

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXICOMBUSTÃO  
DE CARVÕES MINERAIS COM ALTOS  
TEORES DE CINZAS**

TESE DE DOUTORADO

Keila Guerra Pacheco Nunes

Porto Alegre  
2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# **CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXICOMBUSTÃO DE CARVÕES MINERAIS COM ALTOS TEORES DE CINZAS**

Keila Guerra Pacheco Nunes

Trabalho apresentado como requisito parcial para  
obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Área de concentração: Cinética e Reatores Químicos

**Orientador:**  
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

**Co-Orientador:**  
Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre  
2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a tese de doutorado **“CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXICOMBUSTÃO DE CARVÕES MINERAIS COM ALTOS TEORES DE CINZAS”**, elaborado por Keila Guerra Pacheco Nunes, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Gabriel Meneghetti Faé Gomes - UNISINOS

---

Profa. Dra. Magda Beatriz Galant François - ULBRA

---

Prof. Dr. Márcio Schwaab – PPGEQ/UFRGS



# AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio e incentivo.

Aos professores Nilson Romeu Marcilio e Eduardo Osório pela orientação.

Aos colegas do LPR e LaSid pelo apoio, companheirismo e auxílio durante os testes.

A Capes pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.





# SUMÁRIO

Lista de Tabelas .....	xi
Lista de Figuras.....	xiii
Resumo .....	xv
Abstract.....	xvii
Capítulo 1.....	19
Introdução .....	19
Capítulo 2.....	23
Revisão Bibliográfica.....	23
2.1 Carvão mineral como fonte de energia .....	23
2.2 Emissões gasosas .....	24
2.3 Captura e armazenamento de CO <sub>2</sub> .....	26
2.4 Oxicombustão .....	27
2.5 Pirólise .....	33
2.6 Desmineralização.....	36
2.7 O processo de desmineralização .....	38
Capítulo 3.....	43
Materiais e Métodos.....	43
3.1 Matéria-prima .....	44
3.2 Caracterização das amostras .....	45
3.3 Obtenção do <i>char</i> .....	49
3.3.1 Equipamento .....	49
3.3.2 Procedimento Experimental .....	50
3.4 Reação de oxicombustão do <i>char</i> produzido.....	51
3.5. Análise dos dados termogravimétricos .....	54
3.6 Desmineralização dos carvões minerais .....	57
3.7 Influência da matéria mineral na temperatura de gaseificação do <i>char</i> com CO <sub>2</sub> .....	58
3.8 Reação de oxicombustão dos carvões desmineralizados.....	59
3.9 Impregnação dos carvões desmineralizados com metais ativos .....	59
Capítulo 4.....	61
Resultados e discussão .....	61
4.1 Matéria-prima .....	61

4.2. Produção do <i>Char</i> .....	62
4.3 Análise termogravimétrica para o carvão de Candiota <i>ROM</i> .....	63
4.3.1 Efeito da temperatura .....	63
4.3.2. Efeito da concentração do O <sub>2</sub> na mistura gasosa .....	65
4.3.3 Modelo cinético.....	68
4.4 Caracterização das amostras desmineralizadas.....	77
4.5 Influência da matéria mineral na temperatura de gaseificação.....	85
4.6 Produção de <i>char</i> a partir das amostras desmineralizadas.....	87
4.7 Análise termogravimétrica das amostras desmineralizadas.....	89
4.7.1. Efeito da temperatura .....	89
4.7.2. Efeito da concentração do O <sub>2</sub> na mistura gasosa .....	90
4.7.3. Modelo cinético.....	91
4.8 Impregnação do carvão de Candiota desmineralizado com metais ativos.....	99
Capítulo 5.....	103
Conclusões .....	103
Sugestões para trabalhos futuros.....	105
Produções bibliográficas .....	107
Referências.....	109

# Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros cinéticos das reações de gaseificação, combustão e oxicomustão de materiais carbonosos.....	32
Tabela 2: Reagentes utilizados para a remoção da matéria mineral, segundo cada autor, em ordem cronológica.....	39
Tabela 3: Análises realizadas nas amostras de carvões <i>ROM</i> e nas amostras de carvões desmineralizados.....	49
Tabela 4: Experimentos realizados para a remoção da matéria mineral do carvão da mina de Candiota.....	58
Tabela 5: Composição dos carvões estudados.....	61
Tabela 6: Caracterização dos <i>chars</i> produzidos quanto a matéria volátil, área superficial e diâmetro médio de poro.....	62
Tabela 7: Coeficientes de regressão linear obtidos para diferentes mecanismos controladores, concentração de O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> e temperaturas de reação do <i>char</i> do carvão de Candiota <i>ROM</i> .....	70
Tabela 8: Parâmetros cinéticos para as reações C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> e C + CO <sub>2</sub> → 2CO do <i>char</i> do carvão de Candiota <i>ROM</i> .....	74
Tabela 9: Resultados de energia de ativação obtidos por Gonzalo-Tirado <i>et al.</i> (2013) para diferentes tipos de carvão.....	75
Tabela 10: Composição dos carvões produzidos após as lavagens ácidas.....	77
Tabela 11: Análise de FRX para as amostras <i>ROM</i> e desmineralizadas dos carvões de Candiota e do Leão II.....	82
Tabela 12: Composição maceral das amostras de carvão antes e após o processo de remoção da matéria mineral.....	83
Tabela 13: Caracterização dos <i>chars</i> produzidos a partir dos carvões de Candiota e do Leão II desmineralizados.....	87
Tabela 14: Coeficientes de regressão linear obtidos para diferentes mecanismos controladores, concentração de O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> e temperaturas de reação para o <i>char</i> do carvão de Candiota desmineralizado.....	93
Tabela 15: Coeficientes de regressão linear obtidos para diferentes mecanismos controladores, concentração de O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> e temperaturas de reação para o carvão do Leão II desmineralizado.....	95
Tabela 16: Parâmetros cinéticos para as reações C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> do <i>char</i> do carvão de Candiota desmineralizado.....	98
Tabela 17: Parâmetros cinéticos para a reação C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> do <i>char</i> do carvão do Leão II desmineralizado.....	98
Tabela 18: Parâmetros cinéticos da reação de oxicomustão do carvão de Candiota e do carvão do Leão II para as amostras <i>ROM</i> e as amostras desmineralizadas.....	99
Tabela 19: Teores de metais nas amostras desmineralizadas e impregnadas.....	99



# Lista de Figuras

Figura 1: Configuração de uma planta energética de oxidação. ....	28
Figura 2: Taxa de controle reacional ao longo da temperatura da partícula. ....	31
Figura 3: Esquema classificatório da ocorrência dos elementos na matriz de carbono. ....	37
Figura 4: Fluxograma dos ensaios realizados no programa experimental. ....	43
Figura 5: Fotografia do forno mufla usado no trabalho experimental. ....	50
Figura 6: Esquema do forno mufla utilizado na produção de <i>char</i> . ....	51
Figura 7: Corte vertical da termobalança utilizada neste estudo: 1- entrada de gás; 2- resistência de aquecimento; 3- cadinho prato; 4- termopar; 5- anéis protetores de radiação; 6- região de troca gasosa entre a câmara de reação e a balança analítica; 7- saída dos gases da câmara de reação. ....	52
Figura 8: Gráfico da curva de perda de massa de <i>char</i> em função da temperatura. ....	54
Figura 9: Representação para o modelo do núcleo não reagido. ....	55
Figura 10: Morfologia do <i>char</i> B e do <i>char</i> E observada através do MEV. ....	63
Figura 11: Curva de perda de massa normalizada e curva de taxa de reação para o carvão de Candiota em função do tempo (partícula B: 0,50 a 0,85 mm). ....	64
Figura 12: Conversão em função do tempo para a mistura de 10 % O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> /80%CO <sub>2</sub> e 30 % O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> . ....	65
Figura 13: Curva de conversão versus tempo para as amostras de <i>char</i> de Candiota nas temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C, respectivamente, em atmosfera de oxidação e em ar sintético. ....	67
Figura 14: Curva de conversão versus tempo para as amostras de <i>char</i> de Candiota nas temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C, respectivamente. ....	68
Figura 15: Ajuste do modelo do núcleo não reagido aos resultados experimentais quando (a) quando a difusão do reagente na camada de cinzas controla o processo; (b) a difusão na camada gasosa externa à partícula controla o processo; (c) quando a reação química controla o processo reacional, para as temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C. ....	69
Figura 16: Amostra de <i>char</i> do carvão de Candiota antes e após a reação de oxidação. ....	71
Figura 17: Efeito da temperatura sobre a constante cinética da reação $C + O_2 \rightarrow CO_2$ e da reação $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ para a reação do <i>char</i> do carvão de Candiota ROM. ....	73
Figura 18: <i>Char</i> da Mina do Leão II antes da reação de oxidação e após a reação de oxidação. ....	76
Figura 19: Amostras de carvão desmineralizado da mina de Candiota e do Leão II. ....	79
Figura 20: Resultado da análise de DRX para a amostra de carvão da mina de Candiota antes e após a desmineralização. ....	80
Figura 21: Resultado da análise de DRX para a amostra de carvão da mina do Leão II antes e após o processo de desmineralização. ....	81

Figura 22: (a) Diagrama de FT-IR para o carvão de Candiota <i>ROM</i> e para o carvão de Candiota desmineralizado. (b) Diagrama de FT-IR para o carvão do Leão <i>ROM</i> e para o carvão do Leão desmineralizado.....	84
Figura 23: Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa por tempo para os carvões das minas de Candiota (a) e do Leão II (b) desmineralizados. ....	86
Figura 24: Imagem obtida através de MEV para as amostras de <i>char</i> do carvão de Candiota (a) <i>ROM</i> e (b) desmineralizadas. ....	88
Figura 25: Conversão em função do tempo para os <i>chars</i> dos carvões de Candiota e do Leão II desmineralizados.....	89
Figura 26: Curvas de conversão <i>versus</i> tempo para as amostras de <i>char</i> de carvão de Candiota desmineralizado nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente. ....	90
Figura 27: Curvas de conversão <i>versus</i> tempo para as amostras de <i>char</i> do carvão do Leão II desmineralizado nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente. ....	91
Figura 28: Ajuste do modelo do núcleo não reagido para o <i>char</i> do carvão de Candiota desmineralizado.....	92
Figura 29: Ajuste do modelo do núcleo não reagido para o <i>char</i> do carvão do Leão II desmineralizado.....	94
Figura 30: <i>Char</i> do carvão de Candiota e <i>char</i> do carvão do Leão II desmineralizados antes e após a reação de oxidação na temperatura de 700 °C. ....	96
Figura 31: : Ajuste da equação de Arrhenius linearizada aos dados experimentais obtidos pelo MNR sob controle reacional químico para a reação de oxidação do <i>char</i> do carvão de Candiota e do Leão II. ....	97
Figura 32: Curvas de conversão <i>versus</i> tempo para as amostras de carvão de Candiota <i>ROM</i> , desmineralizado e impregnado na temperatura de 1000 °C. ....	100

## Resumo

O carvão mineral é responsável por 40 % da eletricidade produzida mundialmente e por 44 % das emissões de CO<sub>2</sub>, decorrentes de seu uso para fins energéticos. O CO<sub>2</sub> está entre os principais gases causadores do efeito estufa, por isso as pesquisas em captura e armazenamento se concentram nesse gás. A tecnologia de combustão de carvão em atmosfera de oxidação tem sido estudada como alternativa devido à facilidade de capturar o CO<sub>2</sub> resultante da reação e poder armazená-lo. Assim, um dos objetivos deste estudo foi determinar os parâmetros cinéticos da reação de oxidação nas temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C com concentrações de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub> variando de 10 a 30 % (v/v). Os resultados obtidos para a energia de ativação foi 10 kJ.mol<sup>-1</sup> e para o fator pré-exponencial 13,817 g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup>. Como os carvões sul-brasileiros contém alto teor de cinzas seria interessante o beneficiamento desta matéria-prima a fim de reduzir seu teor de matéria mineral e poder utilizá-la para fins energéticos. Portanto, também foi objeto de estudo nesse trabalho, a remoção da matéria mineral de uma amostra de carvão mineral utilizando soluções de HF, HCl e HNO<sub>3</sub> com concentração de 20 % em volume. Esse tratamento foi realizado utilizando carvão da mina de Candiota e carvão da mina do Leão II. Através de análise imediata, análise elementar, difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), infravermelho à transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) se observaram grandes alterações na estrutura dos carvões após a extração da matéria mineral com as lavagens ácidas, o que refletiu na temperatura de início da reação de Boudouard que teve acréscimo de 140 °C para o carvão do Leão II e 160 °C para o carvão de Candiota. Os carvões desmineralizados, com baixos teores de cinzas, foram submetidos novamente à reação de oxidação nas mesmas condições utilizadas anteriormente para determinação dos parâmetros cinéticos. Os valores obtidos para a energia de ativação e para o fator pré-exponencial, respectivamente, foram 56,46 kJ.mol<sup>-1</sup> e 5,37.10<sup>3</sup> g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup> para o carvão de Candiota. Para o carvão do Leão II, os valores encontrados foram 169,4 kJ.mol<sup>-1</sup> e 7,06.10<sup>14</sup> g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup>. As amostras desmineralizadas da mina de Candiota foram impregnadas com um metal alcalino, um metal de transição e um semi-metal, a fim de avaliar a reatividade dos mesmos em atmosfera de CO<sub>2</sub>. Foi observado que o metal alcalino é o metal que promove uma taxa de conversão do carvão em atmosfera de CO<sub>2</sub> mais rápida, seguido das amostras impregnadas com o metal de transição e do semi-metal. Na amostra de carvão *Run of Mine (ROM)* há possivelmente a presença de alguns

elementos que agem como inibidores e outros elementos que atuam como catalisadores da reação de gaseificação.



## Abstract

The mineral coal is responsible for 40 % of electricity world production and 44 % of CO<sub>2</sub> emissions resulting from their use for energy purposes. The CO<sub>2</sub> is one of the main gases causing the greenhouse effect, hence research on capture and storage is concentrated in this gas. Coal oxy-fuel combustion technology has been studied as an alternative due to the ease of fully capturing the CO<sub>2</sub> resulting from combustion and can store it. Therefore, one of the objectives of this study was to determine the kinetics parameters of oxy-fuel combustion reaction at temperatures of 873, 973, 1073 and 1273 K with concentration of O<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> ranging from 10 to 30 % (v/v). The results obtained for the activation energy was 10 kJ.mol<sup>-1</sup> and the pre-exponential factor 13.817 g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup>. As the southern Brazilian coal has high ash content, beneficiation process the need in order to reduce its content of mineral matter and can use it for energy purposes. Therefore, too was the object of study in this paper, the removal of mineral matter from a coal sample using solutions of HF, HCl and HNO<sub>3</sub> with concentration of 20 % by volume. This treatment was performed using Candiota coal and Leão II coal. Through immediate analysis, elemental analysis, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were observed large changes in the structure of coals after extraction of the mineral matter with acid washes, which reflected the onset temperature of Boudouard reaction that was 140 °C in addition to the Leão II coal and 160 °C for Candiota coal. The demineralized coals, with low ash content, were subjected again to the oxy-fuel combustion reaction the same conditions previously used to determine the kinetic parameters. The values obtained for the activation energy and the pre-exponential factor, respectively, were 56.46 kJ.mol<sup>-1</sup> and 5.37.10<sup>3</sup> g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup> to Candiota coal. For Leão II coal the values were 169.4 kJ.mol<sup>-1</sup> and 7.06.10<sup>14</sup> g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup>. The demineralized samples of Candiota coal, were impregnated with an alkali metal, a transition metal and semi-metal in order to assess the reactivity in CO<sub>2</sub> atmosphere. It was observed that the alkali metal is metal that promotes the conversion rate faster coal, followed by the samples impregnated with transition metal and semi-metal. In coal sample *Run of Mine (ROM)* there is possibly the presence of some elements which act as inhibitors and other elements that act as catalysts gasification reaction.



# Capítulo 1

## Introdução

O carvão mineral é o combustível de origem fóssil de maior disponibilidade no mundo. Apesar de as reservas estarem espalhadas em todos os continentes, estima-se que essas totalizem 1 trilhão de toneladas (EPE, 2015).

No Brasil, as minas de carvão mineral se concentram na região sul, sendo que a região de Candiota concentra 38 % das reservas nacionais. Devido ao grande potencial do carvão nacional, o governo brasileiro prevê o investimento de cerca de 2,3 bilhões de reais na construção de novas plantas de energia térmica até 2024. A energia térmica a carvão visa complementar o modelo hidrelétrico brasileiro atual (EPE, 2015).

Dentre as metas estabelecidas no plenário da cúpula do clima na COP 21 realizada em Paris está a redução das emissões dos gases causadores do efeito estufa (ONU, 2015). Portanto, a oxidação associada com a captura e o armazenamento do CO<sub>2</sub> cumpre esse objetivo. A oxidação consiste na queima de uma fonte de carbono em atmosfera enriquecida de O<sub>2</sub>, sendo os principais gases provenientes da combustão CO<sub>2</sub> e água (IRFAN *et al.*, 2011).

