante. Segundo Martínez *et al.* (2012), a resistência à transferência de massa interna é negligenciável até 0,3 mm.

A área superficial específica do resíduo, determinada pelo Modelo BET, é 3,19 m<sup>2</sup>/g. Essa área pode ser considerada baixa, o que indica se tratar de um material pouco poroso. Souza e Bragança (2013) estudaram em seus trabalhos calcário dolomítico com diâmetro médio de 0,05 mm e encontrou uma área superficial específica de 4,9 m<sup>2</sup>/g. Esses autores atribuíram este valor baixo à origem do mineral.

#### **4.1.2 – Análise das fases cristalinas e composição do resíduo**

Segundo os dados fornecido pela Vale Fertilizantes, o resíduo é composto por aproximadamente 82% de carbonato de cálcio, cerca de 9,5% de carbonato de magnésio, 6,5% de SiO<sub>2</sub> e 2,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trata-se, portanto, de um resíduo rico em calcário magnesiano.

Para identificar os minerais e as fases cristalinas existentes no resíduo objeto deste estudo, utilizou-se a técnica de Difração de Raios X. A Figura 4.2 apresenta o difratograma de raios X de uma amostra do resíduo.

Observa-se, através da Figura 4.2, duas linhas maiores referentes à calcita e à dolomita, que possuem geometria romboédrica. Observa-se ainda uma linha menor referente à aragonita, que possui estrutura ortorrômbica. Segundo Hoppe *et al.* (2002), *apud* Soares (2007), os cristais de aragonita são predominantes em formações rochosas mais antigas, enquanto os cristais da calcita são predominantes em formações geológicas mais recentes, pois resultam da transformação dos cristais de aragonita cristalizados em ambientes subaquáticos. Dessa forma, observa-se que o resíduo analisado é proveniente de períodos geológicos mais recentes.

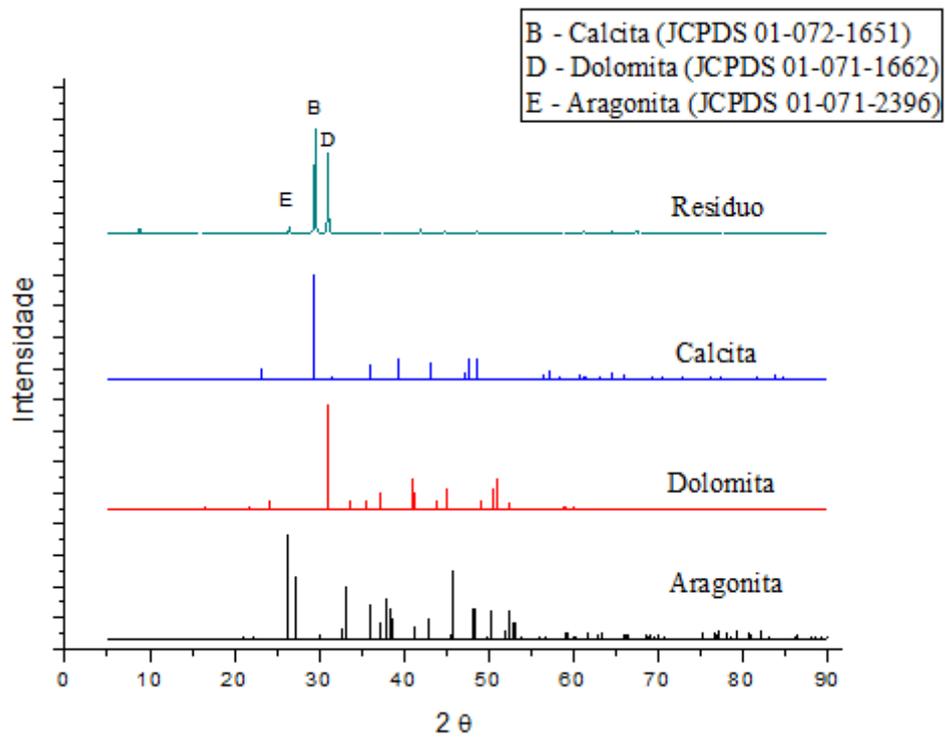


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X do resíduo. Varredura realizada em  $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$  e  $2s/pass$ .

#### 4.1.3 – Análise Termogravimétrica

A Figura 4.3 apresenta o comportamento da massa do resíduo em função da temperatura, obtido a partir da análise termogravimétrica do resíduo.

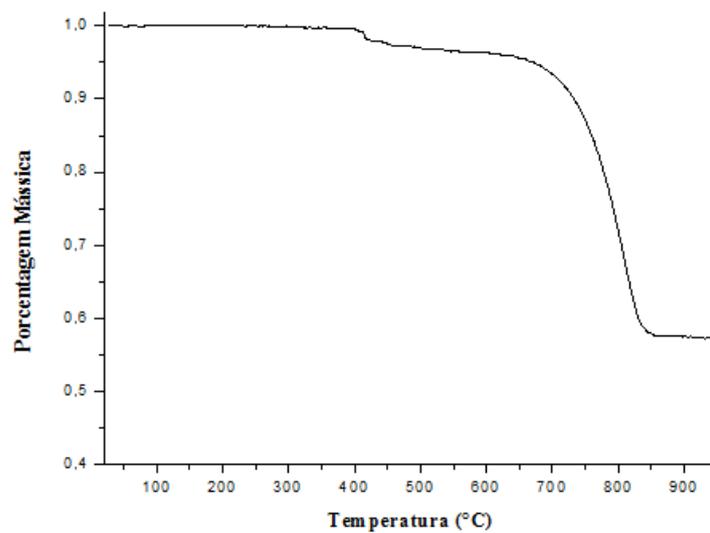


Figura 4.3 – Comportamento da massa do resíduo em função da temperatura, determinado através da análise termogravimétrica.

A análise da Figura 4.3 permite observar uma redução acentuada da massa a partir da temperatura 650 °C e esta diminuição continua até cerca de 800 °C. O comportamento observado indica que em temperaturas menores o resíduo não se decompõe. Desta forma, verifica-se que não é satisfatório realizar a calcinação do resíduo a temperaturas menores do que 650 °C. Para temperaturas maiores do que 900 °C, não se verifica variações da massa, o que mostra que o material já fora totalmente calcinado.

Ar e Dogu (2001), em seus trabalhos, observaram que para todos os calcários testados, a calcinação se inicia em temperaturas em torno de 620 °C e a temperaturas próximas de 820 °C está completa.

#### 4.2 – Análise das fases cristalinas após as reações

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas de raios X de amostras do primeiro e do segundo ciclo após a calcinação, sendo que ambas foram calcinadas a 950 °C por 45 min.

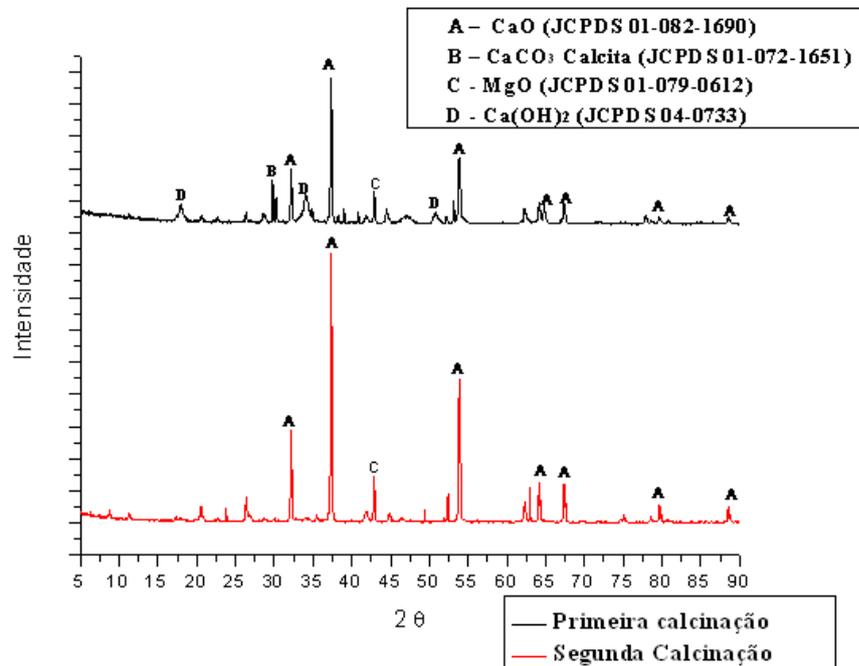


Figura 4.4 – Difratograma de raios X obtido de amostras calcinadas a 950 °C por 45 min após a primeira e a segunda calcinação. Varredura realizada em  $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$  e 2 s/passo.

Através da Figura 4.4 é possível observar que está ocorrendo a reversibilidade das reações e que as linhas do segundo ciclo apresentaram maior tamanho do que as do primeiro ciclo, ou seja, houve aumento da cristalinidade. Observa-se ainda que no primeiro ciclo existem

linhas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , o que indica que uma mínima exposição ao ar pode ser suficiente para a hidratação do óxido de cálcio. Também no primeiro ciclo, observou-se pequenas linhas de calcita, indicando que após a calcinação ainda restou carbonato de cálcio sem reagir, já no segundo ciclo, todo carbonato reagiu, formando óxido de cálcio e magnésio.

A Figura 4.5 apresenta o difratograma obtido do produto da carbonatação do primeiro e do segundo ciclos, de amostras submetidas à calcinação a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 11 min e à carbonatação a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min.

Observa-se pela Figura 4.5 que para a condição de calcinação a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 11 min e carbonatação a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min, também ocorre a reversibilidade das reações. No primeiro ciclo, observa-se uma pequena linha de CaO ainda não reagido, mas no segundo ciclo esta linha não aparece e observa-se apenas carbonato de cálcio. Para estas amostras, o tamanho das linhas não aumentou significativamente do primeiro para o segundo ciclo, como ocorreu para as amostras submetidas à calcinação a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  por 45 min (Figura 4.4). Provavelmente, para os sólidos calcinados a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 11 min, a sinterização foi menos acentuada do que para os calcinados a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  por 45 min. Segundo Borgwardt, Roache e Bruce (1986), a queda da porosidade resultante da sinterização começa após 15 min a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e está quase completa a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , ou seja, aumenta com a temperatura.

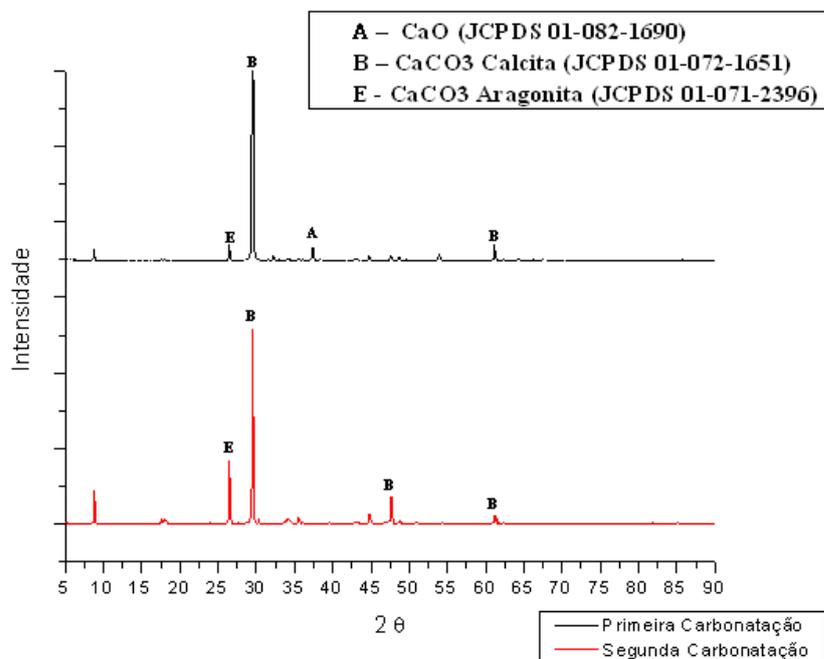


Figura 4.5 – Difratograma de raios X de amostras após a primeira e a segunda carbonatação. Calcinação a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 11 min e carbonatação a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. Varredura realizada em  $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$  e 2s/passos.