Pesquisas recentes em oxidação estão direcionadas à caracterização, modelagem cinética e estudos em leito fluidizado (PENG *et al.*, 2016, YING, *et al.*, 2016). A combustão em leito fluidizado é flexível quanto ao tipo de combustível e pode ser realizada com carvões de baixa qualidade (baixa *rank*), como os brasileiros. Outra linha de pesquisa inclui a oxidação pressurizada que visa melhorar a eficiência da combustão aumentando a transferência de calor convectivo e, conseqüentemente, reduzindo o tamanho das unidades e o custo com transporte e produção de energia. Além de aumentar a captura de CO<sub>2</sub> em 97,8 % (SOUNDARARAJAN e GUNDERSEN, 2013; LIU *et al.*, 2015; ROY, BHATTACHARYA, 2016).

Dados cinéticos de carvões sul-brasileiros em atmosfera de oxidação são escassos na literatura. Por isso, o constante estudo nessa nova condição se faz necessário tanto para a construção de novos equipamentos quanto para a adaptação das plantas em operação a uma forma de produzir energia menos poluente, visando cumprir as exigências ambientais.

Os carvões sul-brasileiros contêm alto teor de cinzas e, portanto, a utilização de processos de beneficiamento de alto custo para o seu uso como matéria-prima energética seria interessante. Como representam as maiores reservas de energia do Brasil, existe uma busca constante por processos que sejam mais eficientes, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico, a fim de aperfeiçoar a utilização deste recurso energético.

Devido a situação energética mundial, aliado ao fato das reservas de carvão de alta qualidade estarem em declínio, o processo de produção de um carvão *ultraclean* passa a ganhar destaque. O carvão *ultraclean* é um carvão com baixo teor de matéria mineral, ou seja, de cinzas. (WIJAYA e ZHANG, 2011).

A matéria mineral possui efeito negativo ambientalmente, pois é responsável pela geração de fuligem e escória. Tecnicamente, a matéria mineral causa corrosão nos equipamentos e reduz a taxa de combustão do carvão, além de influenciar no dimensionamento de equipamentos. Portanto, a remoção dessa parcela indesejada da matriz carbonosa reduziria a necessidade de importação de carvões de alta qualidade e minimizaria os custos com transporte.

### Objetivo principal

O objetivo principal da presente tese de doutorado foi a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação de carvões sul-brasileiros com altos teores de cinzas e o estudo da influência da matéria mineral nos referidos parâmetros cinéticos.

### Objetivos secundários

Como objetivos secundários da presente tese de doutorado foram realizados estudos de oxidação do carvão da mina de Candiota tendo como variáveis a temperatura de reação e a composição da mistura reacional  $O_2 + CO_2$ . Além disto, foram realizados estudos de desmineralização do carvão a fim de avaliar a influência do teor de

cinzas na estrutura da matriz carbonosa. Também como objetivo secundário foi estudado a influência dos principais metais presentes na matriz carbonosa sobre a reatividade ao CO<sub>2</sub>.

Na primeira etapa do trabalho foi investigado o comportamento do carvão de Candiota em condição de oxidação, bem como a determinação dos parâmetros cinéticos da reação nas temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C com concentrações de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub> variando de 10 a 30 % (v/v). Para isso, foi produzida uma amostra de *char* (carvão desvolatilizado) utilizando como condições de pirólise a temperatura de 900 °C, taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> e tempo de reação de uma hora.

Na segunda etapa do trabalho, se buscou avaliar a influência do teor de cinzas na estrutura da matriz carbonosa e na temperatura de início da gaseificação ao CO<sub>2</sub>. Para isso, foi removida a matéria mineral de uma amostra de carvão mineral utilizando soluções de HF, HCl e HNO<sub>3</sub> com concentração de 20 % em volume, sob agitação e tempo de reação de uma hora. Esse tratamento foi realizado no carvão da mina de Candiota e no carvão da mina do Leão II. Para avaliar o efeito das lavagens ácidas na estrutura do carvão foram realizadas caracterizações quanto a análise elementar, análise imediata, determinação de macerais, difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise de infravermelho à transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica da temperatura ambiente até 1000 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

Uma vez os carvões desmineralizados, se fez o estudo cinético da reação de oxidação com as amostras produzidas. Assim, foram determinados os parâmetros cinéticos da reação de oxidação nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C com concentrações de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub> variando de 10 a 30 % (v/v).

A influência dos principais metais presentes na matriz carbonosa na reatividade ao CO<sub>2</sub> foi avaliada separadamente. Para tal, foram impregnadas diferentes amostras de carvão desmineralizado da mina de Candiota com Ca, Al e Fe, tendo como precursores CaO, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e FeSO<sub>4</sub>. Testes termogravimétricos da temperatura ambiente até 1000 °C em atmosfera de CO<sub>2</sub> foram realizados com cada uma das amostras produzidas.

## Estrutura do documento

A presente tese de doutorado está estruturada em cinco capítulos, sendo que no Capítulo 1 é feita uma apresentação do assunto a ser abordado neste trabalho de pesquisa. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre carvão mineral e as reações de oxidação e sobre o processo de remoção da matéria mineral. No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados com ênfase na matéria-prima e na reação de oxidação, os métodos utilizados para o processo de desmineralização dos carvões da mina de Candiota e da mina do Leão II e os métodos utilizados no processo de impregnação das amostras de carvão produzidas. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos na determinação dos dados cinéticos da reação de oxidação para o carvão de Candiota, os resultados referentes à caracterização das amostras preparadas com lavagem ácida para remoção das cinzas, a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação dos carvões desmineralizados e o efeito de cada metal sobre a reação de gaseificação do carvão de Candiota. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste estudo e sugestões para trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica referente aos assuntos relevantes relacionados ao carvão mineral, a fim de contextualizar o tema do trabalho e sua importância.

### 2.1 Carvão mineral como fonte de energia

O carvão mineral é o combustível fóssil de maior disponibilidade no mundo, totalizando 1 trilhão de toneladas em reservas espalhadas por todos os continentes (EIA, 2005). No Brasil, a maior jazida é a da mina de Candiota, concentrando 38 % do carvão nacional. Constituída de camadas espessas com pequena cobertura, permite a extração com grande continuidade e boa rentabilidade.

A utilização do carvão na geração de vapor foi um dos pilares da Primeira Revolução Industrial ocorrida na Inglaterra no século XVIII. O avanço industrial foi tão significativo num curto período de tempo que no final no século XIX o carvão já era aproveitado como fonte de energia elétrica.

A geração de energia elétrica por meio de termelétricas é o principal destino do carvão. Essas usinas operam continuamente independente de condições climáticas, representando uma alternativa para fontes eólicas e hídricas. Em segundo lugar vem a geração de calor (energia térmica) utilizado na indústria para secagem de produtos, fabricação de vidros, entre outros fins (EPE, 2015).

Estima-se que 50 % da eletricidade produzida mundialmente sejam provenientes de fontes não renováveis como petróleo, gás natural e carvão mineral. O carvão mineral é responsável por 40 % dessa produção e as previsões são de que esse índice se mantenha nos próximos 30 anos. No Brasil, a participação do carvão é ainda inexpressiva (3,2 %), pois a matriz energética é fortemente calcada em fontes hídricas (65 %). Os setores que

utilizam o carvão como fonte energética são as termelétricas (9,6 %) e as indústrias (13,5 %) (EPE, 2015).

Comparado a outros combustíveis fósseis, o carvão mineral apresenta custos relativamente inferiores. O investimento em mineração de carvão mineral é 5 vezes inferior à extração de gás natural e 4 vezes inferior a extração de petróleo (EPE, 2007). Aliado ao custo relativamente baixo para extração, outra vantagem no uso deste combustível é a facilidade de transporte, pois não depende de dutos de alta pressão como no caso de petróleo e gás natural e independe de fatores sazonais.

A degradação das áreas mineradas e as emissões de CO<sub>2</sub> causados pela queima do carvão são fatores socioambientais que impedem o avanço do uso desse mineral. Assim, vem ocorrendo a substituição de fontes não renováveis por combustíveis menos poluentes, como biomassa e gás natural. Segundo publicação do IEA (2014), estima-se que até 2040 a matriz energética mundial estará dividida igualmente em quatro partes: petróleo, carvão, gás natural e fontes de baixa emissão de carbono. A proporção de combustíveis fósseis será reduzida em um quarto, mas não será suficiente para evitar o aumento das emissões de CO<sub>2</sub> que subirão 20 % e da temperatura global da Terra que aumentará 3,6 °C.

Embora as fontes de carvão sejam abundantes e seu fornecimento seguro, sua utilização ficará limitada por medida de contenção da poluição e redução das emissões de CO<sub>2</sub>. As questões ambientais associadas ao acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera são as principais razões para voltar a atenção para fontes de energia renováveis e combustíveis mais limpos.

## **2.2 Emissões gasosas**

Os gases causadores do efeito estufa são gases que envolvem a Terra absorvendo parte da radiação infravermelha refletida por esta, fazendo com que a superfície permaneça aquecida. Sem esses gases a superfície terrestre seria 30 % mais fria (MCT, 1999).

Atualmente são seis gases são considerados como responsáveis do efeito estufa: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), clorofluorcarbonetos (CFCs), hidrofluorcarbonetos (HFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>). Dentre as fontes



antropogênicas desses gases, a produção de energia contribui com 69 % (sendo 90 % CO<sub>2</sub>, 9 % CH<sub>4</sub> e 1 % N<sub>2</sub>O) do total das emissões, a agricultura 11 %, os processos industriais 6 % e outros 14 %.

No Brasil, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O representam 99,8 % das emissões atmosféricas. O CH<sub>4</sub> provém principalmente da produção pecuária e do tratamento de resíduos. O N<sub>2</sub>O tem como fonte de emissão a adubação do solo. Estima-se que o Brasil lance na atmosfera anualmente cerca de 2 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> ou 2,4 toneladas de CO<sub>2</sub> por habitante, correspondendo a 5 % das emissões mundiais (IEA, 2014; EPE, 2015). Desse total, 60 % são resultantes de queimadas e desmatamento. Aproximadamente 17 % da floresta Amazônica já foram convertidos em outras atividades, como campos de pastagem. O setor de transporte brasileiro vem em seguida com 22 % das emissões de CO<sub>2</sub>, sendo grande parte decorrente do uso de diesel no transporte de carga (MCTI, 2013). No mundo, as emissões de CO<sub>2</sub> provenientes do desmatamento equivalem a 17 % e as emissões vindas da queima de combustíveis fósseis representam 80 % do total.

São de amplo conhecimento os prejuízos à saúde que os gases de efeito estufa trazem. Porém, se capturados antes de sua exaustão podem ter outro destino, minimizando os índices de poluição sendo transformados em produtos de grande valor.

O IEA (2014) relaciona 18 produtos químicos produzidos a partir dos gases de efeito estufa. Através de processos catalíticos, 4 grupos podem ser obtidos:

- oleofinas (etileno e propileno): são compostos estáveis que contêm um ou mais pares com ligação dupla. Também podem ser produzidas por craqueamento da nafta ou por desidratação do metanol catalítico (MTOs), porém menos comum. As oleofinas são usadas em indústrias petroquímicas para produção de polímeros. A produção de etileno e propileno somaram 220 milhões de toneladas em 2012;

- amônia (NH<sub>3</sub>): tem uso em diversos ramos da indústria química, como fertilizantes agrícola, confecção de produtos farmacêuticos e de limpeza e como agente antimicrobiano no processamento de alimentos. A produção em 2012 atingiu 198 Mt;

- BTX aromáticos (benzeno, tolueno, xileno): caracterizados pela ligação dupla C, formados pela reforma catalítica da nafta em refinarias, são essenciais no refino do petróleo e indústria petroquímica. A produção de benzeno em 2012 chegou a 43 Mt, tendo como destino a indústria de produtos de higiene e saúde;

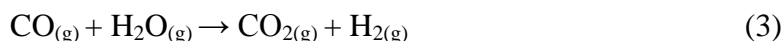
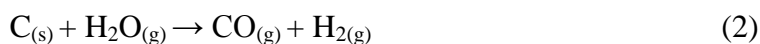
- metanol (álcool metílico): cataliticamente produzido a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. É usado na produção de outros produtos químicos, sendo que 40 % são transformados em formaldeído e a maioria é processada em plástico, explosivos, madeira compensada, tinta, produtos têxteis, solvente e combustível para veículos. A produção de metanol em 2012 atingiu 58 Mt.

Portanto, torna-se interessante a captura dos gases provenientes da queima de combustíveis fósseis por se tratar de um resíduo que, após receber tratamento, pode ser reutilizado.

### 2.3 Captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>

Como as emissões de CO<sub>2</sub> correspondem a 80 % do total dos gases emitidos, as pesquisas para a captura e o armazenamento se concentram sobre esse gás. As formas de captura podem ser divididas nas seguintes categorias, a saber: pré-combustão, pós-combustão e a oxicomcombustão.

A pré-combustão é também conhecida como descarbonificação. A técnica consiste em separar o carbono do combustível antes da queima. O processo é comumente conectado com processo de gaseificação integrada com ciclo combinado (IGCC) a fim de produzir gás de síntese. O combustível é gaseificado produzindo uma mistura de CO e H<sub>2</sub>, onde o CO é transformado em CO<sub>2</sub> através da reação de deslocamento (WALL *et al.*, 2009; TOFTEGAARD *et al.*, 2010; STANGER & WAAL, 2011). As etapas que ocorrem neste processo são representadas pelas reações (1) a (3):



Os produtos da gaseificação com ciclo combinado, chamados de *syngas*, podem ser usados para geração de energia (ciclo combinado) ou como alimentação para outras reações químicas.

Na pós-combustão o CO<sub>2</sub> é separado após a queima do combustível. A separação pode ser feita por solventes químicos, por sólidos minerais, etc. A grande vantagem é que esse método pode ser aplicado em planta de geração de energia já existente com pequenas

adaptações. O que poderia impedir a sua implementação é o fato de o CO<sub>2</sub> estar diluído no combustível gasoso, cerca de 3 a 15 %, resultando numa baixa pressão parcial desse gás. Assim, seria necessário um maior volume de CO<sub>2</sub> circulando para elevar os índices de captura do gás (WALL *et al.*, 2009; TOFTEGAARD *et al.*, 2010; STANGER & WAAL, 2011).

Outros sistemas em fases de testes e estudos que compreendem a categoria de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão são:

- separação por membranas: as membranas podem ser seletivas ao H<sub>2</sub> ou seletivas ao CO<sub>2</sub>. No caso de membranas seletivas ao H<sub>2</sub>, ainda podem ser subdivididas em metálicas, poliméricas e inorgânicas porosas (MIDDLETON *et al.*, 2011);

- separação por solventes: a separação do CO<sub>2</sub> ocorre utilizando um solvente de absorção física com alta solubilidade ao CO<sub>2</sub>, como exemplo a monoetanoamina (MEA). São predominantemente bases fracas de Lewis como metanol ou dimetil éter. A dessorção ocorre em múltiplas etapas, reduzindo-se a solubilidade do gás no solvente (SCHOLES *et al.*, 2013, TOFTEGAARD *et al.*, 2010);

- *Chemical looping*: Nessa tecnologia um óxido de metal atua como veículo de oxigênio que circula entre dois reatores, um a ar e outro a combustível, e auxilia na combustão. O processo evita o contato direto entre o combustível e o ar. Esse processo ainda permite o sequestro de CO<sub>2</sub> sem necessidade de energia extra (NANDY *et al.*, 2016).

## 2.4 Oxicombustão

Um processo que engloba tanto a captura quanto o armazenamento do CO<sub>2</sub> é a oxicombustão. Nesse processo o combustível reage em uma atmosfera enriquecida de O<sub>2</sub>, sendo os principais produtos CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

As reações principais de oxicombustão (4) e (5) podem ser descritas a seguir (AHMED *et al.*, 2011; IRFAN *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2010):



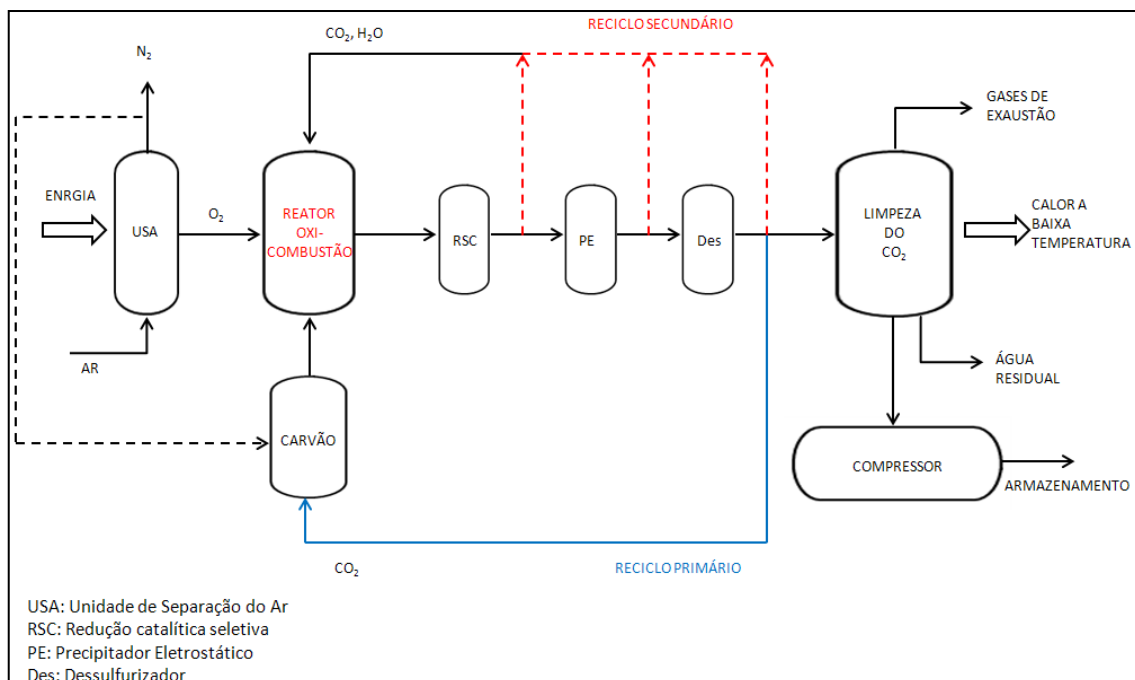
O CO<sub>2</sub> gerado como um dos produtos finais da combustão é recirculado nos queimadores, fazendo a diluição do O<sub>2</sub> (QANBARI *et al.*, 2011). Essa diluição é necessária para que se possa controlar a temperatura de reação, pois quando a matéria carbonosa é queimada em presença exclusiva de oxigênio, ocorre um acréscimo na temperatura adiabática de chama, diferente da queima em presença de ar (IRFAN *et al.*, 2011; WALL *et al.*, 2009; BUHRE *et al.*; 2005).

Desse modo, com o reciclo do CO<sub>2</sub>, o gás não é lançado à atmosfera, podendo ser posteriormente capturado e armazenado. Estima-se que esse processo reduza as emissões totais entre 15 e 54 %.

A oxidação associada às unidades de tratamento dado ao CO<sub>2</sub> se torna menos eficiente que a combustão com ar, devido ao gasto com o refino dos gases, mas pode ser aplicada a qualquer tipo de combustível para obtenção de energia térmica.

A Figura 1 apresenta uma possível configuração para uma planta de oxidação (TOFTEGAARD *et al.*, 2010).

Figura 1: Configuração de uma planta energética de oxidação.



Em uma unidade de separação (USA) ocorre a purificação do ar antes de entrar em contato com o carvão no queimador. Esta separação ocorre pela destilação criogênica, onde se obtém gás com concentração de até 95 % em oxigênio (BUHRE *et al.*, 2005;

CHEN *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2005). Essa purificação do ar diminui os custos de compressão do CO<sub>2</sub> no final do processo, embora consuma cerca de 15 % da potência bruta da unidade (CHEN *et al.*, 2012). Alternativamente existe o processo de separação por membranas, mas pouco estudo há nesse caso. O oxigênio é misturado previamente com o CO<sub>2</sub> recirculado a fim de obter no reator de oxidação um perfil de temperatura similar ao da combustão convencional com ar. Cerca de 60 a 80 % do CO<sub>2</sub> é recirculado.

Após a queima do combustível, os gases passam por uma unidade de redução catalítica seletiva (RCS) para a retirada de compostos NO<sub>x</sub>, uma unidade de precipitadores eletrostáticos (PE) para remoção de particulados e um dessulfurizador (Des), para eliminação de SO<sub>x</sub>. Estas unidades são opcionais e denominadas de Reciclo Secundário. A remoção desses gases é importante para o armazenamento do CO<sub>2</sub>, pois a presença de SO<sub>2</sub> leva a formação de sulfato de cálcio, reduzindo a porosidade das rochas, limitando a capacidade de armazenamento dos reservatórios (STANGER & WALL, 2011). Após qualquer uma dessas unidades o CO<sub>2</sub> poderia ser recirculado para o queimador, ou apenas no final delas, como indicado por reciclo primário. A desvantagem de não haver limpeza ao longo do processo é que o CO<sub>2</sub> traria novamente ao queimador gases corrosivos como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e O<sub>2</sub> causando danos ao equipamento (CHEN *et al.*, 2012).

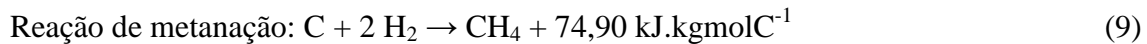
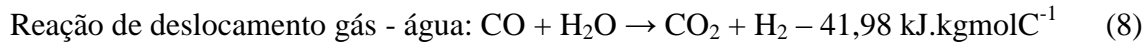
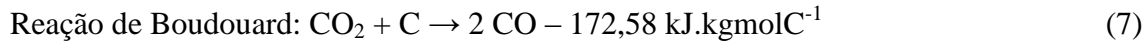
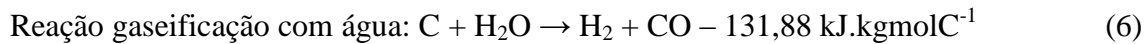
No final do processo, visando a captura do gás CO<sub>2</sub>, há uma unidade para limpeza do mesmo, separando-o de gases restantes como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e ar, além da água residual. O CO<sub>2</sub> ainda deve ser comprimido para que possa ser estocado e armazenado.

No reciclo primário o vapor deve ser resfriado, limpo, seco e então aquecido novamente a 250 °C para entrar em contato com o carvão (TOFTEGAARD *et al.*, 2010). O reaquecimento é necessário para a secagem do carvão que estará a uma temperatura média de 100 °C. A limpeza do gás, ou seja, a retirada da SO<sub>2</sub> ocorre a 50 °C.

Como pode ser observado nas equações (4) e (5), durante a oxidação estão ocorrendo simultaneamente as reações de gaseificação e combustão.

A gaseificação é um conjunto de reações endotérmicas suportadas pelo calor produzido da combustão, sendo os principais produtos H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. As principais reações que ocorrem durante a gaseificação estão representadas a seguir, nas equações (6)

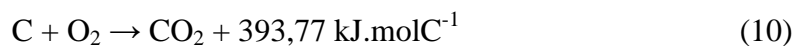
a (9) (HIGMAN, 2008, IRFAN *et al.*, 2011, SCALA & CHIRONE, 2010, MATSUNAMI *et al.*, 2000; GÜR *et al.*, 2010):



A combustão é um processo de oxidação exotérmico que ocorre em altas temperaturas. Tempo, temperatura e turbulência são alguns fatores que interferem no processo. O processo de combustão é composto de quatro estágios, a saber:

- 1- aquecimento e secagem do combustível;
- 2- desvolatilização do combustível e combustão dos voláteis gerados;
- 3- amolecimento e fragmentação primária do combustível com formação de um resíduo sólido carbonoso conhecido como *char*;
- 4- combustão do *char* com fragmentação secundária.

As principais reações da combustão são apresentadas a seguir, conforme as equações (10) e (11):



A reação de combustão também pode ocorrer sob três tipos de regime, segundo Basu (2006):

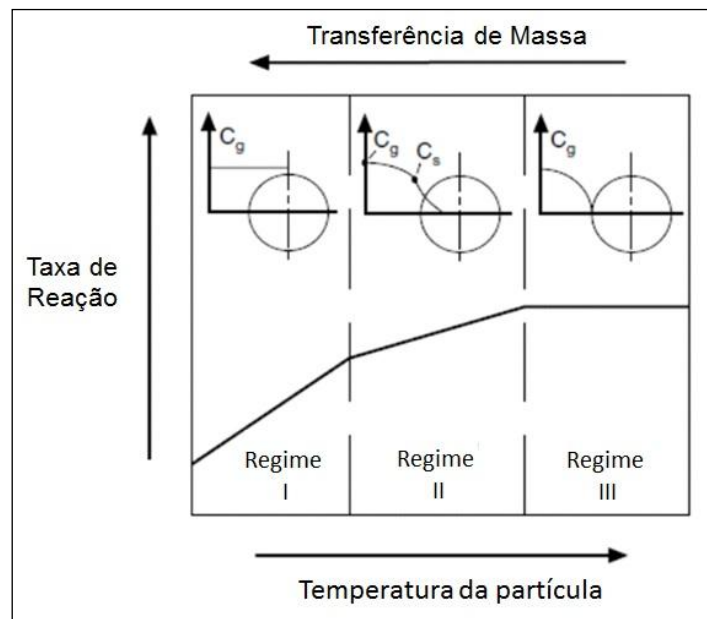
- regime 1- a taxa da reação química é muito mais lenta que a taxa de transferência de massa. A concentração de  $O_2$  é uniforme ao longo da partícula. Em partículas não porosas, esse regime ocorre por volta de  $900^\circ C$ . Em partículas porosas ocorre por volta de  $600^\circ C$ . Esse tipo de regime prevalece durante o aquecimento, enquanto a temperatura é mais baixa e em partículas finas, onde a resistência à difusão é pequena;

- regime 2 - ambas as taxas de reação e difusão são comparáveis. Há um limite de penetração do oxigênio no poro até que a reação ocorra. Este regime prevalece em partículas de tamanho médio;

- regime 3 - ocorre quando a transferência de massa é muito mais lenta que a taxa da reação química ou quando a taxa da reação química é tão mais rápida que o alcance do  $O_2$  na superfície externa da partícula, onde a reação ocorre instantaneamente. Esse regime é característico em partículas de grande porte.

A Figura 2 apresenta um esquema de como se comportaria a partícula nos três regimes descritos ao longo da taxa de reação, temperatura e transferência de massa.

Figura 2: Taxa de controle reacional ao longo da temperatura da partícula.



Fonte: Basu, 2006.

### Estudo em oxicombustão

A análise termogravimétrica é amplamente difundida e utilizada como estudo investigativo ou comparativo de eventos térmicos como a combustão e pirólise de carvão. A Tabela 1 reúne estudos realizados nos últimos anos em condições de gaseificação, combustão e oxicombustão, onde foram avaliados os parâmetros cinéticos das respectivas reações.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos das reações de gaseificação, combustão e oxicomustão de materiais carbonosos.

Autor	Material	Gás reagente	Temperatura (K)	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Modelo Cinético
Goetz <i>et al.</i> , (1982)	carvão	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	1230	167 251	LH
Adschiri e Furusawa (1986)	carvão	CO <sub>2</sub>	1273	140	-
Lu <i>et al.</i> , (1992)	rejeito de carvão	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	723 - 1223	127,36 199,15	LH
Alvaréz <i>et al.</i> , (1994)	carvão	CO <sub>2</sub>	848 - 1123	105 - 130	-
Salatino <i>et al.</i> , (1998).	carvão mineral	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	653 - 773 1023 - 1173	120 212,3	-
Godinho (2001)	resíduo de couro	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	773 - 973 1173 - 1373	132,9 102,8	SCR
Ochoa <i>et al.</i> , (2001)	carvão baixo rank	CO <sub>2</sub>	1173 - 1473	147,8-182	RPM
Hurt & Calo (2001)	<i>char</i> de carvão mineral	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	600 - 800 1273 - 1773	105-180 105-180	LH
Arenillas <i>et al.</i> , (2002)	carvão	O <sub>2</sub>	1273	160	-
Kulaots <i>et al.</i> , (2002)	carvão	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	600-1000	56-80	-
Murillo <i>et al.</i> , (2004)	<i>char</i> resíduo de pneu	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1123- 1273	197	RPM
Simma-Ella <i>et al.</i> , (2005)	carvão betuminoso	20 % O <sub>2</sub>	748- 1273	123	-
Liu <i>et al.</i> , (2006)	carvão	CO <sub>2</sub>	1273-1623	45 - 200	RPM
Fermoso <i>et al.</i> , (2010)	carvão betuminoso	CO <sub>2</sub>	1373	236-304	RPM
Sadhukhan <i>et al.</i> , (2010)	carvão alta cinza	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1023 - 1223	86,4	SCR
Hecht <i>et al.</i> , (2011)	carvão	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	1724	167 251	skippy
Wang <i>et al.</i> , (2011)	carvão betuminoso	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> Água	973 - 1273 833 - 873	82,5 412-112	RPM



Carotenuto <i>et al.</i> , (2011)	carvão alta cinza	20 % O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> Ar	1073 - 1273	97 54	-
Geier <i>et al.</i> , (2012)	carvão sub-betuminoso	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1673	80	Single-filme
Geier <i>et al.</i> , (2012)	carvão	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>		14-51	-
Zhou <i>et al.</i> , (2013)	carvão	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	647-830	33,7	-
Babinski (2013)	carvão	20 % O <sub>2</sub>	500-900 650-1100	72,3-88,1 91,1	-
Nunes e Marcilio (2015)	carvão	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	873-1173	37,8	SCR
Chen <i>et al.</i> , 2015	carvão	CO <sub>2</sub>	778-910	393,3	SCR
Nunes <i>et al.</i> , (2016)	carvão	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	873-1173	10,8	SCR

LH: Langmuir-Hinshelwood Model (Modelo de Langmuir-Hinshelwood)

RPM: Random Pore Model (Modelo de Poros Randômico)

SCR: Shrinking Reactive Core Model (Modelo do Núcleo não Reagido)

## 2.5 Pirólise

Durante o processo de combustão e/ou gaseificação, o carvão passa por uma etapa de desvolatilização, conhecida como pirólise. O termo se refere à transformação química e física que a matriz carbonosa sofre em atmosfera inerte sob temperatura controlada. Durante o aquecimento é produzido um material volátil e um sólido carbonoso. O material sólido é o *char* e a porção volátil consiste em vapor d'água, gases não condensáveis e alcatrão.

A pirólise tem um papel importante nos processos de conversão termoquímica para produção de energia, calor e produtos químicos. A quantidade dos produtos gerados (gases, líquidos e alcatrão e *char*) e suas propriedades dependem dos parâmetros empregados no processo (temperatura, tempo e taxa de aquecimento) e do tipo de elementos inorgânicos presente (REICHEL *et al.*, 2013).

A pirólise, ou gaseificação parcial, foi primeiramente observada no século XVII. Por volta de 1797 a pirólise era realizada para produzir gases que iluminavam cidades. Um século mais tarde, seria utilizada para produzir óleo para uso residencial.

O óleo, ou alcatrão, é um líquido viscoso e corrosivo, composto de moléculas orgânicas e inorgânicas de alto peso molecular. Além do alcatrão, outra fração proveniente da desvolatilização são gases leves compostos principalmente de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

A pirólise envolve reações químicas como quebra de ligações, vaporização e condensação. O primeiro estágio de decomposição é afetado somente pela atmosfera, e ocorre através da transferência de calor entre as partículas de carvão. A ruptura de ligações fracas, como C—C, inicia por volta dos 400 °C, formando radicais livres, como —CH<sub>2</sub> e —O— altamente reativos, que quando combinados poderão formar compostos como água e CH<sub>4</sub>. Por volta dessa temperatura ocorre também a liberação de gases com algum teor de enxofre ou nitrogênio e o alcatrão. Os compostos polinucleares combinados se difundem lentamente a altas temperaturas, iniciando a condensação com a liberação de H<sub>2</sub>, produzindo o *char* e deixando a estrutura mais estável (YU *et al.*, 2007).

É durante o processo de desvolatilização da matriz carbonosa que ocorre a formação dos poros. Durante o aquecimento, as partículas passam por um estágio plástico, seguido por um inchamento devido à difusão dos gases através dos poros do carvão. Essa propriedade termoplástica determinará a distribuição e o tamanho final dos poros, e depende do *rank* do carvão (SCHEFFKNECHT, *et al.*, 2011, YU, *et al.*, 2007).

A velocidade com que o carvão é aquecido também exerce influência nas propriedades do *char* produzido. O aumento da severidade das condições de pirólise aumenta a área superficial ativa do *char* (RADOVIC *et al.*, 1985). Ou seja, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a porosidade devido a rápida taxa de geração de voláteis e o reduzido tempo de expansão da partícula para a liberação desse material. A pirólise que ocorre numa taxa de aquecimento mais lenta promove o “*crosslink*”. Isto é, grupos funcionais que antes saíam devido ao rápido aquecimento, agora formam novas ligações e são retidos reduzindo a produção de voláteis e aumentando o rendimento da produção de *char* (MASSEY, 1974; YU, *et al.*, 2007).

Quando o carvão é aquecido, a viscosidade e a estrutura dos poros durante a fase plástica são de fundamental importância na formação do *char*, pois estas propriedades regem o transporte de massa e calor durante a combustão ou gaseificação, uma vez que as reações iniciam na superfície dos poros (CASAL *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2007).