### 4.3 – Reatividade ASTM-C-110-76

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises da reatividade do óxido de cálcio segundo a Norma ASTM-C-110-76, para cada condição de calcinação, sendo a resposta o aumento de temperatura ( $\Delta T$  (°C)) após 10 min do início do teste. Já a Figura 4.7 apresenta o comportamento da reatividade ao longo dos cinco ciclos para cinco diferentes condições de calcinação.

A análise da Tabela 4.1 e da Figura 4.7 permite verificar que no primeiro ciclo, para um mesmo tempo de residência, a cal produzida a temperaturas mais altas apresenta maior reatividade. Observa-se também que, para uma mesma temperatura, a calcinação conduzida por um tempo de residência maior propicia a produção de uma cal mais reativa. Porém, com o passar dos ciclos, a reatividade para todas as condições do PCC se torna cada vez mais estável e parece tender para um mesmo valor.

Tabela 4.1 – Aumento da temperatura no teste de reatividade segundo a Norma ASTM-C-110-76 para todas as condições experimentais.

$X_1$	$X_2$	$\Delta T$ (°C) 1° Ciclo	$\Delta T$ (°C) 2° Ciclo	$\Delta T$ (°C) 3° Ciclo	$\Delta T$ (°C) 4° Ciclo	$\Delta T$ (°C) 5° Ciclo
-1	-1	1,5	4,5	6	6,5	6
-1	1	4	10	7,5	7,5	6,5
1	-1	5	7	5	5	4,5
1	1	10	11	10	6,5	6,5
0	0	13	13,5	12	11	9,5
0	0	12,5	13	12	12	10
0	0	13,5	13	11,5	11	9
0	0	13	12,5	11,5	11,5	9
0	0	13	12,5	11	11	10
-1,267	0	1	8,5	8,5	9	7
+1,267	0	12,5	11	9	7	6
0	-1,267	7,5	4,5	4	4	5
0	+1,267	15,5	9,5	9,5	8	8,5

Observa-se que para a condição de calcinação a 723 °C por 30 min, a reatividade aumenta consideravelmente do primeiro para o segundo ciclo, com o aumento da temperatura indo de 1 para 8,5 °C. Isto provavelmente ocorre porque, para esta temperatura, 30 min não são

suficientes para todo o calcário presente no resíduo calcinar já no primeiro ciclo e por isso a reatividade neste ciclo é baixa. Conforme as reações prosseguem no segundo ciclo, ao final da segunda calcinação a quantidade de óxido de cálcio formado aumenta. Além disso, no primeiro ciclo o produto da calcinação ainda não foi hidratado, já no segundo, a amostra já passou pela etapa de hidratação do primeiro, a qual ajuda a amenizar a sinterização ao longo dos ciclos porque aumenta os poros das partículas (YU *et al.* 2012; MANOVIC; ANTHONY, 2007).

Já para a condição de 850 °C e 49 min, observa-se um decréscimo acentuado da reatividade do primeiro para o segundo ciclo, já que o aumento da temperatura passou de 15,5 para 9,5 °C. Isso pode ter ocorrido devido ao aumento da sinterização do material, indicando que o tempo de calcinação provavelmente foi maior do que o necessário para a reação ocorrer perfeitamente.

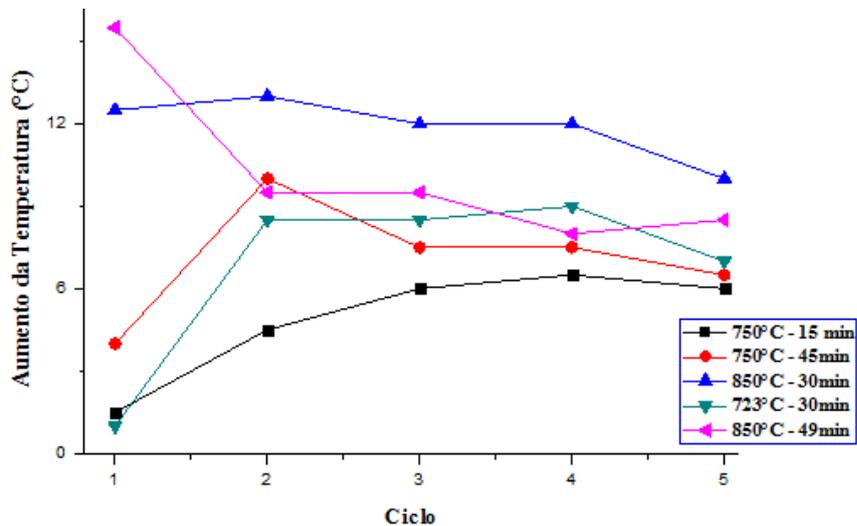


Figura 4.6 – Aumento da temperatura no teste de reatividade segundo a Norma ASTM-C-110-76, utilizando o produto da calcinação dos cinco ciclos de reações.

A Tabela 4.2 apresenta os efeitos das variáveis sobre os ajustes da reatividade de cada ciclo de reações, sendo  $p$  a significância de cada termo. Observa-se que, para os dois primeiros ciclos, os termos linear e quadrático da temperatura exerceram maior efeito sobre a reatividade do produto da calcinação do que os termos relacionados ao tempo de calcinação. Já no segundo e terceiro ciclos, os termos linear e quadrático relacionados ao tempo de calcinação exerceram maior efeito. No quarto e quinto ciclos, os termos quadráticos da temperatura e do tempo de calcinação exerceram maior efeito do que os termos lineares.

Tabela 4.2 – Probabilidade de ocorrência do erro (p-valores para cada variável).

Termo	p 1° Ciclo	p 2° Ciclo	p 3° Ciclo	p 4° Ciclo	p 5° Ciclo
X <sub>1</sub>	0,001312	0,002758	-	0,013415	-
X <sub>2</sub>	0,007670	0,000008	0,000010	0,001447	0,002854
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,000308	0,000191	0,000075	0,000084	0,000087
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,041272	0,000001	0,000001	0,000002	0,000166
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-	-	0,008891	-	-

#### 4.3.1 – Primeiro ciclo

O ajuste encontrado com um nível de significância de 8% para o primeiro ciclo está representado pela Equação 4.1. Para este ciclo de reações, foram significativos os coeficientes dos termos lineares e quadráticos de ambas as variáveis, mas o termo de interação entre elas não foi. Os coeficientes do ajuste referentes à temperatura da calcinação foram, em módulo, maiores do que os referentes ao tempo de residência, indicando que a variável temperatura exerce um efeito maior sobre a reatividade. O coeficiente de correlação quadrático ( $R^2$ ) foi 0,91, indicando que o ajuste é adequado.

$$Y=13,2+3,3X_1+ 2,4X_2- 4,9X_1^2- 2,0X_2^2 \quad (4.1)$$

A Superfície de Resposta encontrada para o primeiro ciclo está representada pela Figura 4.8. Observa-se pela sua análise que, conforme a temperatura de calcinação aumenta, a reatividade aumenta até atingir um máximo, quando então começa a cair. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que para temperaturas e tempos mais baixos, o resíduo ainda não reagiu completamente, permanecendo no material alguns núcleos de carbonato de cálcio. Porém, para temperaturas e tempos mais elevados, o resíduo começa a sinterizar, tornando-se menos reativo. Este comportamento está de acordo com a literatura e é devido à variação da área superficial específica, a qual aumenta durante a decomposição do carbonato e diminui devido à sinterização do CaO (GLASSON, 1958 *apud* COMMANDRÉ; SALVADOR; NZIHOU, 2007). Segundo Ritchie e Xu (1990), quando a temperatura de calcinação excede o valor ideal, a atividade do óxido de cálcio formado diminui, e a reação de hidratação torna-se muito lenta.

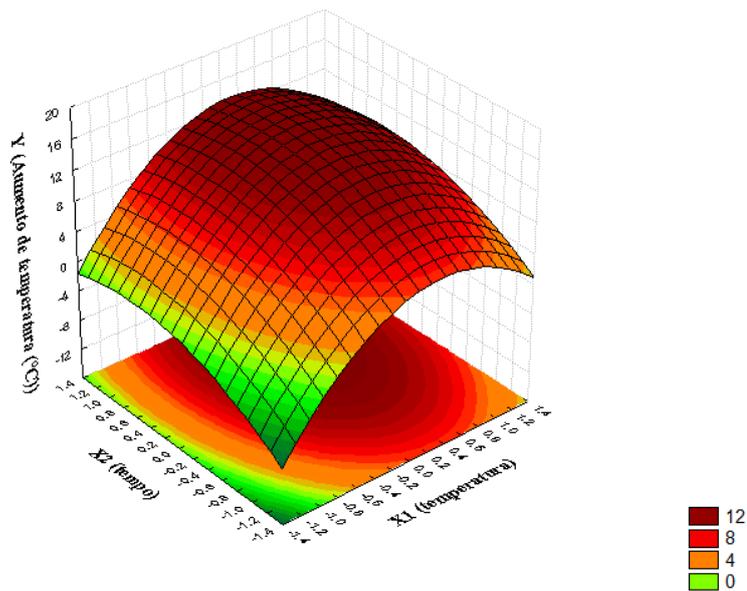


Figura 4.7 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do primeiro ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76.

Observa-se ainda, através da Figura 4.8, que, para níveis baixos de temperatura, a reatividade encontrada foi baixa, independente do nível da variável tempo de residência.

#### 4.3.2 – Segundo ciclo

A Equação 4.2 apresenta o ajuste encontrado, com um nível de significância de 8%, para o segundo ciclo de reações. Observa-se que, para o segundo ciclo, o tempo de residência exerce um efeito maior sobre a reatividade e novamente o termo de interação entre as variáveis não foi significativo. O coeficiente de correlação quadrático ( $R^2$ ) foi 0,98, o que indica que o ajuste é adequado.

$$Y = 12,8 + 0,9X_1 + 2,2X_2 - 1,7X_1^2 - 3,4X_2^2 \quad (4.2)$$

A Superfície de Resposta encontrada para o segundo ciclo está representada pela Figura 4.8, a qual permite observar que o segundo ciclo teve um comportamento análogo ao primeiro, ou seja, a reatividade cresceu com o aumento do tempo de residência, assim como com o aumento da temperatura, até atingir um máximo, e então começou a diminuir. A reatividade máxima alcançada no segundo ciclo foi menor do que a alcançada no primeiro ciclo, porém para algumas condições experimentais a reatividade aumentou.

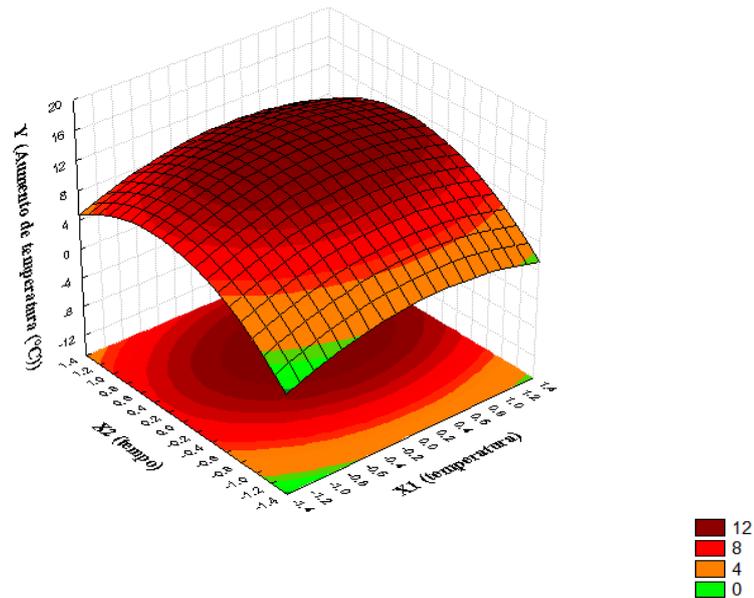


Figura 4.8 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do segundo ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76.