Sabe-se que ao longo do processo de decomposição térmica as propriedades dos carvões sofrem modificações e a formação de radicais livres fornece informações sobre a estrutura química do produto gerado. Embora o mecanismo das reações ainda seja desconhecido devido a estrutura complexa das macromoléculas, estudos apontam para o efeito catalítico de alguns metais presentes na rede carbônica.

Ahmad *et al.* (2009) avaliaram o efeito da matéria mineral no rendimento de pirolisados de alguns carvões paquistaneses. Os autores puderam observar o efeito da remoção da matéria mineral no aumento da quantidade total de voláteis (alcatrão e gases). O responsável por esse resultado é a capacidade de transferência de hidrogênio associada com elementos inorgânicos que favorece a formação de produtos gasosos adiando a ressolidificação.

Entre os pioneiros no estudo do efeito da desmineralização sobre a porosidade e a área superficial durante o processo de gaseificação estão Calahorra *et al.*, em 1987. Sabendo que a taxa de gaseificação depende do acesso dos gases reagentes à superfície dos poros e sítios ativos, os pesquisadores removeram a matéria mineral da matriz carbonosa utilizando como reagentes HCl, HNO<sub>3</sub> e HF. Assim, puderam observar que os carvões que foram desmineralizados utilizando como reagente HF apresentaram a estrutura dos mesoporos afetada durante a gaseificação. O HCl promoveu o aumento da área de micro e mesoporos e a combinação da desmineralização realizada utilizando HF e HNO<sub>3</sub> contribuiu para um alargamento do poro, reduzindo a área superficial. Outra observação dos autores se refere à redução da reatividade em carvões microporosos.

Bai *et al.* (2014) observaram que a matéria mineral presente nos carvões promove a conversão de compostos fenólicos de menor tamanho durante a pirólise quando comparado aos produtos gerados a partir de carvões desmineralizados. Os principais componentes responsáveis pela quebra da cadeia carbônica formando moléculas menores seriam Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO. Também puderam observar um pico na produção de fenóis a 700 °C para carvões desmineralizados.

Os metais K, Na, Mg e Ca influenciam qualitativa e quantitativamente os produtos da pirólise e da gaseificação. Impurezas como Fe, K, Mg, Ca e Na catalisam a reação de gaseificação conforme citado por Samaras *et al.* (1994).

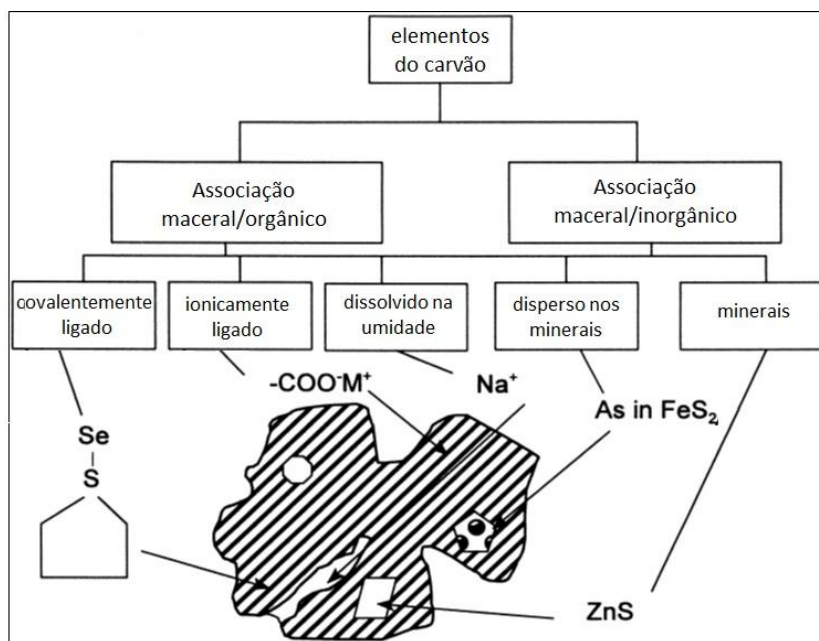
## 2.6 Desmineralização

Devido a situação energética mundial, aliada ao fato das reservas de carvão de alta qualidade estarem em declínio, o processo de produção de um carvão *ultraclean* passa a ganhar mais destaque.

O carvão *ultraclean* é um subproduto do carvão mineral cuja principal característica é o reduzido teor de cinzas, em torno de 0,1 % (WIJAYA, ZHANG, 2011). Assim, essa nova matéria-prima passa ter potencial para ser utilizada diretamente em ciclos combinados de gaseificação, turbinas a gás, tecnologias avançadas de leito fluidizado pressurizado, entre outros, pois a eficiência atingida pode chegar a 48 % e as emissões de CO<sub>2</sub> reduzidas em 25 – 35 % (STEEL *et al.*, 2001). Desta forma, carvões de altos teores de cinza e enxofre, inadequados para gaseificação, combustão ou liquefação se tornam ambientalmente aceitáveis após o processo de desmineralização (WIJAYA *et al.*, 2012).

A matéria mineral contida no carvão é composta de argilas, sulfitos, carbonatos, sulfatos, cloratos, silicatos, óxidos, hidróxidos e fosfatos. Ou seja, todos os elementos presentes no carvão exceto os combinados organicamente como C, H, N, S e O. A cinza está contida no carvão de três formas: minerais, sais dissolvidos na água intersticial e elementos associados com hidrocarbonetos na matriz carbonosa (BOLAT *et al.*, 1998). A maioria dos minerais são os silicatos, quartzo, piritas e carbonatos. Há alguns macrocomponentes cujas concentrações geralmente são superiores a 1 % em peso de cinzas. Os principais são Al, Ca, Fe, S e Si seguidos de K, Mg, Na, P, e Ti. A Figura 3 apresenta um esquema de como alguns componentes se apresentam no carvão.

Figura 3: Esquema classificatório da ocorrência dos elementos na matriz de carbono.



Fonte: Senior *et al* (2011).

A ação catalítica dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e de transição pode ser vista de forma positiva, pois aumenta a reatividade dos carvões. Por outro lado, também apresenta um efeito negativo ambiental e tecnologicamente, devido a geração de escória e fuligem, além de causar corrosão e incrustações em equipamentos e reduzir a taxa global de combustão.

Esses elementos catalíticos tem influência não somente nos processos de combustão, gaseificação e liquefação, mas também no dimensionamento de equipamentos. O aquecimento do carvão durante a gaseificação faz com que os sais carboxilatos presentes nas cinzas gerem CO<sub>2</sub> deixando outras espécies inorgânicas altamente dispersas (HENGEL e WALKER, 1984).

Algumas espécies inorgânicas são altamente catalíticas durante a gaseificação de linhitos. A extensão dessa atividade catalítica depende do grau de dispersão dos minerais, da temperatura e do tempo de residência. O cálcio tem um excelente efeito catalítico sobre a gaseificação do *char*, como mostrado por Hengel e Walker (1984).

Dentre os benefícios da desmineralização estão os seguintes itens citados por Meshram *et al.* (2015):

- 1 – produção de carvão de alta qualidade com alto poder calorífico;

2 – redução na quantidade de cinzas volantes e precursores de poluentes atmosféricos emitidos;

3 – redução de custo de operação e manutenção de queimadores nas plantas de geração térmica;

4 - minimização dos custos de transporte e armazenamento;

5 – redução da necessidade de importação de carvões de alta qualidade.

## **2.7 O processo de desmineralização**

O processo de desmineralização e dessulfuração pode ser realizado de forma biotecnológica, física ou química, dependendo da estrutura e composição dos minerais, do local e tempo de formação e deposição. Os métodos convencionais podem ser: filtração, precipitação química, troca iônica, tratamento eletroquímico, tecnologia de membranas, adsorção por carbono ativado e evaporação. Dentre essas, a precipitação química e o tratamento eletroquímico são ineficientes para remoção de metais com concentração muito baixa ou elementos em grandes quantidades (MAJOB, 2012).

Uma alternativa tecnológica seria a sugerida por Demirbas (2002) onde uma coluna de flotação foi utilizada para remoção da matéria mineral, em especial o enxofre. A flotação é um método eficaz na remoção de enxofre pirítico, como observado pelo autor. Essa técnica também pode ser utilizada para obtenção de produtos com baixo teor de enxofre e cinzas, reduzindo a poluição ambiental.

Os métodos físicos são baseados nas diferenças entre as propriedades físicas dos minerais e a parte carbonosa do carvão. Esses métodos não são efetivos para separação de minerais finamente dispersos. Os métodos químicos são baseados na solubilidade de constituintes orgânicos e sua eficiência de remoção depende da estrutura e composição dos carvões (YAGMUR, *et al.*, 2005).

Os processos químicos para remoção das cinzas incluem lavagem com ácidos, bases ou outros reagentes. A Tabela 2 apresenta, de forma cronológica, os reagentes utilizados para a remoção da matéria mineral, segundo cada autor e matéria - prima.

Tabela 2: Reagentes utilizados para a remoção da matéria mineral, segundo cada autor, em ordem cronológica.

AUTORES	ANO	REAGENTES	MATÉRIA PRIMA
Hengel e Walker	1984	HF, HCl	Carvão
Calahorro <i>et al</i>	1987	HF, HCl, HNO <sub>3</sub>	Carvão
Kister <i>et al</i>	1987	HF, HCl	Carvão
Kusakabe <i>et al.</i>	1989	KOH, NaOH, HCl	Carvão
Samaras <i>et al</i>	1994	HF, HCl, HNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH	Carvão
Sentorun, <i>et al.</i>	1996	HCl, HF	Carvão e biomassa
Wu e Ohtsuka	1997	HCl	Carvão
Bolat <i>et al</i>	1998	HF, HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH	Carvão
Haykiri-Açma <i>et al</i>	2000	HCl, HF	Carvão
Linares-Solano <i>et al.</i>	2000	HF, HCl	Carvão
Davidsson <i>et al.</i>	2002	CH <sub>3</sub> COOH	Biomassa
Wu <i>et al</i>	2002	Etanol, HCl	Carvão
Wu <i>et al.</i>	2003	HCl	Carvão
Mukherjee	2003	NaOH, KOH, HCl	Carvão
Mukherjee e Borthakur	2003	HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Carvão
Zhao <i>et al</i>	2003	HF, HCl	Carvão
Das <i>et al.</i>	2004	HF	Biomassa
Yagmur <i>et al.</i>	2005	HF, HCl	Carvão
Vamvuka <i>et al</i>	2006	HCl, CH <sub>3</sub> COOH	Biomassa
		HCl, HF	Carvão
Fierro <i>et al.</i>	2007	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biomassa
Wu e Steel	2007	HF	Carvão
Keown <i>et al.</i>	2008	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biomassa
Ahmad <i>et al.</i>	2009	HCl	Carvão

Sun <i>et al.</i>	2009	HF, HCl	Carvão
Eom <i>et al.</i>	2011	HCl, HF	Biomassa
Liu e Bi	2011	CH <sub>3</sub> COOH	Biomassa
Mourant <i>et al.</i>	2011	HNO <sub>3</sub>	Biomassa
Suzuki e Nakajima	2011	HCl	Biomassa
Majob	2012	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , EDTA, CH <sub>3</sub> COOH, HO <sub>2</sub> CCO <sub>2</sub> H	Carvão
Mandapati <i>et al.</i>	2012	HCl, HF	Carvão
Mayer <i>et al.</i>	2012	HCl	Biomassa
Wijaya <i>et al.</i>	2012	Ácido pirolenhoso, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , EDTA-Na	Carvão
Wang <i>et al.</i>	2012	HCl, HF	Carvão
Jiang <i>et al.</i>	2013	CH <sub>3</sub> COOH, HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Biomassa
Liu <i>et al.</i>	2013	HCl	Carvão e biomassa
Reichel <i>et al.</i>	2013	HCl, HF	Biomassa e carvão
Asadieraghi e Daud	2014	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> , HF, HNO <sub>3</sub> , HCl	Biomassa
Liu <i>et al.</i>	2014	HCl, HF	Carvão
Li <i>et al.</i>	2014	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH	Biomassa
Kong <i>et al.</i>	2014	1-metilnaftaleno	Biomassa
Bai <i>et al.</i>	2014	HF, HCl	Carvão
Prationo <i>et al.</i>	2014	HF, HCl	Carvão

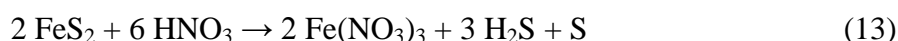
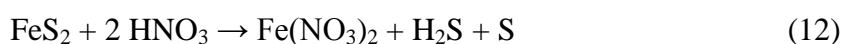
Os reagentes utilizados para o processo de remoção da matéria mineral têm diferentes efeitos sobre a matriz carbonosa, seja ela biomassa ou carvão, devido ao tipo de interação que ocorre com os minerais presentes. O EDTA, por exemplo, pela habilidade em blindar metais, forma complexos estáveis de cálcio que são facilmente removidos da amostra, como mostra o estudo de Mojab (2012).

O método de lavagem com solução ácida ou básica fornece um carvão de baixo teor de matéria mineral devido a dissolução dos minerais diretamente do interior do grão. A utilização do ácido fluorídrico é eficaz na remoção de quartzo e caulinita em carvões de

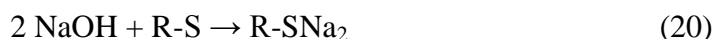
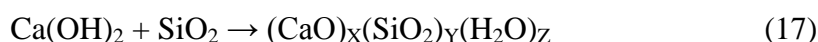
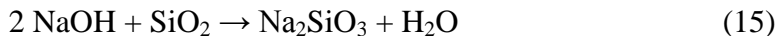


alto *rank*. No caso da concentração do ácido exceder a quantidade estequiométrica, pode ocorrer a formação de compostos insolúveis como  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{KAlF}_4$  e  $\text{MgAlF}_5$  (WIJAYA e ZHANG, 2011). Também foi observado por Wu e Steel (2007) que o ácido fluorídrico não remove totalmente os compostos piríticos.

Para remoção da pirita e de compostos fluorídricos que possam ter se formado é necessária lavagem com um segundo ácido, como por exemplo, ácido nítrico. As reações do ácido nítrico com os compostos piríticos para remoção destes são representadas a seguir, pelas equações (12), (13) e (14):



Segundo Wijaya e Zhang (2011), a lavagem alcalina tem como objetivo substituir a utilização do ácido fluorídrico. Nesse caso, a caulinita e o quartzo são transformados em complexos de alumino-silicato conforme as reações (15) a (20) apresentadas a seguir:



Os produtos formados a partir da lavagem alcalina são fracamente solúveis em solução básica, sendo necessária a diluição em solução ácida para limpeza completa, por exemplo, a utilização de soluções de concentração entre 2 e 10 % de HCl (MUKHERJEE e BORTHAKUR, 2003).

A desmineralização por lavagem alcalina é bastante influenciada pelo tamanho da partícula, favorecendo a área superficial específica. No entanto, partículas finamente

moídas formam preferencialmente aglomerados reduzindo a taxa de difusão da solução alcalina para a superfície do carvão (KUMAR e GRUPTA, 1994).

O efeito sobre a matriz de carbono que o ácido irá desempenhar depende de sua força iônica. Ácidos fracos não modificam a estrutura do carvão como os ácidos fortes, que deixam a superfície da partícula com aspecto corroído e com algumas partículas aderidas à superfície. O ácido sulfúrico é o ácido que possui um efeito mais significativo na fibra da biomassa, dissolvendo a hemicelulose e a celulose.

A remoção dos minerais alarga o poro aumentando o seu diâmetro. Como consequência, há uma redução da área superficial e do volume de poros. Diferentemente ocorre após o tratamento com ácido sulfúrico. Por este ácido ter a propriedade de corroer a fibra da biomassa, ocorre um aumento na quantidade de microporos e mesoporos, resultando num maior volume de poros e de área superficial. Este efeito foi observado através do microscópio eletrônico de varredura por Jiang *et al.* (2013).

O estudo da desmineralização do carvão já abrangeu diversas áreas como a formação de  $N_2$  durante a pirólise (WU e OHTSUKA, 1997), a mudança na estrutura química de carvões (KISTER *et al.*, 1988), o efeito na formação de radicais livres, como fenóis (BAI *et al.*, 2014, LIU *et al.*, 2014). Pesquisas recentes tem se concentrado no efeito da desmineralização sobre a estrutura da biomassa (REICHEL *et al.*, 2013, ASADIERAGHI e DAUD, 2014, JIANG *et al.*, 2015 e KONG *et al.*, 2014). Porém, estudos de desmineralização dos carvões sul-brasileiros são escassos na literatura.

A influência de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos na reação de gaseificação do carvão é bastante conhecida no ramo da indústria siderúrgica. A fabricação do aço inicia pela produção de ferro gusa em altos-fornos, onde o CO gerado pela reação de gaseificação do coque (produto da pirólise do carvão mineral) é responsável pela redução do  $Fe_2O_3$  a FeO. De forma a reduzir as taxas de consumo de reagentes e promover a redução das emissões de  $CO_2$  durante a produção de aço, diversos autores vêm estudando a impregnação de metais nas amostras de carvão e/ou coque (ARIYAMA e SATO, 2006; WATANABE, *et al.*, 2010; HIGUCHI, *et al.*, 2011; UEDA, *et al.*, 2011; NOMURA, *et al.*, 2007; TOMITA *et al.*, 1982). Porém, a influência dos metais nas reações de gaseificação, combustão ou oxcombustão de carvões sul-brasileiros, com fins energéticos, ainda é desconhecida, necessitando de novas pesquisas.

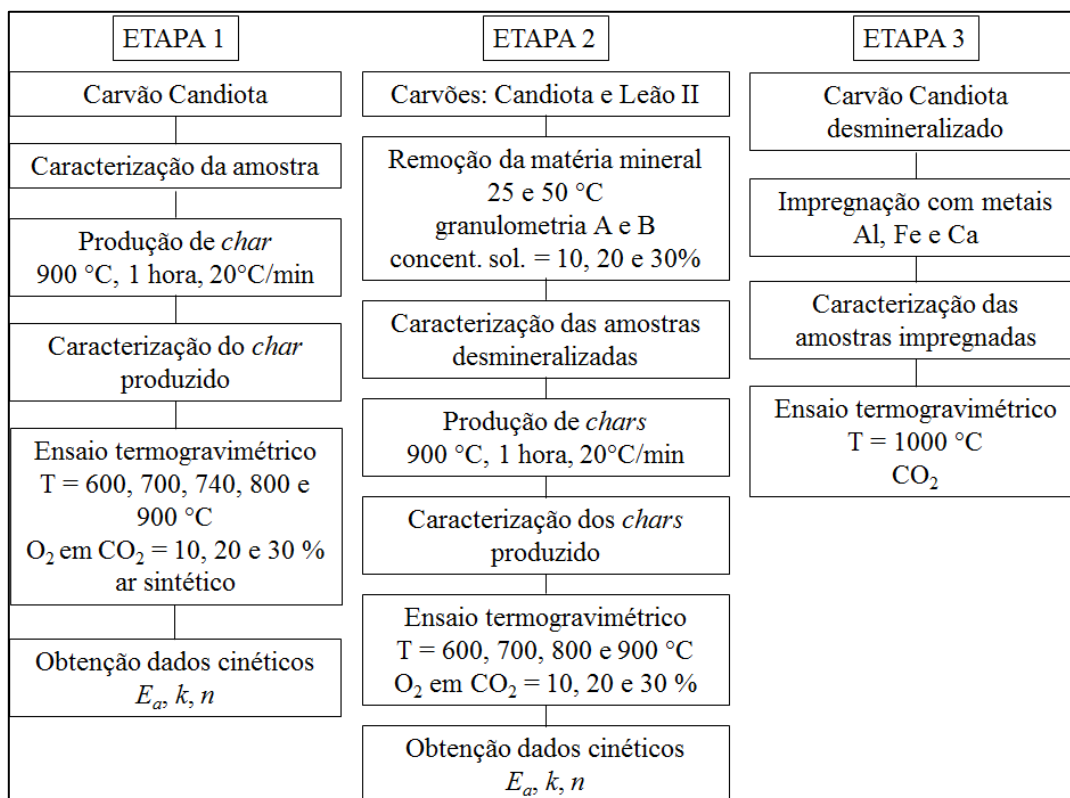
# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados para a realização da etapa experimental do trabalho. Será descrita a matéria-prima utilizada, a metodologia empregada para a realização das caracterizações, os testes realizados em termobalança, os ensaios de desmineralização dos carvões e o procedimento utilizado para a impregnação das amostras produzidas descrevendo as técnicas utilizadas e fornecendo detalhes do procedimento experimental.

A Figura 4 apresenta o fluxograma das atividades e dos ensaios adotados no desenvolvimento da metodologia aplicada neste trabalho.

Figura 4: Fluxograma dos ensaios realizados no programa experimental.



A primeira etapa dessa pesquisa tem por objetivo determinar os parâmetros cinéticos da reação de oxidação do carvão mineral de Candiota. Para tanto, foi produzida uma amostra de *char* na temperatura de 900 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>, em patamar de reação de 1 hora. Os ensaios térmicos em atmosfera de oxidação foram realizados com concentrações de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub> de 10, 20 e 30 % em volume com temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C.

A segunda etapa da pesquisa consta do aprofundamento do estudo cinético dos carvões sul-brasileiros, onde foi investigada a influência das cinzas durante a reação de oxidação. Foi realizada a remoção da matéria mineral da matriz carbonosa utilizando soluções de HF, HCl e HNO<sub>3</sub> com 20 % em volume. As misturas permaneceram sob agitação por uma hora antes de serem lavadas e filtradas com água destilada quente e ao final do processo secas a 100 °C por 24 horas. Depois de removida a matéria mineral, procedeu-se novamente com a produção de *char* e ensaio térmico em atmosfera de oxidação para determinação dos parâmetros cinéticos.

Por fim, como último objeto de estudo, foi investigada a influência dos principais metais presentes na matriz de carbono na reatividade ao CO<sub>2</sub>. Para tal, a partir de 3 amostras de carvão desmineralizadas, se procedeu a etapa de impregnação, via precipitação, de Ca, Al e Fe. Essas amostras foram submetidas a testes térmicos em atmosfera de CO<sub>2</sub>.

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Processamento de Resíduos – LPR – da UFRGS. Os testes térmicos e a produção de *chars* foram conduzidos no Laboratório de Siderurgia – LaSid – da UFRGS.

### **3.1 Matéria-prima**

Os carvões minerais utilizados nesse trabalho são provenientes da mina de Candiota e da mina do Leão II, ambas localizadas no Rio Grande do Sul.

A mina de Candiota está localizada no município de Candiota a 400 quilômetros ao sul de Porto Alegre. Com uma reserva estimada em 1 bilhão de toneladas de carvão passíveis de mineração a céu aberto, a mina de Candiota é a maior jazida de carvão mineral do Brasil. O carvão da mina de Candiota foi coletado de forma aleatória dos

depósitos na Usina da Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica - CGTEE e enviado ao laboratório em sacos plásticos.

As amostras de carvão do Leão II foram coletadas das galerias da Mina do Leão II, localizada no município de Minas do Leão. Segundo informações da Companhia Rio-Grandense de Mineração - CRM, esta mina possui reservas estimadas em 110 milhões de toneladas.

Sabendo da natureza heterogênea do carvão e para garantir a representatividade da amostra, uma massa de 1 quilograma de cada carvão selecionada foi quarteada, moída e peneirada. As amostras foram separadas em 5 frações (A: 0,25 – 0,50 mm; B: 0,50 - 0,85 mm, C: 0,85 – 1,00 mm, D: 1,00 – 1,60 mm e E: 1,60 – 2,00) e acondicionadas em recipientes plásticos para posterior utilização nos ensaios de caracterização e nos testes de reatividade em termobalança.

### **3.2 Caracterização das amostras**

Devido à heterogeneidade do carvão mineral, a homogeneização desse material e a caracterização das amostras são de fundamental importância antes de iniciar os experimentos.

Os ensaios de caracterização das amostras estão descritos a seguir:

Análise elementar: realizada no Laboratório de Processamento Mineral - LAPROM, pertencente à Escola de Engenharia da UFRGS. Esta análise serve para determinar a composição química do carvão em termos de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio (calculado por diferença). O carbono determinado via análise elementar inclui as formas orgânica e inorgânica, como os carbonatos. O hidrogênio determinado inclui o hidrogênio presente em materiais orgânicos e os associados à água. Assume-se que todo nitrogênio determinado seja proveniente da matriz orgânica do carvão. O enxofre, embora presente em três formas (orgânico, inorgânico na forma de sulfitos e inorgânico na forma de sulfatos) é determinado como enxofre inorgânico e orgânico (SPHEIGTH, 2005).

Análise imediata: realizada no Laboratório de Siderurgia – LaSid, pertencente à Escola de Engenharia da UFRGS, fornece os teores de cinzas (norma NBR 8289), umidade (norma NBR 8293), matéria volátil (norma NBR 8290) e carbono fixo

(calculado por diferença). A matéria volátil consiste nos vapores e gases eliminados durante a pirólise. O carbono fixo é a fração carbonosa não volátil do carvão e a cinza é a matéria inorgânica residual remanescente após a combustão.

Microscopia Eletrônica de Varredura: A MEV é uma técnica de caracterização que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Devido a sua alta resolução, com valores da ordem de 2 a 5 nanômetros, esta técnica é bastante utilizada na caracterização de sólidos. Outra característica importante da MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Nessa técnica, a amostra é irradiada por um feixe de elétrons produzindo uma série de radiações emitidas. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. A morfologia das amostras foi analisada em microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 50HV da marca ZEISS (15 kV, recobrimento de ouro) existente no Laboratório Regional de Nanotecnologia (LRNANO), vinculado ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS.

Análise textural: a área específica superficial e a distribuição de tamanho de poros foi avaliada pelo método isotérmico de adsorção de N<sub>2</sub> a 196 C para determinação dos mesoporos, utilizando-se um aparelho Quantachrome modelo NOVA 2200e. Os testes foram realizados no Laboratório de Siderurgia – LaSid, pertencente à Escola de Engenharia da UFRGS. As amostras foram pré-tratadas a 120 C sob vácuo por 12 horas. A área específica e a distribuição de poros foram obtidas usando-se o método BET e o método BJH, respectivamente.

Difração de Raios-X: dentre os métodos de caracterização, a difração de raios-X (DRX) é capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre a constituição mineral da amostra. Por ser de rápida detecção e não destrutiva é considerada uma técnica padrão na identificação de minerais. A amostra é escaneada ao longo de um amplo intervalo angular ( $2\theta$ ) para garantir que os principais picos de difração dos componentes minerais sejam detectados, gerando um gráfico representativo do arranjo atômico presente no retículo cristalino (BRINDLEY e BROWN, 1980). A intensidade dos picos

de difração fornece uma estimativa da concentração dos minerais presentes na amostra (SPHEIGHT, 2005). O limite de detecção da técnica é de 5 %. Os ensaios de DRX foram realizados no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, no Instituto de Geociências, na UFRGS. As amostras foram previamente moídas e peneiradas para que os grãos estivessem em uma granulometria abaixo de 325 *mesh*. Para a caracterização mineralógica das amostras por difração de raios-X utilizou-se um difratômetro de raios-X Rigaku Dengi, modelo D-Max 2000 (radiação Cu K $\alpha$ , gerada a 30 kV e 15 mA). As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas através do banco de dados de padrões de difração JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para compostos inorgânicos e com o auxílio do *software* Jade Plus 5.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR: realizada no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica – LAMAT, pertencente à Escola de Engenharia da UFRGS, buscou-se investigar a estrutura das ligações químicas das amostras antes e depois da remoção da matéria mineral. De todas as técnicas físicas, o infravermelho fornece informações qualitativas sobre a constituição da matéria orgânica. A técnica de investigação da composição do carvão através de infravermelho é uma técnica bem estabelecida. Os resultados apresentados ao longo dos anos mostram que em geral, carvões apresentam vários carbonos alifáticos e aromáticos e, poucas e isoladas ligações olefinicas (>C=C<) e ligações de acetileno (-C $\equiv$ C-). Também é mencionado que a razão de hidrogênio alifático aumenta em relação ao hidrogênio total à medida que o *rank* do carvão aumenta, chegando a 94 % de carbonos aromáticos (SPHEIGHT, 2005). A estrutura química das amostras determinada por FTIR foi realizada no equipamento da marca Bruker, modelo Alpha, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, realizando 16 varreduras por amostra, na região de 4000 e 650 cm<sup>-1</sup>.

Análise Petrográfica: realizada no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, pertencente ao Instituto de Geociências da UFRGS, buscou-se determinar a composição de macerais antes e depois do processo de desmineralização. Os macerais são fragmentos orgânicos remanescentes de plantas. Devido à exposição ao calor, à pressão e a decomposição parcial ocorrida através do tempo, esse material foi sendo alterado subsequentemente de turfa, para hulha, carvão subbetuminoso, carvão betuminoso e antracito, conforme o grau de aromatização das cadeias carbônicas. A

fração carbonácea/combustível do carvão é composta de macerais que representam mais da metade da massa do carvão (MESHRAM *et al*, 2015). Os grupos macerais que compõem o carvão mineral são vitrinita, inertinita e liptinita e foram determinados pelo sistema de classificação estabelecido pelo ICCP (1963, 1998, 2000).

Fluorescência de Raios-X: realizada no Laboratório de materiais cerâmicos, pertencente a Engenharia de Materiais da UFRGS, é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra e estabelecer a proporção de cada elemento que se encontra presente na amostra. A análise é um método qualitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios emitidos por uma fonte radioativa, excitam os elementos que constituem, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (SPHEIGTH, 2005).

Espectrometria de absorção atômica: realizada no laboratório de Química Analítica, pertencente ao Instituto de Química da UFRGS, buscou-se a determinação de elementos traço nas amostras de carvão desmineralizadas e impregnadas com metais ativos. A técnica utiliza o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral; a quantificação obedece desta forma, os princípios da lei de Beer.

Poder Calorífico: análise realizada no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, pertencente ao Instituto de Geociências da UFRGS. O poder calorífico é a indicação direta do calor contido no carvão e representa a combinação do calor de combustão do C, H, N e S (da matéria orgânica e na pirita). O poder calorífico do carvão varia dependendo da umidade, cinzas e *rank* do carvão (SPHEIGTH, 2005).

A Tabela 3 apresenta quais análises foram realizadas em cada amostra de carvão.



Tabela 3: Análises realizadas nas amostras de carvões *ROM* e nas amostras de carvões desmineralizados.

ANÁLISES	CARVÕES				
	<i>ROM</i>		Desmineralizados		
	Candiota	Leão	Candiota	Leão	Candiota impregnado
Imediata	X	X	X	X	
Elementar	X	X	X	X	
MEV	X	X	X	X	
BET	X	X	X	X	
DRX	X	X	X	X	
FRX	X	X	X	X	
Petrográfica	X	X	X	X	
FT-IR	X	X	X	X	
Absorção atômica			X		X
Poder calorífico	X	X	X	X	
Reatividade ao O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	X		X	X	
Reatividade ao CO <sub>2</sub>	X		X	X	X
Pirólise com N <sub>2</sub>	X		X	X	

### 3.3 Obtenção do *char*

Amostras de *char* do carvão da mina de Candiota foram obtidas em laboratório com a finalidade de realizar o estudo cinético em atmosfera de oxidação. Os dados cinéticos para o carvão da mina do Leão II, nas mesmas condições utilizadas nesse trabalho, foram obtidos em estudos prévios por Nunes e Marcilio, 2015.

#### 3.3.1 Equipamento

O *char* (carvão pirolisado) foi preparado em um forno mufla, aquecido por resistências elétricas em torno de um tubo refratário com controle de temperatura, sistema de injeção a gás e medidor de vazão. A Figura 5 apresenta a imagem do forno usado para produção de *char*.

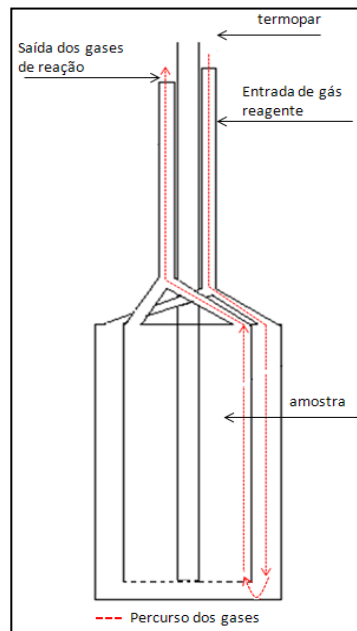
Figura 5: Fotografia do forno mufla usado no trabalho experimental.



### 3.3.2 Procedimento Experimental

A amostra de carvão mineral permaneceu num forno mufla de aço inoxidável com entrada para gás inerte e saída para os gases produzidos durante a pirólise, conforme apresentado na Figura 6. Esse reator possui uma entrada para um termopar, a fim de controlar a temperatura da amostra durante a reação de pirólise. Durante a desvolatilização utilizou-se atmosfera de  $N_2$ , taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . A amostra permaneceu na temperatura final por 1 hora.

Figura 6: Esquema do forno mufla utilizado na produção de *char*.



Para o carvão mineral como recebido, separou-se duas frações granulométricas B e E. Com a utilização destas faixas granulométricas procurou-se investigar o efeito difusivo durante a reação de oxicombustão. A temperatura de pirólise foi previamente selecionada por Nunes e Marcilio (2015).