#### 4.3.3 – Terceiro ciclo

O ajuste encontrado, com um nível de significância de 8%, para o terceiro ciclo está representado pela Equação 4.3. Para este ciclo, o termo linear referente à temperatura de calcinação não foi significativo, e ao contrário dos anteriores, o termo de interação entre as variáveis foi relevante. Além disso, assim como para o segundo ciclo, o efeito do tempo de residência foi maior do que o da temperatura. O coeficiente de correlação quadrático ( $R^2$ ) foi 0,98, indicando que o ajuste é adequado.

$$Y = 11,6 + 1,9X_2 - 1,7X_1^2 - 2,9X_2^2 + 0,9X_1X_2 \quad (4.3)$$

A Figura 4.9 representa a superfície de resposta da reatividade do terceiro ciclo de reações. Sua análise permite observar que o terceiro ciclo também teve um comportamento análogo aos dois primeiros, ou seja, a reatividade aumentou com o aumento de cada uma das variáveis, até atingir um máximo, quando então começou a decrescer. Observa-se ainda que a reatividade máxima alcançada diminuiu em relação aos ciclos anteriores, indicando o aumento da sinterização

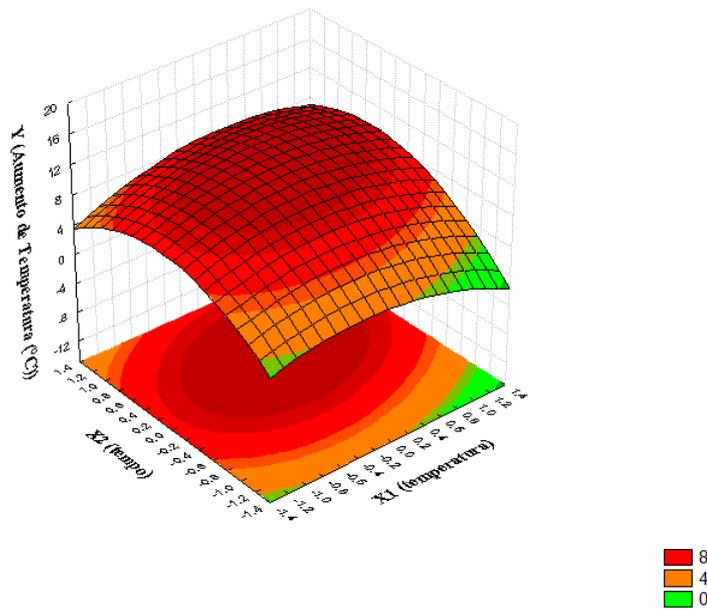


Figura 4.9 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do terceiro ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76.

#### 4.3.4 – Quarto ciclo

A Equação 4.4 apresenta o ajuste encontrado com, um nível de significância de 8%, para o quarto ciclo. Pode-se observar pela sua análise que, para este ciclo, os termos quadráticos parecem exercer maior influência sobre a reatividade do que os lineares. O coeficiente de correlação quadrático ( $R^2$ ) foi 0,97, indicando que o ajuste é adequado e a variabilidade da variável resposta está bem explicada.

$$Y = 11,3 - 0,7X_1 + 1,0X_2 - 1,9X_1^2 - 3,2X_2^2 \quad (4.4)$$

A Superfície de Resposta encontrada para o quarto ciclo está representada pela Figura 4.10. Através desta Figura é possível observar que, para o quarto ciclo de reações, mantendo constante a temperatura de calcinação, a reatividade aumenta conforme o tempo de residência aumenta, até atingir um valor máximo e então começa a diminuir. A reatividade máxima alcançada novamente diminuiu em relação aos ciclos anteriores.

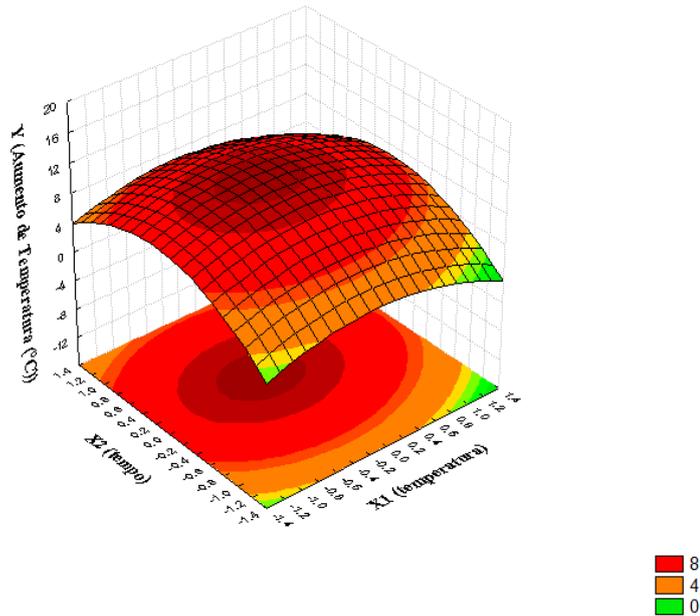


Figura 4.10 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do quarto ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76.

#### 4.3.5 – Quinto ciclo

O ajuste encontrado, com um nível de significância de 8%, para o quinto ciclo está representado pela Equação 4.5. Para este ciclo, o termo linear referente à temperatura e o termo de interação não foram significativos. O coeficiente de correlação quadrático ( $R^2$ ) foi 0,94, indicando que o modelo está prevendo bem a variável resposta.

$$Y = 9,5 + 1,0X_2 - 1,9X_1^2 - 1,7X_2^2 \quad (4.5)$$

A Figura 4.11 apresenta a superfície de resposta encontrada para o quinto ciclo de reações. Sua análise permite observar que a superfície de resposta para o último ciclo é mais plana do que a dos ciclos anteriores e a reatividade parece variar menos com as condições de calcinação. A reatividade máxima alcançada também diminuiu em relação aos ciclos anteriores, já que o aumento de temperatura concentrou-se entre 4 e 8 °C, indicando mais uma vez o aumento da sinterização.

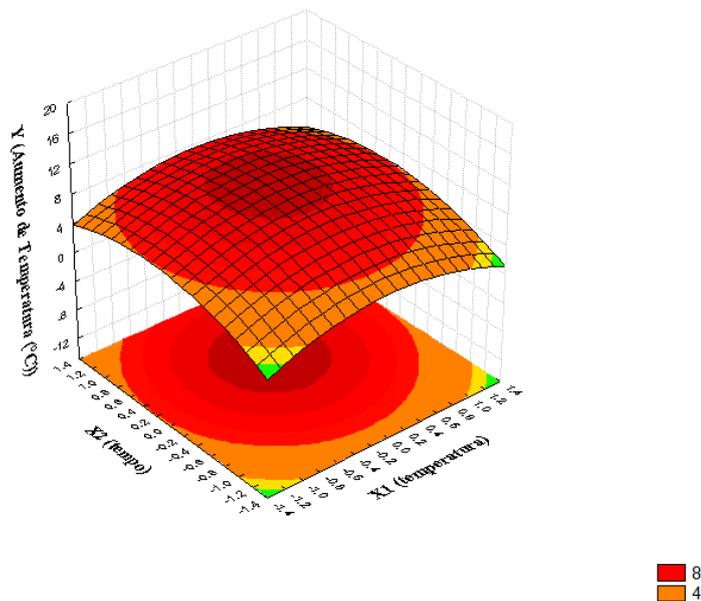


Figura 4.11 – Superfície de resposta para a reatividade do produto da calcinação do quinto ciclo, sendo a variável resposta o aumento da temperatura após 10 min do teste proposto pela Norma ASTM-C-110-76.

#### 4.4 – Captura de CO<sub>2</sub>

A Tabela 4.3 apresenta os resultados das análises termogravimétricas do produto da carbonatação de cada ciclo de reações, sendo a resposta a capacidade de captura de CO<sub>2</sub>. O cálculo foi realizado considerando-se que a redução da massa ocorre devido à liberação de CO<sub>2</sub> e a massa final é referente à massa de adsorvente. Desta forma, a capacidade de captura é dada em termos da relação entre a variação da massa e a massa final da amostra submetida à análise termogravimétrica, que corresponde à relação entre a massa de CO<sub>2</sub> e a massa de adsorvente.

Observa-se pela Tabela 4.3 que para as condições de calcinação de 950 °C e 45 min, 977 °C e 30 min, 850 °C e 30 min, 850 °C e 11 min e 850 °C e 49 min, a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> diminui acentuadamente com o passar dos ciclos. Isto está de acordo com o trabalho de outros autores, como Abanades e Alvarez (2003), que também verificaram que a capacidade de captura diminui com o passar dos ciclos para condições de temperaturas elevadas. González *et. al.* (2008) observaram que até para temperaturas moderadas, abaixo de 950 °C, a capacidade de captura diminui rapidamente ao longo dos ciclos, mas para temperaturas acima de 950 °C essa queda é mais pronunciada, devido ao aumento sinterização.

Tabela 4.3 – Capacidade de captura de CO<sub>2</sub> estimada pela análise termogravimétrica para todas as condições experimentais.

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Capacidade de captura 1° Ciclo	Capacidade de captura 2° Ciclo	Capacidade de captura 3° Ciclo	Capacidade de captura 4° Ciclo	Capacidade de captura 5° Ciclo
-1	-1	0,2045	0,2676	0,2538	0,2212	0,2132
1	-1	0,2604	0,2875	0,2588	0,2223	0,2033
-1	1	0,2958	0,2966	0,2738	0,2454	0,2078
1	1	0,3947	0,3326	0,2792	0,2330	0,1911
0	0	0,4048	0,3422	0,2984	0,2474	0,2198
0	0	0,3932	0,3591	0,2968	0,2388	0,2214
0	0	0,3910	0,3508	0,2901	0,2485	0,2176
0	0	0,3876	0,3521	0,2917	0,2528	0,2203
0	0	0,3932	0,3509	0,2891	0,2524	0,2226
-1,267	0	0,1612	0,2692	0,2505	0,2416	0,2315
+1,267	0	0,3966	0,3522	0,2767	0,2303	0,2096
0	-1,267	0,3197	0,2929	0,2561	0,2213	0,2133
0	+1,267	0,3758	0,3167	0,2811	0,2398	0,1844

A Figura 4.12 apresenta o comportamento da capacidade de captura ao longo dos cinco ciclos para cinco diferentes condições do PCC. Sua análise permite observar que para as calcinações a 750 °C por 15 min e a 723 °C por 30 min a capacidade de captura aumentou consideravelmente do primeiro para o segundo ciclo e um comportamento análogo foi observado nos testes de reatividade. No entanto, após o segundo ciclo, a capacidade de captura para essas condições começa a cair.

Nota-se ainda, através da análise da Figura 4.12, que a capacidade de captura decresce acentuadamente ao longo dos ciclos, salvo para as duas exceções citadas anteriormente em que a capacidade aumenta do primeiro para o segundo ciclo. Com o decorrer dos ciclos, a capacidade de captura torna-se cada vez mais independente da condição de calcinação, e para todas as condições, a capacidade tende para um mesmo valor. Fennell *et al.* (2007) testaram o comportamento da calcinação e da carbonatação ao longo de diversos ciclos, dopando o calcário com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaCl e observaram comportamento semelhante ao encontrado neste trabalho, com a conversão caindo bruscamente nos ciclos iniciais até se estabilizar. Segundo estes autores, a queda da conversão ocorre devido à queda da porosidade no interior das partículas.

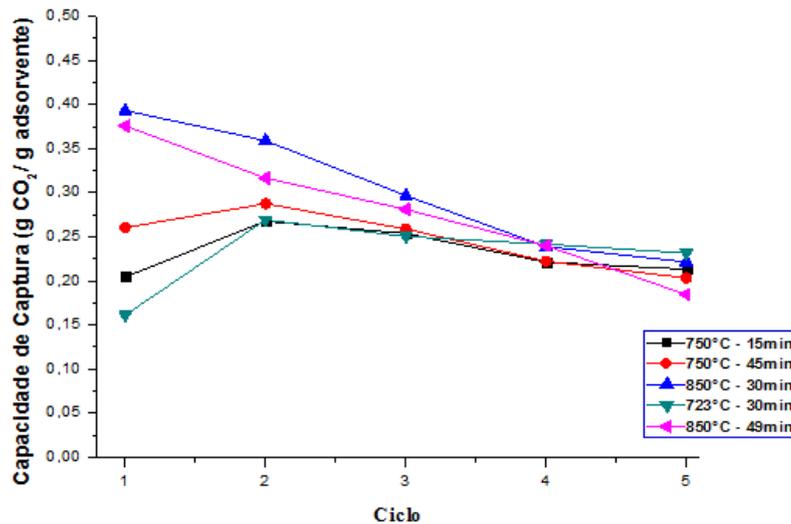


Figura 4.12 – Capacidade de captura, estimada por análise termogravimétrica, ao longo dos ciclos de reações, para diferentes condições de calcinação.

Observa-se ainda que a capacidade de captura de  $\text{CO}_2$  alcançada neste estudo, por se tratar de um resíduo, é satisfatória. Santos *et al.* (2012) estudaram a captura de  $\text{CO}_2$  utilizando carbonato de cálcio comercial e o óxido de cálcio sintetizado pelo método sol-gel. A Figura 4.13 apresenta os resultados alcançados pelos autores.

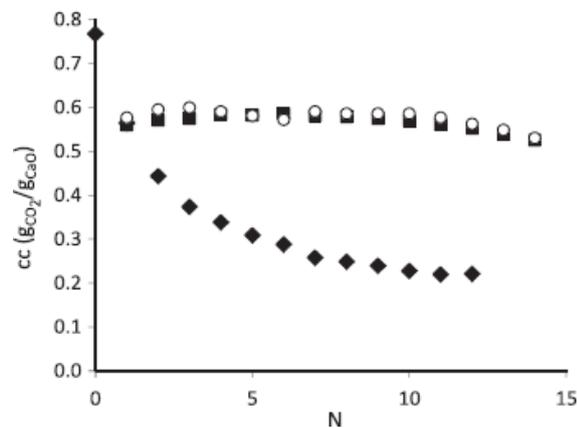


Figura 4.13 – Capacidade de captura de  $\text{CO}_2$  ao longo dos ciclos de reações, sendo ◆ referente ao carbonato de cálcio comercial, ○ referente a  $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  sintetizado pelo método sol-gel e ■ referente a  $\text{CaO}$  sintetizado pelo método sol-gel (SANTOS *et al.* 2012).

Através da análise da Figura 4.13, é possível observar que a capacidade de captura alcançada pelo primeiro ciclo de reações utilizando o carbonato de cálcio comercial foi cerca de 45% e quando utilizado óxidos de cálcio sintetizados pelo método sol-gel, foi cerca de 55%. O resíduo estudado neste trabalho alcançou no primeiro ciclo uma capacidade de cerca de 40% para a condição de  $850^\circ\text{C}$  e 30 min, um resultado próximo ao obtido pelo  $\text{CaCO}_3$  comercial.

A Tabela 4.4 apresenta os p-valores das variáveis dos ajustes da capacidade de captura de CO<sub>2</sub> de cada ciclo de reações. Observa-se que, para os dois primeiros ciclos, o termo linear relacionado à temperatura exerceu maior efeito sobre a capacidade de captura do que o termo linear relacionado ao tempo de calcinação. Já no terceiro e quarto ciclos, o termo linear relacionado ao tempo de calcinação exerceu maior efeito, sendo que no quarto ciclo o efeito do termo linear da temperatura sequer foi significativo. No quinto ciclo, os efeitos dos termos lineares são similares.

Tabela 4.4 – Probabilidade de ocorrência do erro (p-valores para cada variável).

Termo	p 1° Ciclo	p 2° Ciclo	p 3° Ciclo	p 4° Ciclo	p 5° Ciclo
X <sub>1</sub>	0,000694	0,000647	0,019794	-	0,000636
X <sub>2</sub>	0,008114	0,008143	0,001356	0,003407	0,000647
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,000759	0,000816	0,000185	0,015836	-
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,060483	0,000339	0,000775	0,001851	0,000016
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-	-	-	-	-

#### 4.4.1 – Primeiro ciclo

O ajuste encontrado, com um nível de significância de 8%, para a capacidade percentual de captura de CO<sub>2</sub> do primeiro ciclo de reações está representado pela Equação 4.6. Assim como ocorreu para a maior parte dos ajustes encontrados para a reatividade, os termos lineares e quadráticos de ambas variáveis foram significativos, mas o de interação entre elas não foi. O coeficiente de correlação quadrático (R<sup>2</sup>) foi 0,90, indicando que o ajuste é adequado e prediz bem a variável resposta.

$$Y = 0,39 + 0,06X_1 + 0,04X_2 - 0,07X_1^2 - 0,03X_2^2 \quad (4.6)$$

A Figura 4.14 representa a superfície de resposta, para o primeiro ciclo, da capacidade de captura. Sua análise permite observar que, para níveis experimentais de temperatura menores, a capacidade de captura alcançada é baixa e, conforme a temperatura aumenta, esta capacidade cresce, passando por um ótimo, quando então começa a decrescer. Neste ciclo, chega-se a alcançar uma capacidade de captura de CO<sub>2</sub> maior que 40%. Para níveis de temperaturas baixos, independente do nível da variável tempo de residência, o percentual de redução da massa foi baixo, não ultrapassando os 20%.

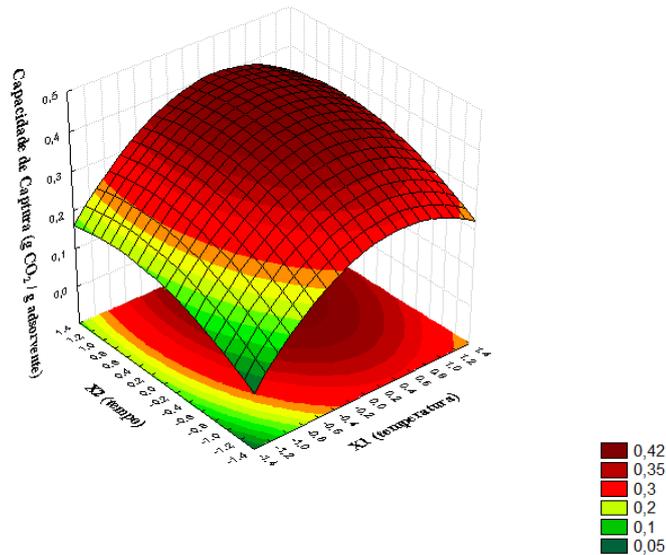


Figura 4.14 – Superfície de resposta para a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> alcançada no primeiro ciclo.

#### 4.4.2 – Segundo ciclo

Para o segundo ciclo de reações, o ajuste encontrado, com um nível de significância de 8%, para a capacidade percentual de captura de CO<sub>2</sub>, está representado pela Equação 4.7. Novamente, os termos lineares e quadráticos de ambas variáveis foram significativos, mas o de interação não foi. O coeficiente de correlação quadrático ( $R^2$ ) foi 0,93, indicando que o ajuste se adéqua bem aos dados experimentais.

$$Y = 0,35 + 0,02X_1 + 0,01X_2 - 0,03X_1^2 - 0,03X_2^2 \quad (4.7)$$

A superfície de resposta da capacidade de captura de CO<sub>2</sub> deste ciclo de reações está representada pela Figura 4.15. Observa-se que o segundo ciclo de reações apresentou um comportamento análogo ao primeiro, pois novamente a capacidade de captura cresceu com o aumento da temperatura de calcinação até passar por um ótimo e depois começou a decrescer. A capacidade de captura neste ciclo aumentou para níveis de tempo de residência e de temperatura baixos, em relação ao ciclo anterior. Verifica-se também que a capacidade de captura máxima alcançada neste ciclo decresceu em relação à alcançada pelo primeiro ciclo.

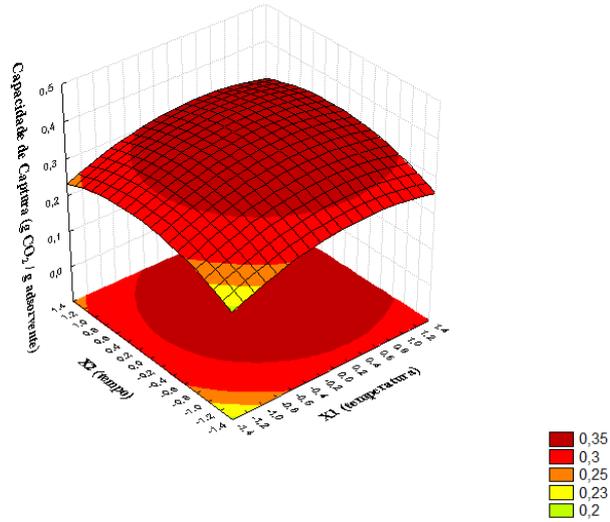


Figura 4.15 – Superfície de resposta para a capacidade de captura alcançada no segundo ciclo.

#### 4.4.3 – Terceiro ciclo

A Equação 4.8 descreve o ajuste encontrado, com um nível de significância de 8%, para a capacidade percentual de captura de CO<sub>2</sub> do terceiro ciclo de reações. O coeficiente de correlação quadrático (R<sup>2</sup>) foi 0,93, demonstrando que o ajuste é adequado.

$$Y = 0,29 + 0,01X_1 + 0,01X_2 - 0,02X_1^2 - 0,01X_2^2 \tag{4.8}$$

A superfície de resposta da capacidade de captura de CO<sub>2</sub> deste ciclo de reações está representada pela Figura 4.16.

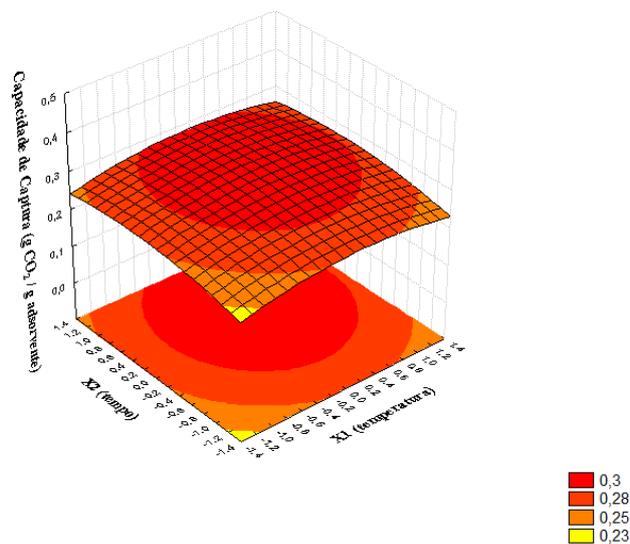


Figura 4.16 – Superfície de resposta para a capacidade de captura alcançada no terceiro ciclo.

Observa-se, pela Figura 4.16, que a superfície de resposta obtida para o terceiro ciclo é mais plana do que as anteriores e a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> concentra-se entre 0,25 e 0,3, ou seja, houve pouca diferença entre os resultados alcançados para as diferentes condições de calcinação. Novamente, a capacidade de captura máxima alcançada diminuiu em relação aos ciclos anteriores, indicando o aumento da sinterização.

Observa-se que o ajuste para o terceiro ciclo pode ser simplificado para o termo da média, conforme apresentado pela Equação 4.9, já que as variáveis temperatura e tempo de calcinação não parecem exercer influencia significativa sobre a capacidade de captura de CO<sub>2</sub>, sendo a superfície de resposta praticamente plana.

$$Y \cong 0,29 \quad (4.9)$$

#### 4.4.4 – Quarto ciclo

A Equação 4.10 apresenta o ajuste encontrado, com um nível de significância de 8%, para a capacidade percentual de captura de CO<sub>2</sub> do quarto ciclo. O coeficiente de correlação quadrático (R<sup>2</sup>) foi 0,89, menor do que os anteriores, mas dentro de uma faixa aceitável. Para este ciclo, o termo linear da temperatura não foi significativo. Observa-se que com o passar dos ciclos, assim como ocorreu para a reatividade, o coeficiente do termo linear da temperatura diminuiu.

$$Y = 0,25 + 0,01X_2 - 0,01X_1^2 - 0,01X_2^2 \quad (4.10)$$

A Figura 4.17 apresenta a superfície de resposta da capacidade de captura de CO<sub>2</sub> do quarto ciclo de reações.

Analisando-se a Figura 4.17, é possível verificar que a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> do quarto ciclo de reações apresentou um comportamento análogo ao do terceiro ciclo, pois a diferença entre os resultados alcançados para as diferentes condições de calcinação foi pequena e a superfície de resposta obtida é praticamente plana. Neste ciclo, a diferença entre a máxima e a mínima capacidade de captura foi de aproximadamente 0,05. Novamente a capacidade máxima decresceu em relação à alcançada nos ciclos anteriores, pois ao final do quarto ciclo a capacidade máxima alcançada é aproximadamente 25%.