### 3.4 Reação de oxicombustão do *char* produzido

#### Equipamento

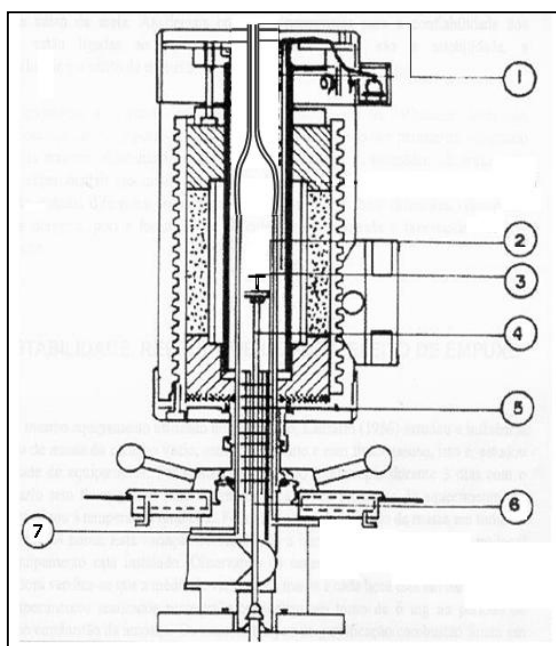
Os estudos cinéticos sob condições de oxicombustão foram realizados numa termobalança modelo NETZSCH 409. Este equipamento simula um reator de leito fixo, operando a pressão constante, no qual se pode acompanhar o andamento da reação através da variação de perda de massa da amostra, ao longo do tempo e da temperatura.

A termobalança é formada por um reator acoplado a uma balança analítica de sensibilidade 0,1 mg e precisão de  $\pm 0,05$  mg. O reator é um forno resistivo com entrada superior para os gases reagentes e saída inferior para os gases gerados durante a reação de oxicombustão. Internamente, um termopar de platina revestido de alumina sustenta o cadinho contendo a amostra. O termopar é protegido por anéis protetores de radiação e é ligado por um braço de alavanca a uma balança analítica.

A termobalança está localizada no Laboratório de Siderurgia – LaSid, pertencente ao Centro de Tecnologia da UFRGS. O local é climatizado e o equipamento está numa

área isolada por uma caixa de areia, evitando vibrações e outros ruídos externos que possam interferir nas medições. A Figura 7 apresenta um esquema da termobalança utilizada.

Figura 7: Corte vertical da termobalança utilizada neste estudo: 1- entrada de gás; 2- resistência de aquecimento; 3- cadinho prato; 4- termopar; 5- anéis protetores de radiação; 6- região de troca gasosa entre a câmara de reação e a balança analítica; 7- saída dos gases da câmara de reação.



### **Procedimento experimental**

Durante os experimentos utilizou-se um cadinho de alumina tipo prato. Os gases reagentes entram na termobalança pela parte superior, tendo contato direto com a amostra de *char*. A vazão de entrada de gás inerte ( $N_2$ ) na termobalança foi de  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , durante a etapa de pirólise e a vazão de entrada dos gases reagentes ( $O_2/CO_2$ ) foi de  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . As concentrações de  $O_2$  utilizadas foram de 10 %, 20 % e 30 % v/v. As misturas foram preparadas no Laboratório de Siderurgia - LaSid, utilizando-se um cilindro de  $O_2$ , um cilindro de  $CO_2$  e dois rotâmetros que foram usados para medir a vazão dos gases, respectivamente. As temperaturas utilizadas na reação de oxidação foram de 600, 700, 740, 800 e 900 °C.

### **Sistemática de realização dos experimentos em termobalança:**

A sistemática de realização dos experimentos em termobalança foi a seguinte:

1- inicialmente o cadinho era colocado na termobalança com cerca de 30 mg de amostra de *char* de modo que os grãos formassem uma monocamada e o gás reagente (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) pudesse ter contato com toda a amostra (LANSARIN, 1986);

2- a termobalança, então era fechada e o gás inerte ligado. Uma vazão de 100 ml.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> era introduzida na termobalança durante 20 minutos;

3- depois de efetuada a inertização do sistema e a massa inicial estabilizada iniciava-se o aquecimento, a uma taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup>;

4- quando o forno atingia a temperatura de oxidação pré-estabelecida, trocava-se o gás N<sub>2</sub> pela mistura O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> com vazão de 100 ml.min<sup>-1</sup> e iniciava-se a etapa isotérmica até a estabilização da perda de massa.

### **Leitura dos resultados experimentais em termobalança**

Os ensaios realizados em termobalança envolvem duas etapas como pode ser observado na Figura 8, que mostra a curva típica de perda de massa, em mg de *char* em função do aumento da temperatura.

Na região representada pelo número 1 a amostra de *char* é aquecida desde a temperatura ambiente até a temperatura de reação em atmosfera inerte, N<sub>2</sub>. Nesta etapa ocorre a liberação de resquícios de umidade e da matéria volátil das partículas, por isso observa-se um pequeno decaimento na curva.

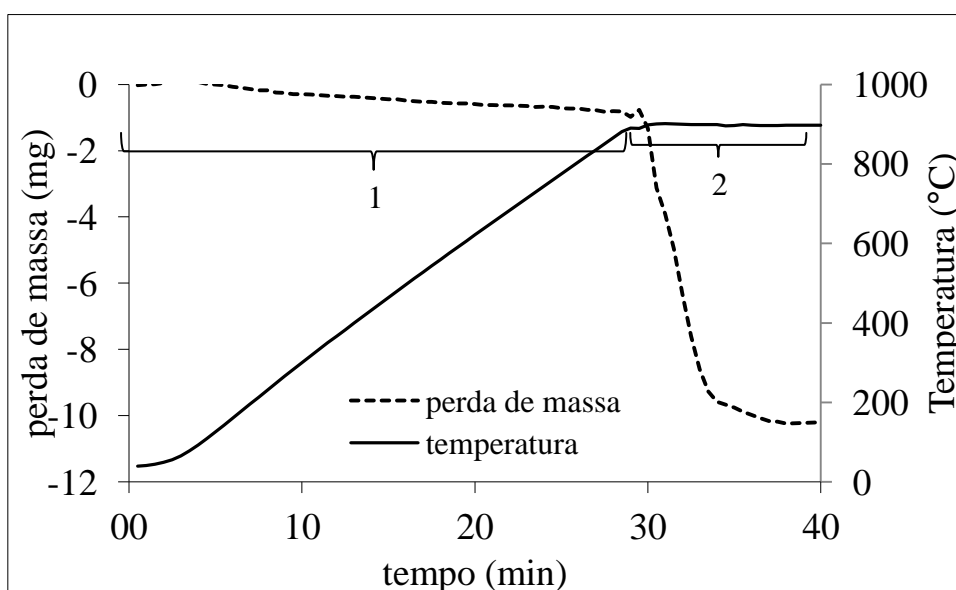
Em seguida, ocorre a troca do gás inerte pela mistura reacional O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e inicia-se a etapa de oxidação, representada pela região 2. Esta fase consome grande parte da matéria carbonosa, podendo ser observado no gráfico uma grande perda de massa da amostra.

Nesta etapa ocorrem duas principais reações concorrentes, representadas pelas equações (21) e (22):



A reação de oxidação termina com a estabilização da perda de massa da amostra e que corresponde ao teor de cinzas.

Figura 8: Gráfico da curva de perda de massa de *char* em função da temperatura.



Adotou-se como tempo zero da reação de oxidação o momento da troca do gás inerte pela mistura reacional  $O_2/CO_2$ .

A conversão de carbono, ou seja, a fração de matéria carbonosa que reagiu com  $O_2$  formando  $CO_2$ , foi calculada pela equação (23):

$$X = \frac{M_i - M}{M_i - M_c} \quad (23)$$

onde:  $X$  é a fração de carbono convertida;

$M_i$  é a massa inicial de *char* no início da oxidação (gramas);

$M$  é a massa instantânea da amostra (gramas);

$M_c$  é a massa de cinzas ao final do teste (gramas).

### 3.5. Análise dos dados termogravimétricos

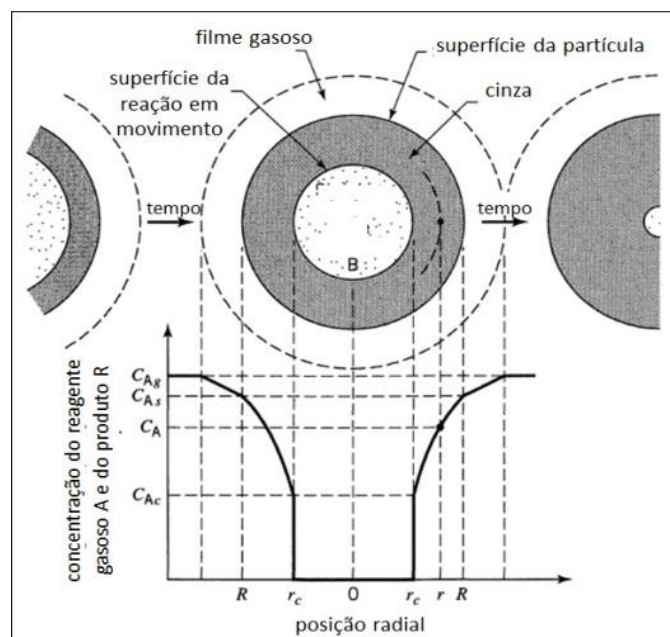
A reação gás sólido é um exemplo de reação heterogênea e se caracteriza por envolver uma série de etapas, tais como difusão de reagentes gasosos através da camada limite de gás e através dos poros do sólido, reação química entre o sólido e o gás adsorvido, desorção da superfície do sólido dos produtos formados e difusão dos produtos formados através da camada limite.

A etapa limitante do processo será a que irá ocorrer mais lentamente, podendo o controle ser químico ou difusivo. Poderá ocorrer também o controle simultâneo de mais de uma etapa, sendo caracterizado como controle misto.

Para representar uma expressão para a velocidade de reação e descrever a cinética da reação, utilizam-se modelos cinéticos. Dentre os modelos matemáticos apresentados na literatura para tratamentos dos dados experimentais, selecionou-se o modelo do núcleo não reagido para a obtenção dos parâmetros cinéticos pelo fato do carvão em estudo apresentar alto teor de cinzas em sua composição. Assim, à medida que a matéria carbonosa vai sendo consumida ela deixa atrás de si uma camada de material inerte, além de um núcleo central de material carbonoso ainda não reagido.

Neste modelo a reação inicia na superfície externa à partícula e se move em direção ao centro do sólido deixando para trás uma camada de sólido inerte, ou seja, as cinzas. Em qualquer tempo existirá um núcleo não reagido diminuindo de tamanho ao longo da reação. Este modelo está representado na Figura 9.

Figura 9: Representação para o modelo do núcleo não reagido.



Fonte: Levenspiel, 1976.

Para a reação sólido/gás  $aA_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow \text{Produtos}$ , o modelo do núcleo não reagido considera que o processo ocorre em cinco etapas, a saber:

etapa 1 - difusão do gás reagente A através do filme gasoso estagnado na superfície da partícula do sólido;

etapa 2 - difusão do gás reagente através da camada de cinzas;

etapa 3 - reação do gás com o sólido na superfície do mesmo;

etapa 4 - difusão do produto gasoso através da camada de cinzas;

etapa 5 - difusão do produto gasoso através da camada do filme gasoso estagnado em torno da partícula.

Cada uma das etapas é modelada com uma equação matemática em função da conversão do sólido ao longo do tempo.

Sempre que a difusão do gás reagente A através do filme gasoso estagnado na superfície da partícula do sólido controlar a reação, esta será modelada pela equação (24):

$$\frac{t}{\tau} = X \quad (24)$$

Onde  $t$  é o tempo,  $X$  a conversão do sólido B e  $\tau$  é o tempo necessário para a conversão completa.

De acordo com Levenspiel (1999), se a camada de cinzas oferece resistência à difusão do gás reagente a ponto de controlar o processo, então os resultados podem ser modelados segundo a equação (25):

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (25)$$

Para o caso de a reação química ser a etapa limitante da reação, ela pode ser modelada na forma da equação (26):

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (26)$$

Segundo Szekely e Evans (1970) o modelo do núcleo não reagido possui algumas deficiências quanto aos limites de controle reacional e não considera as características do sólido, como porosidade e distribuição de poros na modelagem. Para que parâmetros estruturais sejam incorporados aos cálculos deve-se trabalhar com o Modelo de Poro ou Modelo de Grão.



### 3.6 Desmineralização dos carvões minerais

O processo de remoção da matéria mineral foi realizado para os carvões da mina de Candiota e da mina do Leão II, que contém teores de cinzas de 52,8 % (b.s.) e 48,7 % (b.s.), respectivamente. Durante o processo de remoção da matéria mineral do carvão, foi avaliado o efeito da concentração da solução ácida utilizada, da granulometria do carvão e da temperatura de reação.

Nesse trabalho foram utilizados ácido fluorídrico, ácido clorídrico e ácido nítrico para a remoção da matéria mineral (BOLAT *et al.*, 1998, ASADIERAGHI e DAUD, 2014) . Foram preparadas soluções ácidas com concentrações de 10 %, 20 % e 30 % em volume e as frações granulométricas utilizadas foram A e B a fim de avaliar o efeito do tamanho da partícula durante a remoção das cinzas. As temperaturas utilizadas nesta etapa foram 25 °C e 50 °C.

Uma massa de 50 g de carvão foi pesada em um bécker de 1 litro no qual se adicionou a solução de HF. Essa solução ficou em contato com o carvão durante uma hora sob agitação. Após o tempo determinado para a reação a solução foi filtrada e lavada com água destilada quente. A amostra de carvão retornou ao bécker e se adicionou a de solução de HCl. O carvão foi filtrado e lavado com água destilada quente após uma hora de reação sob agitação. Finalmente, se adicionou a de solução de HNO<sub>3</sub>, repetindo o mesmo procedimento experimental anterior. Por fim, o carvão foi lavado com água destilada quente e permaneceu em estufa por 24 horas a 100 °C para secagem.

Inicialmente, realizou-se o processo de remoção da matéria mineral utilizando o carvão de Candiota. Após definidos os melhores parâmetros para a etapa de desmineralização dos carvões tais como temperatura, granulometria das amostras e concentração das soluções, realizou-se o mesmo procedimento experimental para o carvão da mina do Leão II. Os testes foram realizados conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Experimentos realizados para a remoção da matéria mineral do carvão da mina de Candiota.

Teste	Concentração solução (%)	Granulometria	Temperatura (°C)
1	10	B	25
2		A	25
3		B	50
4	20	B	25
5	30	B	25

A = 0,25 – 0,50 mm

B = 0,50 – 0,85 mm

### 3.7 Influência da matéria mineral na temperatura de gaseificação do *char* com CO<sub>2</sub>

O processo de desmineralização afeta a composição petrográfica do carvão mineral, parâmetro que influencia diretamente na reatividade da amostra de carvão mineral (MESHRAM *et al.*, 2015). Com a remoção da matéria mineral, ocorre o aumento do teor de carbono. Em materiais carbonosos como *char* proveniente de carvão mineral, a reatividade diminui com o aumento do teor de carbono (SAHU *et al.*, 2014). A fim de investigar o efeito catalítico das cinzas sobre a reação de Boudouard ( $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ ), foram realizados testes de gaseificação do *char* com CO<sub>2</sub> em termobalança.

Durante os experimentos utilizou-se um cadinho de alumina tipo prato com 17 mm de diâmetro. O gás reagente CO<sub>2</sub> tem acesso pela parte superior e os gases de exaustão saem pela parte inferior. Essa configuração busca minimizar os efeitos difusivos que possam ocorrer durante a reação de gaseificação do *char*. A taxa de aquecimento utilizada foi de 20 °C.min<sup>-1</sup> desde a temperatura ambiente até a temperatura de 1000 °C com a uma vazão de gás reagente CO<sub>2</sub> de 100 ml.min<sup>-1</sup>.

#### Sistemática de realização dos experimentos de gaseificação com CO<sub>2</sub>:

A sistemática adotada para a realização dos experimentos de gaseificação do *char* com CO<sub>2</sub> foi a seguinte:

1- inicialmente o cadinho era colocado na termobalança com cerca de 30 mg de amostra de carvão de modo que os grãos formassem uma monocamada no cadinho de alumina;

2- em seguida a termobalança era fechada, o gás reagente alimentado a uma vazão de  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  e iniciava-se o aquecimento a uma taxa de  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até a temperatura final de reação;

3- quando o forno atingia a temperatura de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  a amostra permanecia nessa temperatura por 30 minutos.

A temperatura de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  foi selecionada de modo que a pirólise fosse completa, ou seja, de modo que toda matéria volátil fosse removida da amostra.

Para que as etapas de pirólise e gaseificação ficassem bem distintas, utilizou-se  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ . Sabe-se que em atmosfera de  $\text{N}_2$  ocorre apenas a etapa de pirólise. A gaseificação, ou reação de Boudouard, ocorre somente em atmosfera de  $\text{CO}_2$ .

### **3.8 Reação de oxidação dos carvões desmineralizados**

Para o estudo cinético das amostras dos carvões desmineralizados, primeiramente produziu-se uma amostra de *char* a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  e, em seguida, realizou-se o procedimento experimental descrito no item 3.3.

A determinação dos parâmetros cinéticos a partir das amostras de *char* dos carvões desmineralizados seguiu o procedimento experimental descrito no item 3.4 e o tratamento dos dados seguiu o item 3.5. Os ensaios foram realizados para o *char* do carvão desmineralizado das minas de Candiota e do Leão II.

### **3.9 Impregnação dos carvões desmineralizados com metais ativos**

Para avaliar o efeito de cada metal sobre a reação de gaseificação do carvão com  $\text{CO}_2$  foram impregnadas amostras de carvão desmineralizado da mina de Candiota com Al, Fe e Ca separadamente, segundo o método de precipitação. Os precursores utilizados foram  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{CaO}$ .

O procedimento experimental utilizado seguiu as seguintes etapas:

1. pesou-se 5 g de carvão desmineralizado;
2. preparou-se uma solução, com concentração pré-determinada do agente precursor, baseada nos teores obtidos via absorção atômica das amostras desmineralizadas;

3. o carvão foi mergulhado na solução e agitada por 10 minutos;
4. a amostra impregnada foi seca em estufa por 24 horas a 80 °C.

Para verificar o teor de metal impregnado na amostra, realizou-se ensaio de absorção atômica.

Cada uma das amostras impregnadas foi submetida ao teste térmico em termobalança a 1000 °C sob atmosfera de CO<sub>2</sub>. Com isso, pode-se avaliar a influência de cada metal separadamente sobre a reatividade ao CO<sub>2</sub>.

# Capítulo 4

## Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização, pirólise e da reação de oxidação para o carvão mineral da mina de Candiota ROM. Também, são apresentados e discutidos os resultados de desmineralização do carvão da mina do Leão II e do carvão da mina de Candiota e os ensaios de gaseificação e oxidação para ambos os carvões. E, por fim, os resultados para os testes de gaseificação das amostras impregnadas com metais.

### 4.1 Matéria-prima

A Tabela 5 apresenta os resultados para as análises elementar e imediata, referentes à caracterização do carvão procedente da mina de Candiota e da mina do Leão II.

Tabela 5: Composição dos carvões estudados.

Análises	Teores (%)	
	Candiota	Leão II
Análise imediata <sup>1</sup>		
Matéria volátil	21,1	18,4
Cinzas	52,8	48,7
Carbono fixo	26,1	32,9
Análise elementar <sup>2</sup>		
C	74,8	63,4
N	1,5	1,6
S	3,4	2,1
H	8,2	6,4
Outros	12,0	26,5
Poder calorífico (cal.g <sup>-1</sup> )	3186	2953

<sup>1</sup> base seca

<sup>2</sup> base seca e isenta de cinzas.

Com base nos resultados obtidos e segundo a classificação do carvão de acordo com a norma ASTM D388 apresentada por Stach *et al.*, (1982) os carvões estudados podem ser classificados como sendo subbetuminosos. Observa-se na Tabela 5 o elevado teor de cinzas apresentado por estes carvões. Portanto, um estudo sobre desmineralização deste mineral torna-se interessante a fim de avaliar a viabilidade técnica de sua utilização para fins mais nobres. Uma avaliação econômica deve ser realizada com o intuito de comparar os custos de produção de um carvão desmineralizado com o custo de produção de um carvão pulverizado para uso em termoeletricidade.

## 4.2. Produção do Char

A temperatura em que foi realizada a etapa de pirólise foi previamente selecionada por Nunes e Marcílio (2015) ao realizarem o estudo cinético em oxidocombustão para o carvão da mina do Leão II. Utilizou-se a temperatura de 900 °C, pois se espera que nessa temperatura grande parte da matéria volátil tenha sido removida da partícula.

A escolha do tamanho da partícula se faz necessária para que a estrutura do *char* obtido favoreça a cinética da reação de oxidocombustão e minimize os efeitos difusivos. Para analisar o efeito da estrutura da partícula do *char* foi realizada a pirólise com duas frações granulométricas, B e E. A seleção da fração granulométrica se baseou nos resultados apresentados na Tabela 6 e na Figura 10.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para a matéria volátil remanescente na amostra, a área superficial e o tamanho médio de poros para o *char* B e para o *char* E.

Tabela 6: Caracterização dos *chars* produzidos quanto a matéria volátil, área superficial e diâmetro médio de poro.

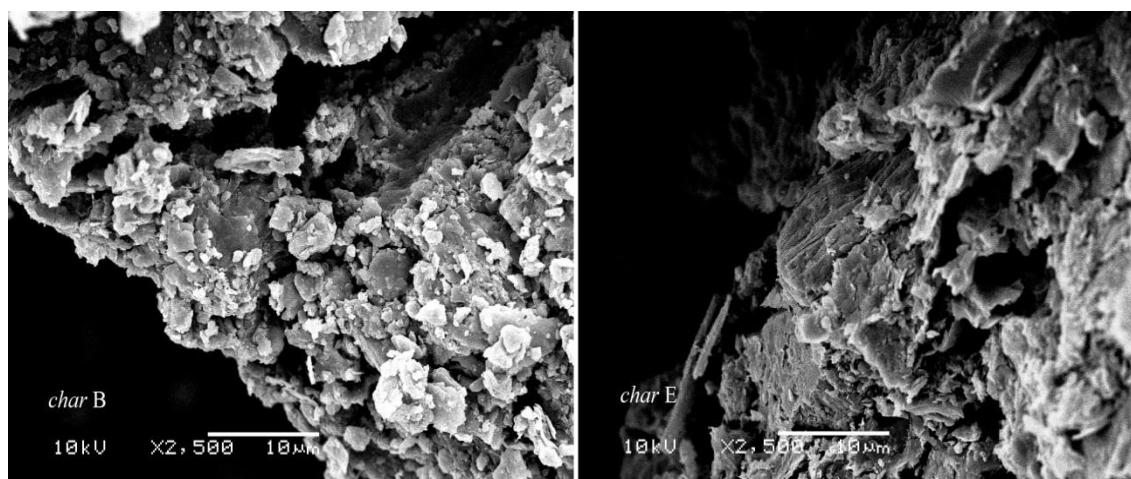
	<i>char</i> B	<i>char</i> E
Tamanho de partícula (mm)	0,50 – 0,85	1,68 – 2,00
Matéria volátil (%)	1,23	1,34
Área superficial – BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	95,8	94,1
Diâmetro médio de poro – BJH (nm)	1,09	0,97

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, apesar das partículas da amostra E serem aproximadamente três vezes maior que as partículas da amostra B, os resultados para a área superficial de ambas apresentaram valores semelhantes. Esperava-se que uma maior partícula (*char* E) apresentasse uma área superficial menor. Com isso,

supõe-se que o *char* B seja mais poroso que o *char* E, justificando assim, o resultado obtido para área superficial.

A fim de avaliar a morfologia das amostras, as mesmas foram então submetidas a observações no microscópio eletrônico de varredura. As imagens estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10: Morfologia do *char* B e do *char* E observada através do MEV.



Analisando as micrografias obtidas através de MEV, observa-se que a área superficial do *char* B é ligeiramente mais exposta ao reagente gasoso e, conseqüentemente, mais disponível para a reação de oxidação que o *char* E.

Com base nos resultados obtidos, a partícula B (0,50 – 0,85 mm) foi selecionada para dar continuidade aos testes termogravimétricos em condições de oxidação. Usando um tamanho de partícula menor, minimizam-se os efeitos difusivos, e é possível considerar predomínio da reação química como etapa controladora do processo de oxidação. Estudos anteriores mostram que a redução do tamanho das partículas de carvão aumenta a taxa de reação e diminui o tempo para a combustão completa (LI *et al.*, 2009).

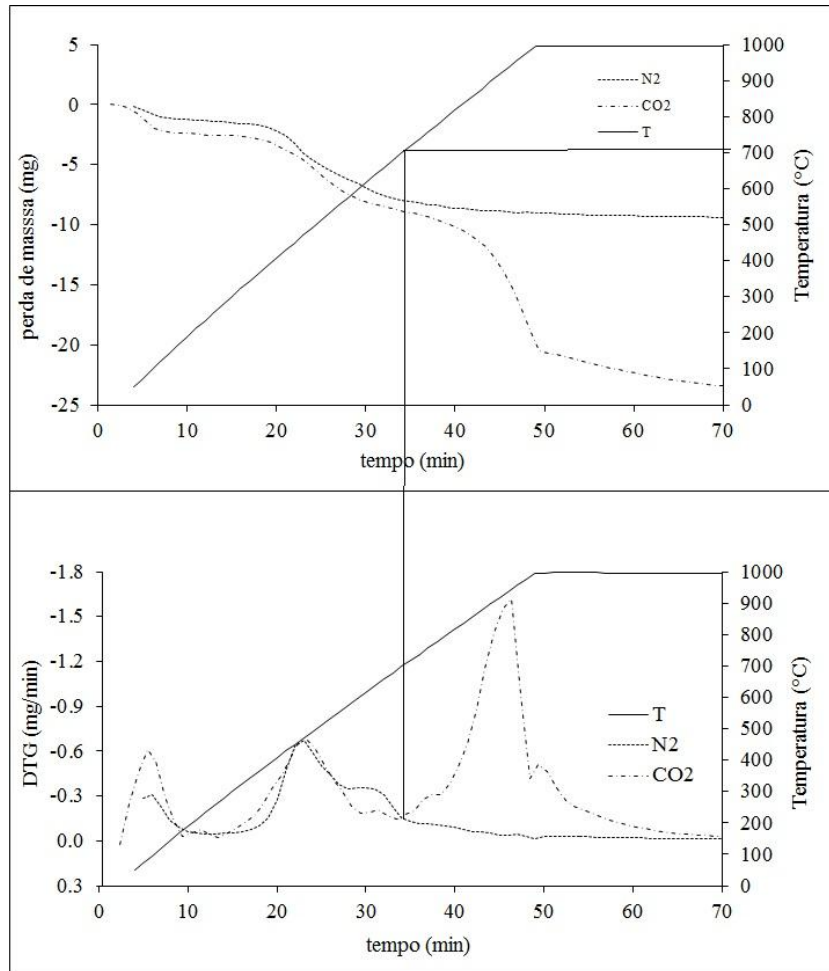
### 4.3 Análise termogravimétrica para o carvão de Candiota ROM

#### 4.3.1 Efeito da temperatura

A fim de avaliar o efeito da temperatura sobre a taxa de reação do *char* do carvão de Candiota em condições de oxidação utilizaram-se temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C, fixando as demais variáveis. Estas temperaturas foram escolhidas em

função dos resultados preliminares obtidos nos ensaios termogravimétricos apresentados na Figura 11.

Figura 11: Curva de perda de massa normalizada e curva de taxa de reação para o carvão de Candiota em função do tempo (partícula B: 0,50 a 0,85 mm).



Conforme se observa na Figura 11 a perda de massa de carbono normalizada tem o mesmo comportamento até cerca de 740 °C, tanto em atmosfera de N<sub>2</sub> quanto em atmosfera de CO<sub>2</sub>. A partir desta temperatura ocorre a reação de Boudouard (27)

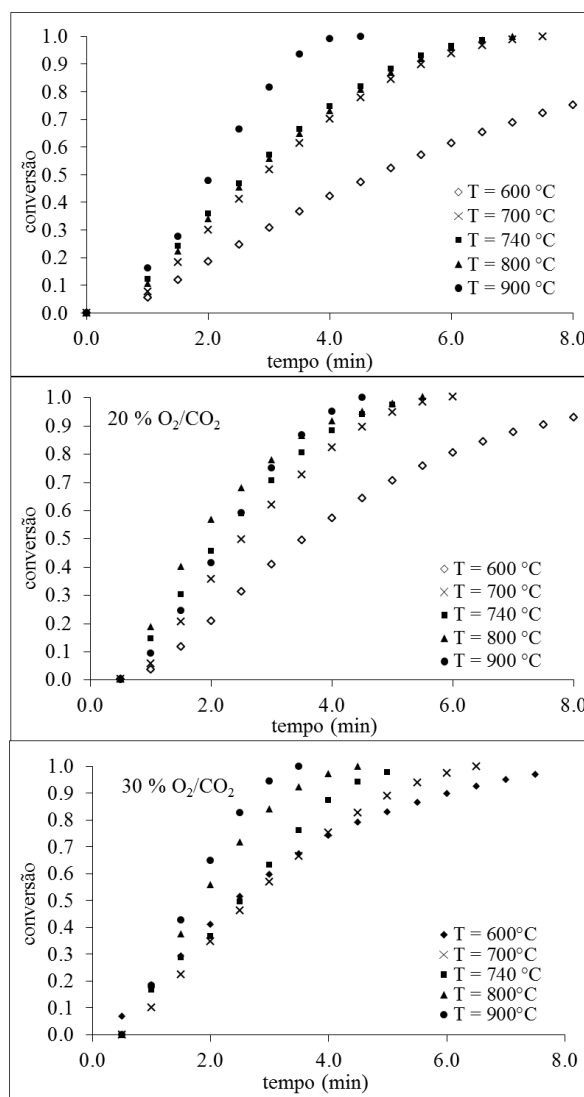


com o conseqüente consumo de carbono e a formação de CO.

A Figura 12, a seguir, mostra as curvas de conversão do *char* do carvão de Candiota em função do tempo para as temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C, utilizando como gás reagente uma mistura 10 % O<sub>2</sub>/90 % CO<sub>2</sub>, 20 % O<sub>2</sub>/80 % CO<sub>2</sub> e 30 % O<sub>2</sub>/70 % CO<sub>2</sub>.



Figura 12: Conversão em função do tempo para a mistura de 10 % O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>/80%CO<sub>2</sub> e 30 % O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.



Para fins comparativos, analisando os tempos de reação para uma conversão de *char* de 50 %, observa-se que as reações são duas vezes mais rápidas a 900 °C do que a 600 °C para as 3 concentrações de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub>. Assim, aumentando a temperatura da reação ocorre um aumento na constante cinética da reação, ou seja, aumenta a velocidade da reação. A temperatura da reação de oxidação foi limitada a 900 °C devido a predominância do controle reacional misto em aproximadamente 1000 °C, como observado por Pohlmann *et al.*, (2010) e Nunes e Marcílio (2015).

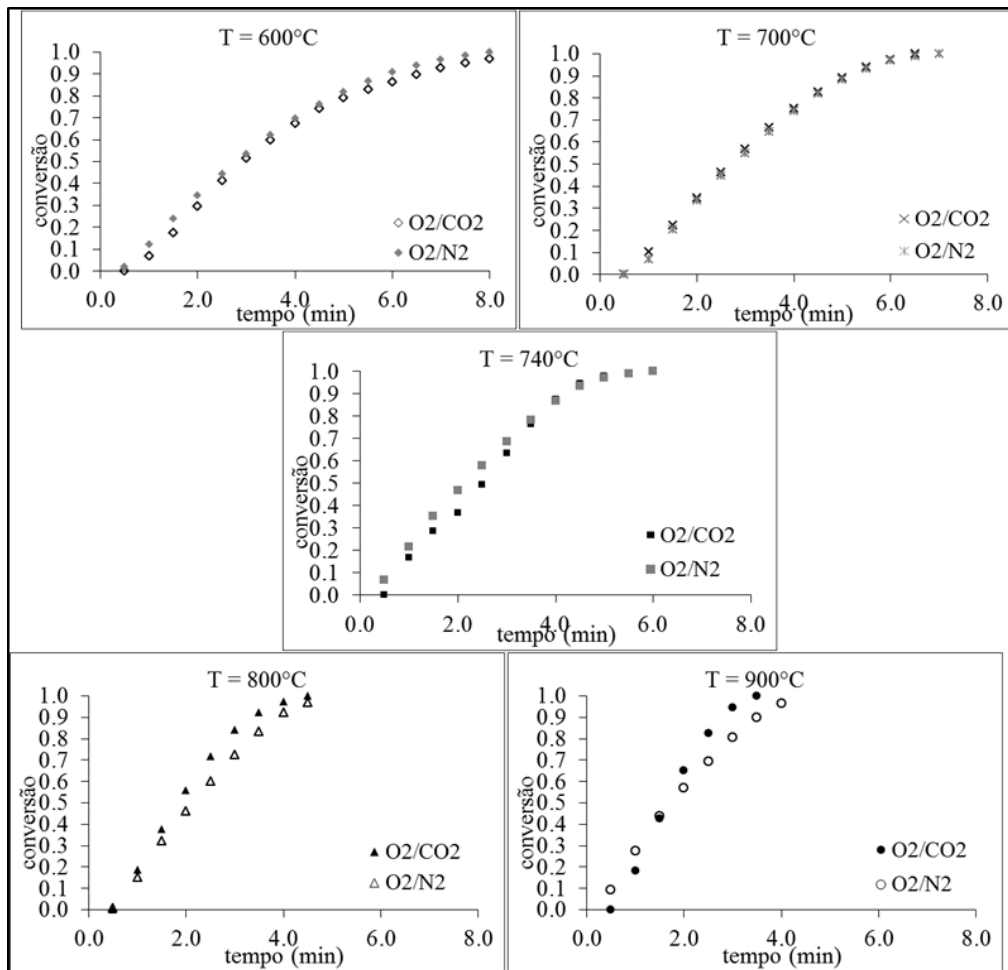
#### 4.3.2. Efeito da concentração do O<sub>2</sub> na mistura gasosa

Segundo Li *et al.* (2009) e Niu *et al.* (2009), o processo de combustão em atmosfera de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> é defasado se comparado com o que ocorre em atmosfera de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

para as mesmas concentrações de O<sub>2</sub>. Os resultados obtidos por Khatami *et al.* (2013) e Cahaydi *et al.* (2013) sugerem que em condições de oxidação, para que o mesmo perfil de temperatura seja obtido, comparado à combustão com ar (21%O<sub>2</sub>/ 79%N<sub>2</sub>), deve-se utilizar como reagente uma mistura contendo 30 % O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub>. Isto ocorre em função da diferença entre as propriedades físico-químicas do CO<sub>2</sub> e do N<sub>2</sub>, principalmente a massa específica e o calor específico (ZHANG *et al.*, 2010). A Figura 13 apresenta as curvas de conversão do *char* do carvão de Candiota em atmosfera de oxidação e em atmosfera de ar sintético.