Desta forma, o ajuste para o quarto ciclo pode ser aproximado para o valor do termo da média, conforme apresentado pela Equação 4.11. Isto é confirmado pelo fato da superfície de

resposta ser praticamente plana e, desta forma, as variáveis temperatura e tempo de calcinação não parecem influenciar significativamente a capacidade de captura de  $\text{CO}_2$ .

$$Y \cong 0,25 \quad (4.11)$$

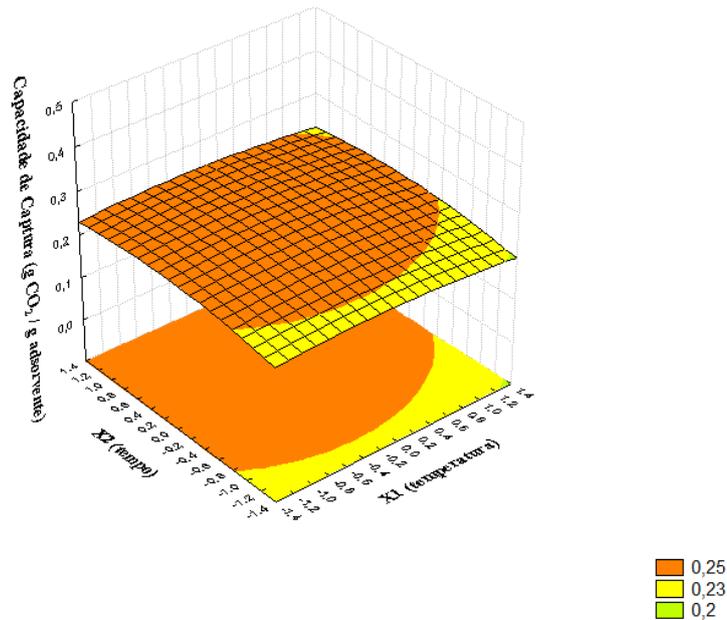


Figura 4.17 – Superfície de resposta para a capacidade de captura alcançada no quarto ciclo.

#### 4.4.5 – Quinto ciclo

Para o quinto ciclo de reações, novamente as variáveis temperatura e tempo de calcinação não influenciaram significativamente a capacidade de captura de  $\text{CO}_2$  e o ajuste pode ser simplificado, considerando apenas o termo da média, conforme apresentado pela Equação 4.12.

$$Y \cong 0,22 \quad (4.12)$$

A Figura 4.18 apresenta a superfície de resposta da capacidade de captura do quinto ciclo.

Observa-se através da Figura 4.18 que, para o quinto ciclo de reações, a capacidade de captura se manteve em torno de 0,23 para quase todas as condições experimentais e começa a decrescer para níveis mais altos de temperatura e tempo de calcinação. De modo geral,

observa-se que com o passar dos ciclos as condições de calcinação influenciam cada vez menos a capacidade de captura. A capacidade máxima decresceu em relação à alcançada nos ciclos anteriores, já que ao final do quinto ciclo a capacidade máxima alcançada é de aproximadamente 23%.

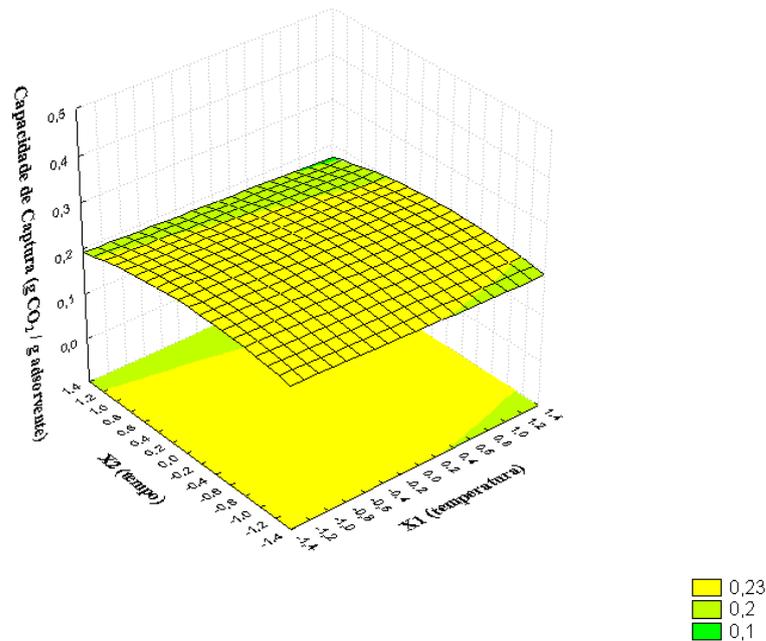


Figura 4.18 – Superfície de resposta para a capacidade de captura alcançada no quinto ciclo.

#### 4.5 – Testes de Otimização

A Tabela 4.5 apresenta as raízes características encontradas para os ajustes das reatividades dos cinco ciclos de reações. Observa-se que as raízes características dos cinco ajustes são negativas e dessa forma, existe um ponto de máximo para a reatividade de cada um dos ciclos de reações.

A Tabela 4.6 apresenta as condições ótimas para a reatividade do produto da calcinação de cada um dos cinco ciclos de reações. Observa-se que todas as condições ótimas para as reatividades encontram-se dentro da região experimental. Analisando-se essa tabela, observa-se que a temperatura ótima de calcinação tende a decrescer com o passar dos ciclos. Já o tempo de residência não apresentou uma tendência definida, variando entre 32 e 39 min.

A condição ótima da calcinação do primeiro ciclo está condizente com as encontradas por outros autores da literatura. Soares (2007) encontrou que o ponto ótimo para a calcinação está em torno de 900 °C e 45 min para todas as granulometrias analisadas em seu trabalho.

Segundo Lysikov, Salanov e Okunev (2007), a perda da reatividade ocorre predominantemente a temperaturas a partir de 900 °C e de acordo com Cristelo (2001), a temperatura ideal de calcinação dos carbonatos de cálcio está em torno 900 °C.

Tabela 4.5 – Raízes características dos ajustes de reatividade.

Ciclo	$\lambda_1$	$\lambda_2$
1°	-4,9	-2,0
2°	-3,4	-1,7
3°	-3,4	-1,2
4°	-3,2	-1,9
5°	-1,9	-1,7

Tabela 4.6 – Condições ótimas de calcinação para a reatividade do óxido de cálcio.

Ciclo	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1°	0,34	0,60	884	39
2°	0,26	0,32	876	34,8
3°	0,21	0,39	871	35,9
4°	-0,18	0,16	832	32,4
5°	0	0,29	850	34,4

A Tabela 4.7 apresenta as raízes características encontradas para os ajustes das capacidades de captura de CO<sub>2</sub> dos cinco ciclos de reações. As raízes características dos ajustes da capacidade de captura de CO<sub>2</sub> do primeiro ao quarto ciclos são negativas, o que indica que existem pontos de máximo para esta variável. Para o quinto ciclo, uma raiz é negativa e a outra aproximadamente zero, o que indica que o ponto de máximo pode não estar dentro da região experimental.

A Tabela 4.8 apresenta os pontos ótimos para a capacidade de captura de CO<sub>2</sub>. Exceto para o quinto ciclo, todas as condições ótimas se encontram dentro da região experimental. Sua análise permite verificar que a temperatura ótima de calcinação para a captura de CO<sub>2</sub>, assim como para a reatividade, tende a decrescer com o passar dos ciclos. O tempo de residência ótimo mais uma vez não apresentou um comportamento definido, variando entre 22 e 40 min. De modo geral, observa-se que a temperatura ótima variou entre 850 – 893 °C.

Tabela 4.7 – Raízes características dos ajustes de capacidade de captura de CO<sub>2</sub>.

Ciclo	$\lambda_1$	$\lambda_2$
1°	-0,07	-0,03
2°	-0,03	-0,03
3°	-0,02	-0,01
4°	-0,01	-0,01
5°	$\approx 0$	-0,01

Tabela 4.8 – Condições ótimas de calcinação para a capacidade de captura de CO<sub>2</sub>.

Ciclo	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1°	0,43	0,67	893	40,1
2°	0,33	0,17	883	32,6
3°	0,25	0,50	875	37,5
4°	0	-0,50	850	22,5

#### 4.6 – Análise das condições ótimas

A Tabela 4.9 apresenta os resultados de reatividade para o produto da calcinação na condição ótima do primeiro ciclo. Tem-se o resultado em duas diferentes granulometrias, partículas retidas na peneira de 100 mesh (partículas maiores ou iguais a 0,150 mm) e partículas que passaram pela peneira de 100 mesh (menores que 0,150 mm), e para o resíduo homogeneizado sem passar por peneiramento.

Tabela 4.9 – Aumento da temperatura para amostras calcinadas na condição ótima do primeiro ciclo.

Granulometria	Aumento da Temperatura (°C)
$\geq 0,150$ mm	19,5
$<0,150$ mm	13
Resíduo homogeneizado	17,5

Observa-se pela Tabela 4.9 que as partículas maiores ou iguais a 0,150 mm apresentaram maior reatividade do que as menores. Isto ocorreu porque as partículas menores oferecem menor resistência à transferência de massa e calor, reagindo mais rápido do que as

partículas maiores e sinterizando mais rápido também. Desta forma, para esta condição de reação, provavelmente as partículas menores já começaram a sinterizar.

A Figura 4.19 apresenta os resultados da capacidade de captura de CO<sub>2</sub>, ao longo de cinco ciclos de reações, mantendo constante a temperatura e o tempo de calcinação na condição ótima do primeiro ciclo. Tem-se o resultado em duas faixas granulométricas, partículas retidas na peneira de 100 mesh (partículas maiores ou iguais a 0,150 mm) e partículas que passaram pela peneira de 100mesh (menores que 0,150 mm).

Observa-se pela Figura 4.19 que as partículas maiores ou iguais a 0,150 mm apresentaram maior capacidade de captura de CO<sub>2</sub> ao longo dos cinco ciclos de reações do que as partículas menores, um resultado análogo ao obtido para a reatividade. Isto ocorreu porque as partículas menores oferecem menor resistência à transferência de massa e calor, reagindo mais rápido do que as partículas maiores e sinterizando mais rápido também.

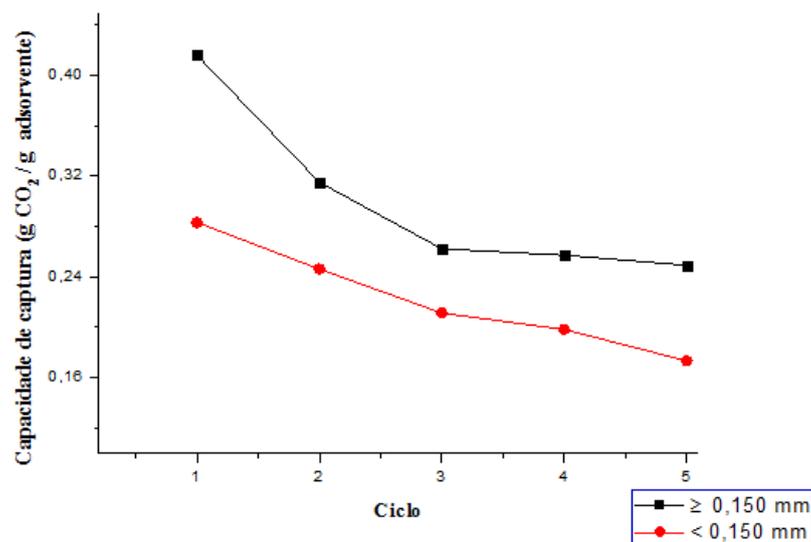


Figura 4.19 – Capacidade de captura de CO<sub>2</sub> ao longo de cinco ciclos de reações, para duas faixas granulométricas do resíduo rico em calcário.

Através dos resultados apresentados neste capítulo, observa-se a viabilidade de aproveitar o resíduo estudado tanto para produzir cal quanto para capturar CO<sub>2</sub>. Verifica-se ainda que a temperatura de calcinação ótima foi aproximadamente 850 °C e o tempo de residência ótimo foi cerca de 35 min para todos ciclos de reações e para ambas variáveis analisadas: capacidade de captura de CO<sub>2</sub> e reatividade da cal. Sendo assim, pode ser interessante fixar as condições de trabalho, de um calcinador projetado para trabalhar com o resíduo, nesta faixa operacional.

É interessante ressaltar que a reação de calcinação, por ser endotérmica, é favorecida cineticamente e termodinamicamente pelo aumento da temperatura, porém, devido à sinterização, não é interessante conduzi-la a temperaturas muito altas. Já a carbonatação, uma reação exotérmica, é desfavorecida termodinamicamente pelo aumento da temperatura, mas devido à sua etapa lenta e controlada pela difusão no interior das partículas, pode não ser interessante conduzi-la a temperaturas muito baixas. Pensando nisso, este trabalho fixou a condição de carbonatação em 650 °C. Porém, é válido um estudo futuro sobre o efeito da temperatura sobre esta reação e, conseqüentemente, sobre a reatividade do óxido de cálcio e sua capacidade de capturar CO<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 – Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O resíduo pode ser aproveitado tanto para a produção de cal quanto para a captura de CO<sub>2</sub>, apesar de conter impurezas;
- Para temperaturas de calcinação mais altas, a reatividade decresce mais rápido do que para as mais baixas. Além disso, para níveis de temperaturas mais baixos, a reatividade aumenta consideravelmente do primeiro para o segundo ciclo;
- A reatividade máxima e a capacidade de captura máxima diminuem com o passar dos ciclos, indicando o aumento da sinterização;
- Para o primeiro ciclo, observa-se que o tempo de residência e, principalmente, a temperatura de calcinação exercem forte influência sobre a capacidade de captura e a reatividade. No entanto, com o passar dos ciclos, esta influência torna-se menor e a capacidade de captura e a reatividade para todas as condições tendem para um mesmo valor;
- A granulometria influencia a reatividade do produto da calcinação e a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> durante a etapa de carbonatação, já que houve diferença significativa entre os resultados alcançados pelas duas faixas granulométricas testadas;
- Os testes de otimização permitiram determinar as condições ótimas de temperatura e tempo de residência da calcinação para todos os ciclos. Os pontos ótimos encontrados para ambas variáveis resposta foram próximos, indicando uma relação entre a reatividade do óxido de cálcio produzido na calcinação e a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> na etapa de carbonatação.

## 5.2 – Sugestões

- Analisar a capacidade de captura de  $\text{CO}_2$  do resíduo ao longo de um número maior de ciclos;
- Testar outras formas de manter a reatividade e a capacidade de captura ao longo dos ciclos, como a dopagem e o tratamento térmico;
- Analisar, mais detalhadamente, a influência da granulometria do resíduo sobre as variáveis analisadas;
- Analisar os efeitos cinéticos e termodinâmicos da temperatura de carbonatação e sua influência sobre a capacidade de captura de  $\text{CO}_2$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABANADES, J. C. The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>. **Chemical Engineering Journal**, n. 90, p. 303-306, 2002.

ABANADES, J.C., ALVAREZ, D. Conversion limits in the reaction of CO<sub>2</sub> with lime. **Energy & Fuels**, n. 17, p. 308-315, 2003.

AL-JEBOORI, M. J.; FENNELL, P. S.; NGUYEN, M; FENG, K. Effects of Different Dopants and Doping Procedures on the Reactivity of CaO-based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture. **Energy & Fuels**, n. 26, p. 6584-6594, 2012.

ALVES, D. A. P. **Sequestro e Armazenamento de CO<sub>2</sub> – Aplicação da tecnologia em Portugal**. 2008. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Portugal, 2008.

AMBROSIO, A. (1974). **Perfil analítico do cimento**. Boletim nº 30, DNPM, Rio de Janeiro, RJ.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE CAL (ABPC). Disponível em: <<http://www.abpc.org.br/>>. Acesso em: 05 Mar 2014.

BLAMEY, J.; ANTHONY, E. J.; WANG, J.; FENNELL, P. S. The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, n. 36, p. 269-279, 2010 a.

BLAMEY, J., PATERSON, N., DUGWELL, D., FENNELL, P. Mechanism of particle breakage during reactivation of CaO-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture. **Energy & Fuels**, n. 24, p. 4605–4616, 2010 b.

BORGWARDT, R. H.; ROACHE, N.F.; BRUCE, K.R. Method for variation of grain size in studies of gas–solid reactions involving CaO. **Ind. Eng. Chem. Fundam**, n. 25, p. 165– 169, 1986.

CAVELE, A. J. **Possibilidade de aplicação dos calcários dos distritos de Magude e Inharrime na produção do cimento**. 2010. 57 f. Trabalho de licenciatura (Licenciatura em Química) – Faculdade de Ciências, Universidade Eduardo Mondlane, 2010.

CARVALHO, M. D. **Correlação das microestruturas das amostras de dolomitas do Quadrilátero Ferrífero, MG com as temperaturas iniciais de hidratação das dolomas**. 2005, 238 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

CINCOTTO, M. A. **A Cal na Patologia das Argamassas**. Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1985.1.ed ., São Paulo.

CINCOTTO, M. A. **Características da cal para argamassa**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), Divisão de Construção Civil, 1990. Boletim de Tecnologia de Edificações. In: Revista Construção Minas Centro Oeste, n. 168, p. 24-30, 1990.

COMMANDRÉ, J, M; SALVADOR, S; NZIHOU, A. Reactivity of Laboratory and Industrial Limes. **Chemical Engineering Research and Design**, n. 85, p. 473-480, 2007.

CONEJERO, M. A. **Marketing de Créditos de Carbono: Um Estudo Exploratório**.2006, 206 f. Dissertação (Mestrado em Administração) – Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

CRISTELO, N., **Estabilização de solos residuais graníticos através da adição de cal**.2001, 219 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de Minho, Braga, Portugal, 2001.

FENNELL, P. S., PACCIANI, R., DENNIS, J. S., DAVIDSON, J. F., HAYHURST, A. N. The Effects of Repeated Cycles of Calcination and Carbonation on a Variety of Different limestones, as Measured in a Hot Fluidized Bed of Sand. **Energy & Fuels**, n. 21, p. 2072-2081, 2007.

FREAS, R. C., HAYDEN, J. S., PRYOR JR., C. A. **Limestone and Dolomite, in Industrial Minerals and Rocks**, 7<sup>th</sup> Ed., Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2006.

FU, Z. Y.; WEI, S. L. Mechanochemical activation of calcium oxide powder. **Powder Technology**, n. 87, p. 249-254, 1996.

GLASSON, D.R. Reactivity of lime and related oxides. I. Production of calcium oxides. **Journal of Applied Chemistry**, 8(793), p. 793–797, 1958.

GONZÁLEZ, B.; GRASA, G. S.; ALONSO, M.; ABANADES, J. C. Modeling of the Deactivation of CaO in a Carbonate Loop at High Temperatures of Calcination. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 47, p. 9256-9262, 2008.

GRASA, G. S.; ABANADES, J. C. CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 45, p. 8846-8851, 2006.

GUIMARÃES, J. E. P. **A cal – Fundamentos e aplicações na construção civil**. Editora Pini, São Paulo, 1997.

GUIMARÃES, J. E. P. **A cal – Fundamentos e aplicações na Engenharia Civil**. 1998, 285 f. Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC), 1<sup>a</sup>Edição, São Paulo, 1998.

KEMPERL, J.; MACEK, J. Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity, granulation and optical properties. **Mineral Processing**, n. 93, p. 84-88, 2009.

LYSIKOV, A.I.; SALANOV, A.N.; OKUNEV, A.G. Change of CO<sub>2</sub> carrying capacity of CaO in Isothermal Recarbonation-Decomposition cycles. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n.46, p. 4633–4638, 2007.

LU, D. Y.; HUGHES, R. W.; ANTHONY, E. J. Ca-based sorbent looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in pilot-scale dual fluidized beds. **Fuel Processing Technology**, n. 89, p. 1386–1395, 2008.

MANOVIC, V.; ANTHONY, E. Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO<sub>2</sub> capture cycles. **Environ. Sci. Technol.**, n. 41, p. 1420–1425, 2007.

MANOVIC, V.; CHARLAND, J. P.; BLAMEY, J.; FENNELL, P. S.; LU, D. Y.; ANTHONY, E. J. Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO<sub>2</sub> looping cycles. **Fuel**, n. 88, p. 1893-1900, 2009.

MARTÍNEZ, I.; GRASA, G.; MURILLO, R.; ARIAS, B.; ABANADES, J. C. Kinetics of Calcination of Partially Carbonated Particles in a Ca-Looping System for CO<sub>2</sub> Capture. **Energy & Fuels**, n. 26, p. 1432-1440, 2012.

National Lime Association. How lime is made. Disponível em: <<http://www.lime.org/index/>>. Acesso em: 23 Fev. 2013.

NIKULSHINA, V.; GÁLVEZ, M. E.; STEINFELD, A. Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO<sub>2</sub> from air via the Ca(OH)<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub>–CaO solar thermochemical cycle. **Chemical Engineering Journal**, n. 129, 75-83, 2007.

NIQUES, GEORG'S. **Efeito do tempo de maturação na microestrutura de uma cal virgem dolomítica**. 2003, 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

NOAA Climate.Gov (National Oceanic and Atmospheric Administration). Disponível em <<http://www.climate.gov/news-features/climate-qa/how-much-will-earth-warm-if-carbon-dioxide-doubles-pre-industrial-levels>>. Acesso em 12Fev. 2014.

OVECHKIN, E.K., VOLOVA, L.M. AND CHERNAYA, A.E. Reaction rate of lime slaking with preparation of concentrated milk of lime. Issled. **Obl. Neorg. Teknol.**, 267, (Chem. Abstr.), 78, 8353y: 283 (in Russian), 1972.

PAIVA, S. C.; GOMES, E. A. O.; OLIVEIRA, R. A. Controle de qualidade da cal para argamassas - metodologias alternativas. **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 1, 2007.

PHALAK,N.; DESHPANDE, N; FAN, L. S. Investigation of High-Temperature Steam Hydration of Naturally Derived Calcium Oxide for Improved Carbon Dioxide Capture Capacity over Multiple Cycles. **Energy & Fuels**, n. 26, p. 3903–3909, 2012.

QIN, C.; YIN, J.; LUO, C.; AN, H; LIU, W; FENG, B. Enhancing the performance of CaO/CuO based composite for CO<sub>2</sub> capture in a combined Ca–Cu chemical looping process. **Chemical Engineering Journal**, n. 228, p.75-86, 2013.

Quallical Indústria e Comercio de Cal Ltda. Disponível em <<http://www.quallical.com.br/quallical.html>>. Acesso em: 18 Fev. 2012.

REIS, H.M.; MACEDO, J.C.F.; SILVA, R.J. Análise da Cinética Química da Reação de calcinação da lama de cal gerada no ciclo de recuperação química na indústria de extração de celulose pelo processo Kraft. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 18., 2010, Foz do Iguaçu.

RIDHA, F. N.; MANOVIC, V.; MACCHI A; ANTHONY E. J. High-temperature CO<sub>2</sub> capture cycles for CaO-based pellets with Kaolin-based binders. **Greenhouse Gas Control**, n. 6, p. 164-170, 2012.

RITCHIE, I. M.; XU, B.-A. The Kinetics of Lime Slaking. **Hydrometallurgy**, n. 23, p. 377-396, 1990.

SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M., **Calcário e Dolomito**. – Capítulo 15, In: Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins. Rio de Janeiro, 2005. p. 327-373. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/livros/Livro%20Rochas%20e%20Min.%20Ind.%201a.pdf>>. Acesso em: 20 Fev. 2013.

SANTO, A. R. M. **Estudo da reactividade de adsorventes de cálcio para captura de CO<sub>2</sub> num processo de pós-combustão**. 2013, 64 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica. Faculdade Ciência e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, 2013.

SANTOS, E. T.; ALFONSÍN, C.; CHAMBEL, A. J. S.; FERNANDES, A.; DIAS, A. P. S.; PINHEIRO, C. I. C.; RIBEIRO, M. F. Investigation of a stable synthetic sol-gel CaO sorbent for CO<sub>2</sub> capture. **Fuel**, n. 94, p. 624-628, 2012.

SILVA, A. C. **Estudo e Otimização da Reação de Hidratação do Hidróxido de Cálcio**. 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SILVA, J. O. **Perfil da Cal**. Ministério das Minas e Energia (MME), Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM), 2009 a.

SILVA, J. O. **Perfil do Calcário**. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM), 2009 b.

SOARES, B. D. **Estudo da Produção de Óxido de Cálcio por calcinação do calcário: Caracterização dos sólidos, Decomposição Térmica e Otimização Paramétrica**. 2007, 383 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SOUZA, J. F.; VIDAL, F. W. H. **Rochas Carbonáticas**. In: Contribuição Técnica elaborada para o Livro Rochas e Minerais Industriais do Ceará. Rio de Janeiro, 2005, p. 49-66. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-173-00.pdf>>.

SOUZA, F; BRAGANÇA, S. R. Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante. **Cerâmica**, n. 59, p. 331-337, 2013.

STANMORE, B. R.; GILOT, P. Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration. **Fuel Processing Technology**, n. 86, p. 1707-1743, 2005.

SYMONDS, R. T., LU, D. Y., MACCHI A., HUGHES, R. W., ANTHONY, E. J. CO<sub>2</sub> capture from syngas via cyclic carbonation/calcinations for a naturally occurring limestone: Modelling and bench-scale testing. **Chemical Engineering Science**, n. 64, p. 3536-3543, Canadá, 2009.

TEIXEIRA, J. A. A. B.; SILVA, O. A. **Cal In: Sumário Mineral**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Ministério de Minas e Energia, v.31, 2011.

TOMÁS, M. R. **Cal e Calcário**. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007. Dossiê Técnico.

TRIKKEL, A. **Estonian calcareous rocks and oil shale ash as sorbents for SO<sub>2</sub>**. 2001. Tese de PhD - Tallinn Technical University, 2001.

YIN, J.; ZHANG, C.; QIN, C.; LIU, W.; AN, H.; CHEN, G.; FENG, B. Reactivation of calcium-based sorbent by water hydration for CO<sub>2</sub> capture. **Chemical Engineering Journal**, n. 198-199, p. 38-44, 2012.

YU, F.; PHALAK, N.; SUN, Z.; FAN, L.-S. Activation Strategies for calcium-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture: a perspective. **Ind. Eng. Chem.**, n. 51, p. 2133-2142, 2012.

WANG, R. C.; CHUANG, W. C. Experimental studies of modified limestone for CO<sub>2</sub> capture in multiple carbonation/calcalcination cycles. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, n. 44, p. 1067- 1074, 2013.

WANG, W.; RAMKUMAR, S.; WONG, D.; FAN, L.-S. Simulations and process analysis of the carbonation–calcination reaction process with intermediate hydration. **Fuel**, n. 92, p. 94–106, 2012.

ZEMAN, F. Energy and material balance of CO<sub>2</sub> capture from ambient air, **Environ. Sci. Technol.**, n. 41, p. 7558–7563, 2007.

ZHANG, M; PENG, Y; SUN, Y; LI, P, YU, J. Preparation of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent and CO<sub>2</sub> capture performance at high temperature. **Fuel**, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.078>>.

ZOZULYA, A.F., ZAITSEV, I.D., TELITCHENKO, V.A. AND TKACH, V.A. Study of the kinetics of lime hydration. **Deposited Doc., SPSTL 205kph-D80. Chem. Abstr.**, 97, 59959a: 257 (in Russian ), 1980.

## APÊNDICE A

### GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS PELOS AJUSTES EM FUNÇÃO DOS OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE

#### A.1 – Reatividade do primeiro ciclo

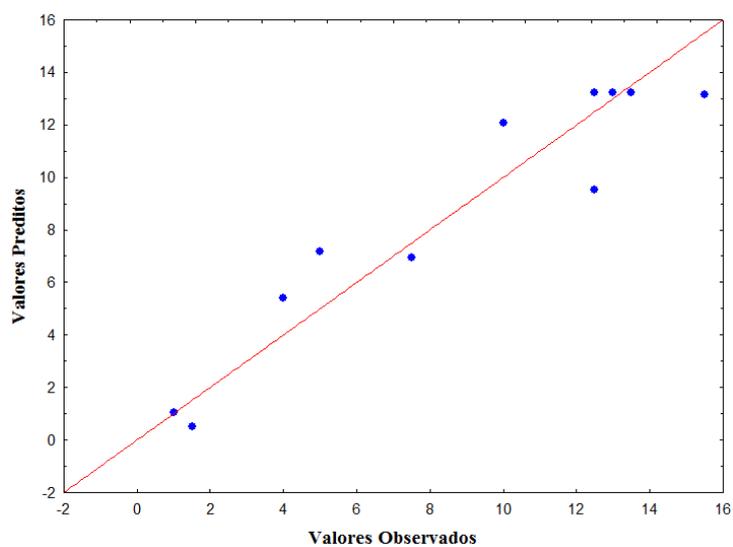


Figura A1 – Valores preditos para a reatividade do produto da calcinação do primeiro ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

#### A.2 – Reatividade do segundo ciclo

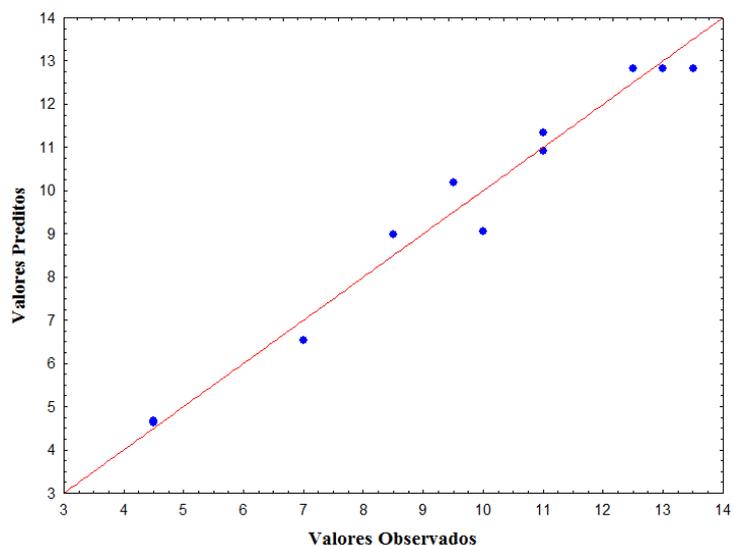


Figura A2 – Valores preditos para a reatividade do produto da calcinação do segundo ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

## A.3 – Reatividade do terceiro ciclo

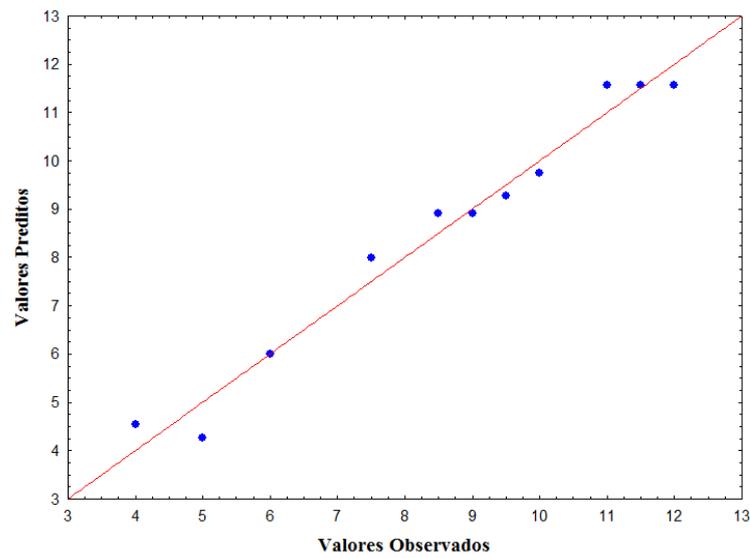


Figura A3 – Valores preditos para a reatividade do produto da calcinação do terceiro ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

## A.4 – Reatividade do quarto ciclo

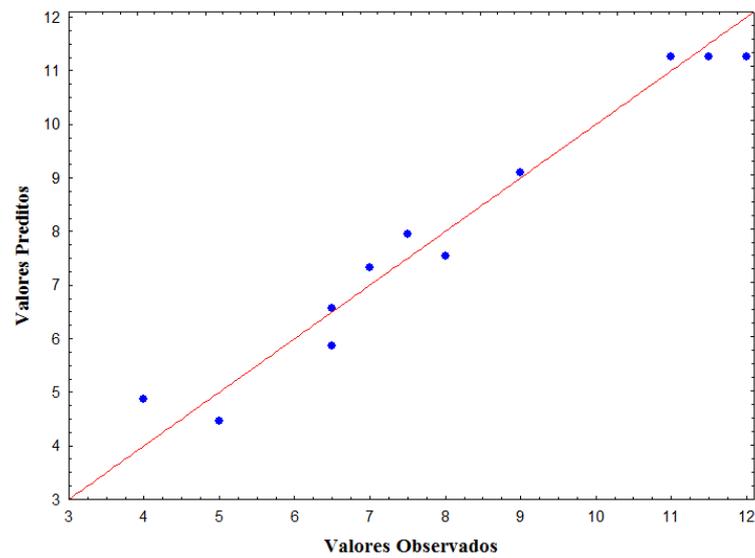


Figura A4 – Valores preditos para a reatividade do produto da calcinação do quarto ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

### A.5 – Reatividade do quinto ciclo

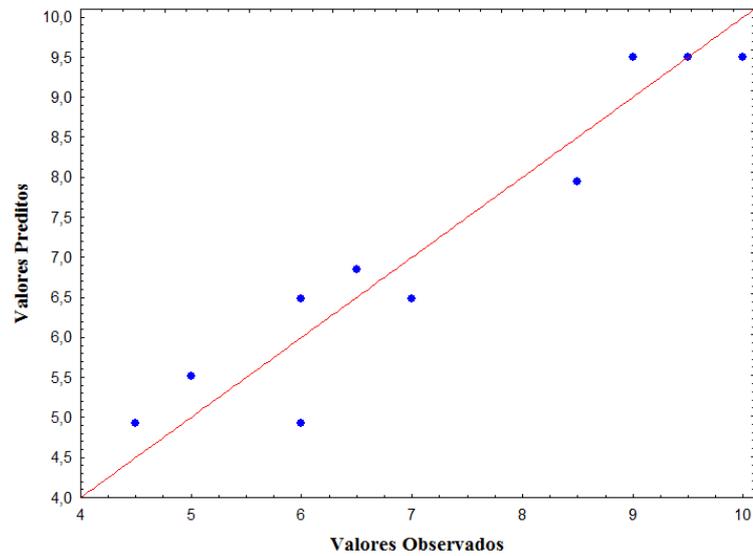


Figura A5 – Valores preditos para a reatividade do produto da calcinação do quinto ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

### A.6 – Capacidade de captura de CO<sub>2</sub> do primeiro ciclo

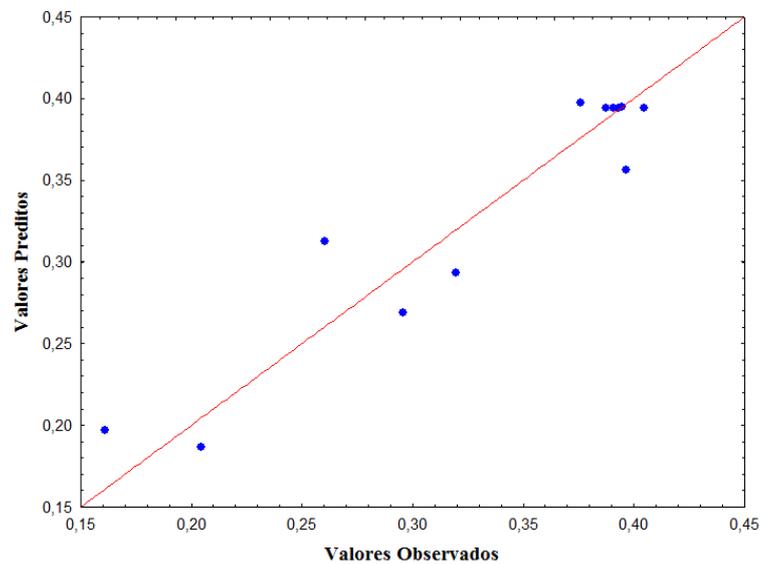


Figura A6 – Valores preditos para as conversões alcançadas nas análises termogravimétricas do primeiro ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

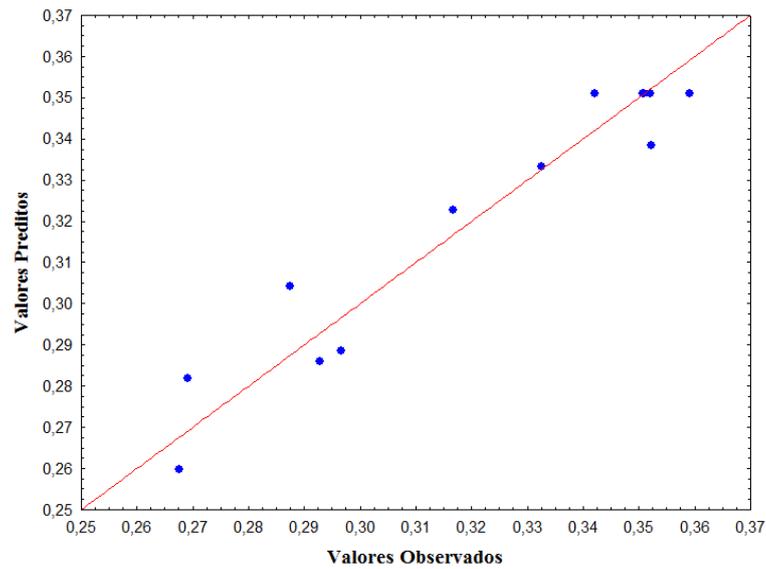
A.7 – Capacidade de captura de CO<sub>2</sub> do segundo ciclo

Figura A7 – Valores preditos para as conversões alcançadas nas análises termogravimétricas do segundo ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

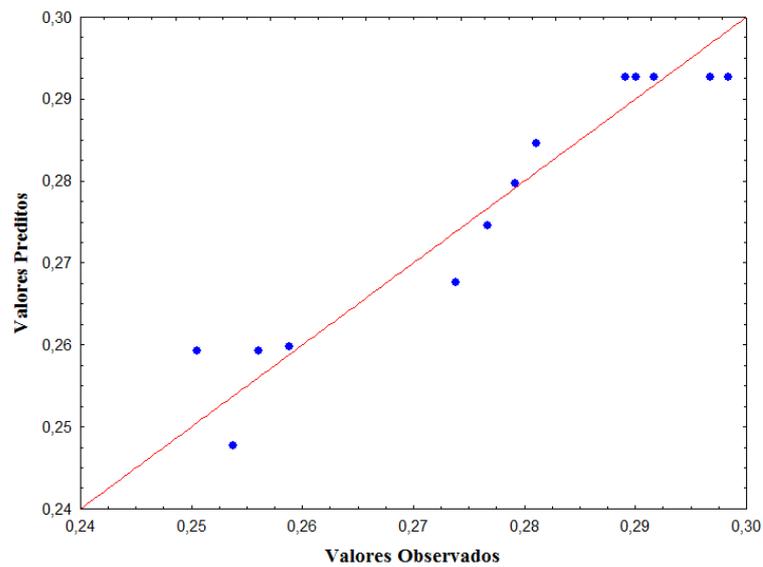
A.8 – Capacidade de captura de CO<sub>2</sub> do terceiro ciclo

Figura A8 – Valores preditos para as conversões alcançadas nas análises termogravimétricas do terceiro ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

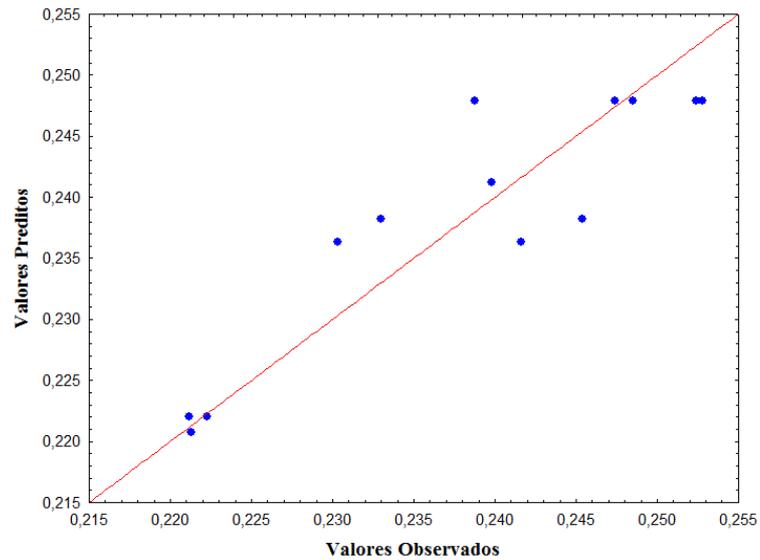
A.9 – Capacidade de captura de CO<sub>2</sub> do quarto ciclo

Figura A9 – Valores preditos para as conversões alcançadas nas análises termogravimétricas do quarto ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

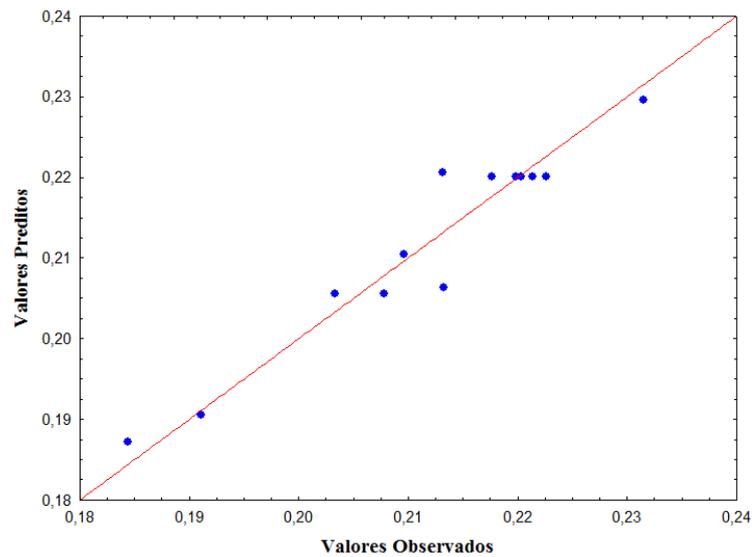
A.10 – Capacidade de captura de CO<sub>2</sub> do quinto ciclo

Figura A10 – Valores preditos para as conversões alcançadas nas análises termogravimétricas do quinto ciclo de reações em função do observado experimentalmente.

**ANEXO I****ARQUIVOS JCPDS****I.1 – Óxido de Cálcio (CaO)**

Referência: 01-082-1690

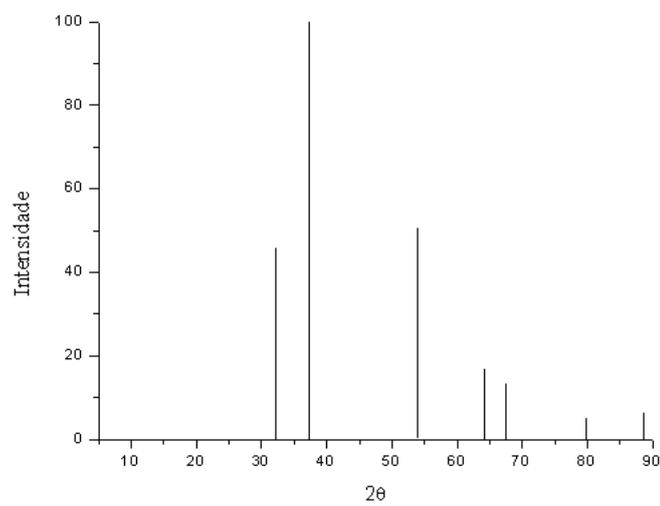


Figura I.1 – Ficha-Padrão do CaO.

**I.2 – Óxido de Magnésio (MgO)**

Referência: 01-079-0612

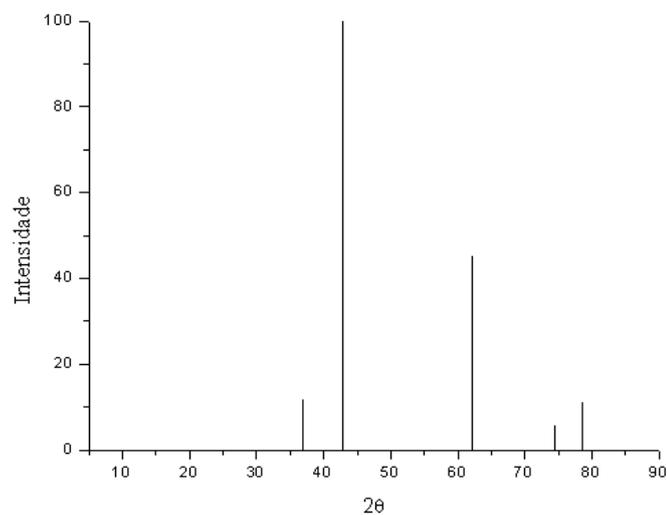


Figura I.2 – Ficha-Padrão do MgO.

### I.3 – Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) - Calcita

Referências: 01-072-1651 (Calcita) e 01-071-2396 (Aragonita)

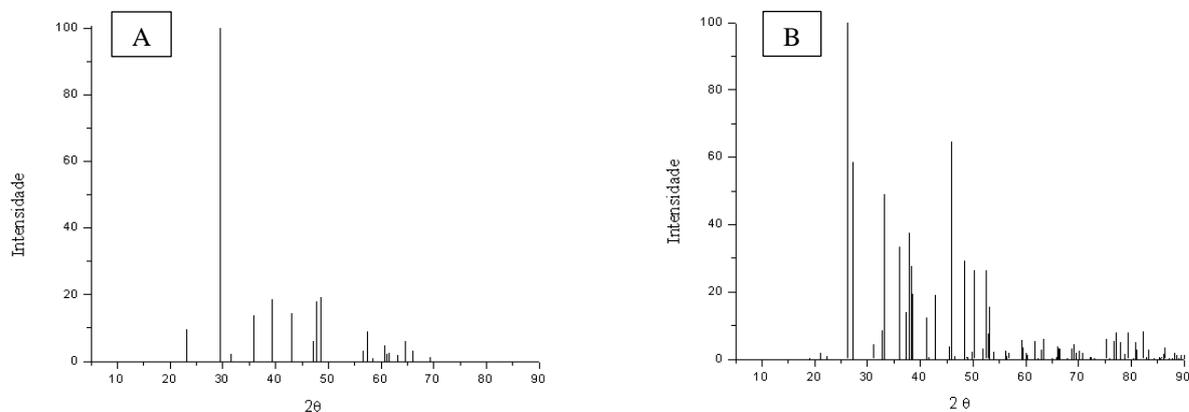


Figura I.3 – Ficha-Padrão da Calcita (A) e Ficha-Padrão da Aragonita (B).

### I.4 – Carbonato de Cálcio e Magnésio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) - Dolomita

Referência: 01-071-1662

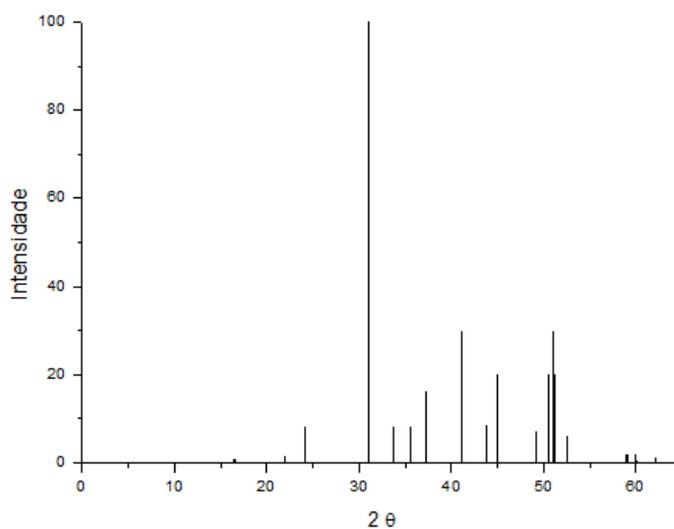


Figura I.4 – Ficha-Padrão da Dolomita.