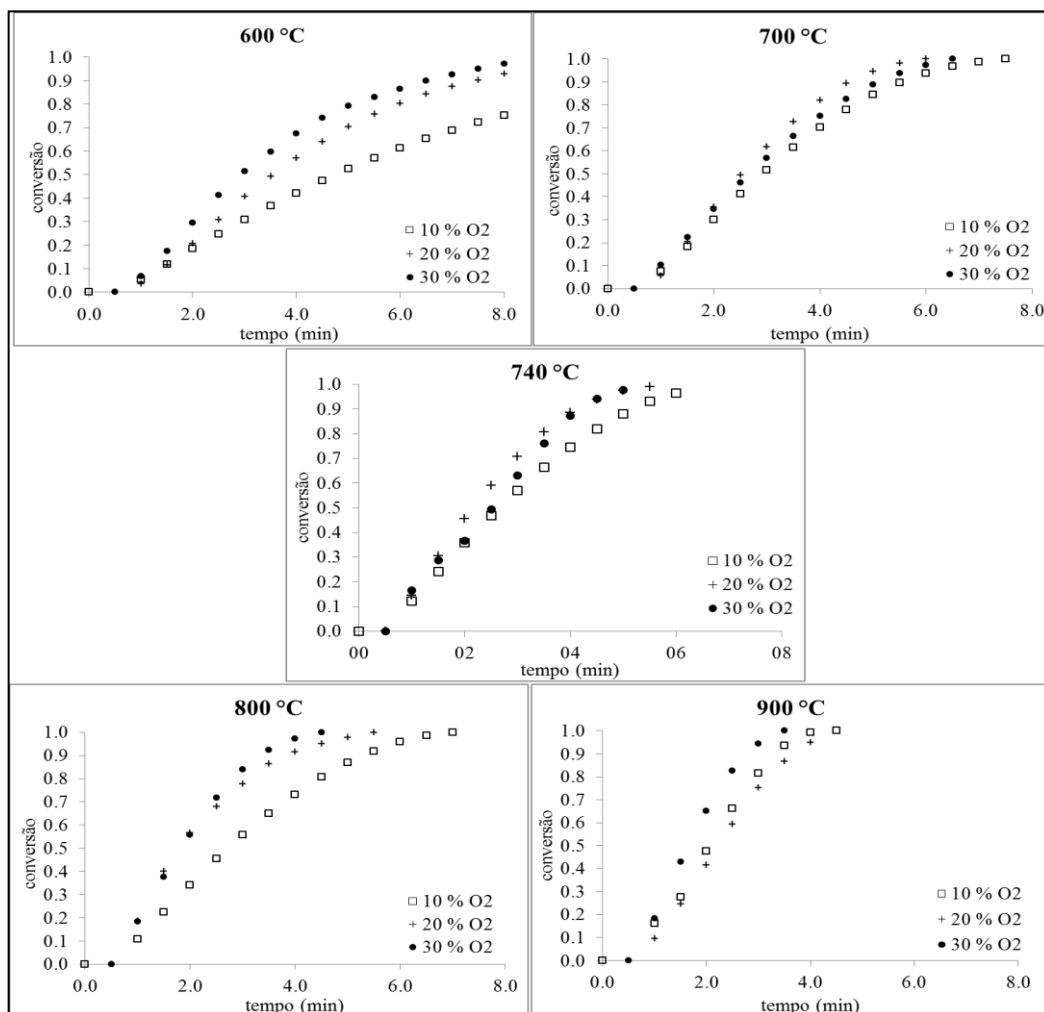
Os gráficos apresentados na Figura 13 estão de acordo com os resultados obtidos por Khatami *et al.* (2013) e Cahaydi *et al.* (2013), onde os autores sugerem o uso de 30 % de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub> para que o perfil de temperaturas em atmosfera de oxidação seja o mesmo que em ar, compensando as diferenças existentes no coeficiente de difusividade mássica entre N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

Figura 13: Curva de conversão versus tempo para as amostras de *char* de Candiota nas temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C, respectivamente, em atmosfera de oxicomustão e em ar sintético.



Neste trabalho, adicionalmente utilizou-se concentrações de 10 e 20 % de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub> para verificar se a reação química é a etapa determinante do processo reacional. A Figura 14 mostra as curvas de conversão do *char* do carvão de Candiota em diferentes concentrações de O<sub>2</sub> nas temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C, respectivamente. Pode-se observar que para as temperaturas de 800 °C e 900 °C ocorre um aumento da conversão para as atmosferas de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, o que pode ser explicado pelo aumento do efeito difusivo externo nessa faixa de temperatura.

Figura 14: Curva de conversão *versus* tempo para as amostras de *char* de Candiota nas temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C, respectivamente.



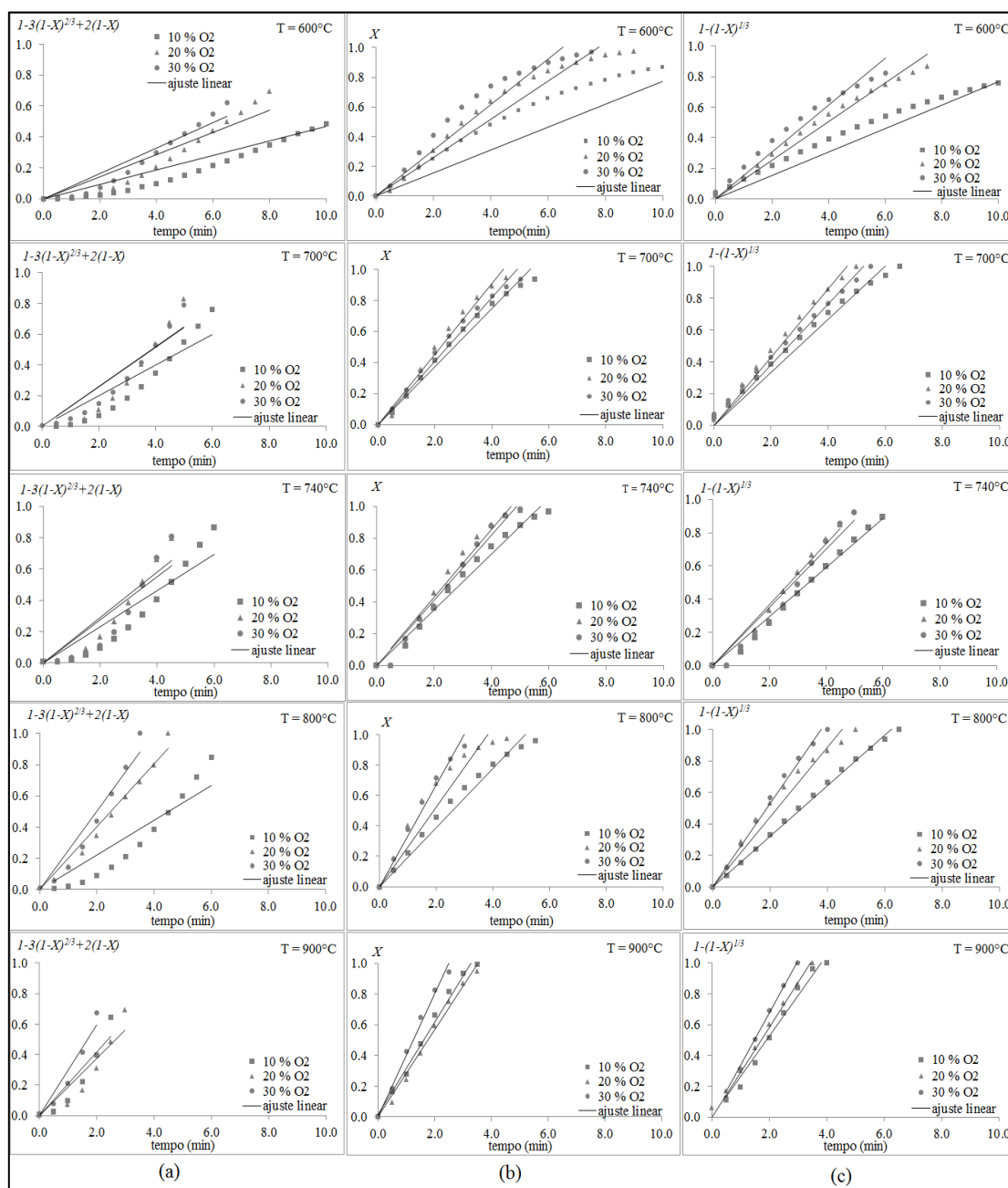
Para as cinco temperaturas estudadas foi possível observar que aumentando a concentração de O<sub>2</sub> no gás reagente ocorre um aumento na velocidade de reação de oxidação do *char*. Porém, à medida que se realiza o aumento de temperatura, as curvas de taxa de conversão do *char* tendem a se sobrepor. Aliado ao fator de sobreposição das curvas, a mudança de inclinação das retas ao final da reação sugere uma troca de controle reacional. Provavelmente a reação está se aproximando de uma zona de controle reacional misto.

#### 4.3.3 Modelo cinético

Os dados experimentais obtidos foram modelados de acordo com o Modelo do Núcleo não Reagido (MNR). O MNR apresenta uma equação matemática que contempla cada um dos regimes descritos. Por ser um modelo abrangente, foi o selecionado para o tratamento matemático dos dados experimentais.

A Figura 15 apresenta o ajuste do MNR aos dados experimentais, para as temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C, respectivamente, em três situações: (a) quando a difusão do gás reagente através do filme gasoso estagnado na superfície da partícula do sólido controla o processo reacional, (b) quando a difusão do reagente na camada de cinzas controla o processo e (c) quando a reação química controla o processo reacional.

Figura 15: Ajuste do modelo do núcleo não reagido aos resultados experimentais.



Como pode ser observado na Figura 15(a) e 15(b), não há um bom ajuste do modelo matemático aos dados experimentais. Na Figura 15(c), o ajuste do modelo do

núcleo não reagido aos dados experimentais foi realizado considerando que a etapa controladora do processo reacional é o regime cinético. Há nesse caso, um bom ajuste do modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais, confirmando, portanto, que a reação química é a etapa limitante do processo reacional.

A Tabela 7, a seguir, apresenta os coeficientes de regressão linear obtidos para diferentes mecanismos controladores da reação de oxicomustão do *char* do carvão de Candiota ROM obtido em diferentes concentrações de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e diferentes temperaturas de reação.

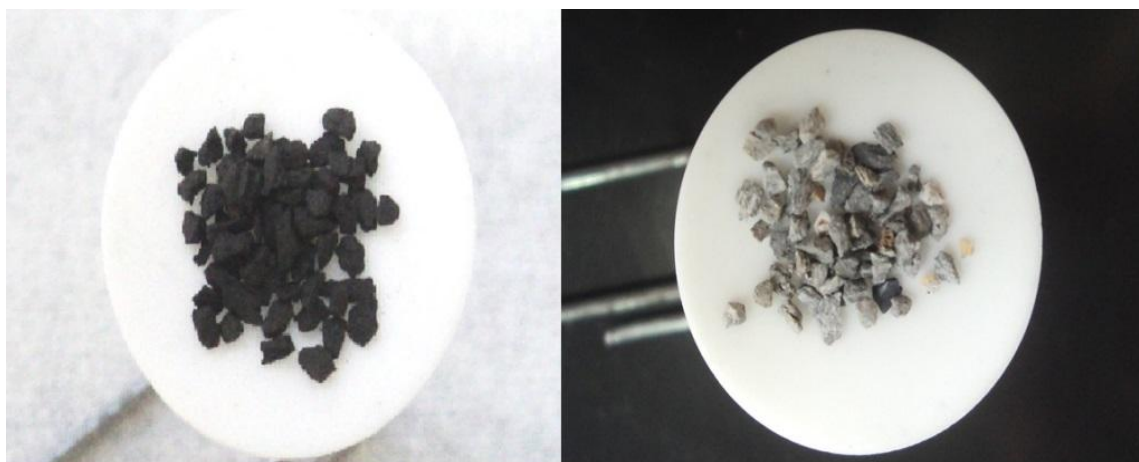
Tabela 7: Coeficientes de regressão linear obtidos para diferentes mecanismos controladores, concentração de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e temperaturas de reação do *char* do carvão de Candiota ROM.

Temperatura (°C)	MECANISMO DE REAÇÃO			
	Concentração de O <sub>2</sub> em CO <sub>2</sub> (%)	Difusão externa	Difusão interna	Reação química
600	10	0,9363	0,7893	0,9276
	20	0,8899	0,9234	0,9756
	30	0,9132	0,9034	0,9437
700	10	0,8406	0,9827	0,9746
	20	0,8984	0,9808	0,9767
	30	0,8983	0,9842	0,9828
740	10	0,8606	0,9827	0,9895
	20	0,1451	0,9643	0,9686
	30	0,791	0,9789	0,9591
800	10	0,8487	0,9694	0,9965
	20	0,9780	0,8568	0,9526
	30	0,9474	0,9805	0,9916
900	10	0,8626	0,9871	0,9826
	20	0,8689	0,9909	0,9922
	30	0,9306	0,9892	0,9947

Analisando os coeficientes de regressão linear apresentados na Tabela 7, observa-se que em temperaturas a partir de 700 °C há uma tendência do regime reacional mudar do controle químico para o difusivo. A mesma constatação fica evidenciada na Figura 13 pela sobreposição das curvas de conversão em função do tempo de reação e pela mudança de inclinação das mesmas.

A Figura 16 apresenta uma amostra de *char* do carvão de Candiota antes e após a reação de oxidação em termobalança. Devido a grande quantidade de cinzas na matriz carbonosa, não há uma redução significativa no tamanho das partículas, justificando o uso do MNR para o tratamento matemático dos dados experimentais.

Figura 16: Amostra de *char* do carvão de Candiota antes e após a reação de oxidação.



Usando o MNR, considerando a partícula esférica e porosa, com o sistema reacional sendo controlado pelo regime cinético, o tempo de reação ( $\tau$ ) para a completa conversão da partícula é obtido da equação (28), segundo Levenspiel (1999):

$$\tau = \frac{\rho R C_f}{12(-r_A)} \quad (28)$$

onde  $\rho$  é a massa específica da partícula de *char*, determinada via picnometria no Laboratório de Processamento de Resíduos – LPR, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS ( $\rho = 1,97 \text{ g.cm}^{-3}$ ),  $R$  é o raio da partícula ( $R = 0,03375 \text{ cm}$ ),  $C_f$  é a fração de carbono fixo ( $C_f = 0,40$ ),  $(-r_A)$  é a taxa da reação ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ) e  $\tau$  são os valores experimentais obtidos das curvas de conversão do *char* versus tempo, como mostrado na Figura 12.

Logo, a taxa da reação pode ser calculada pela equação (29):

$$(-r_A) = \frac{R\rho C_f}{12\tau} \quad (29)$$

Assumindo que a taxa da reação  $(-r_A)$  obedeça a equação (30), para a reação  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , e obedeça a equação (31) para a reação  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ :

$$(-r_A) = k_1 P_{O_2}^n \quad (30)$$

$$(-r_A) = k_2 P_{CO_2}^m \quad (31)$$

Com as equações (30) e (31) linearizadas, os valores das velocidades específicas da reação,  $k_1$  ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-n}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-m}$ ) e das ordens de reação  $n$  e  $m$ , respectivamente, podem ser determinadas, conhecendo-se a pressão parcial  $P_{O_2}$  de  $O_2$  (atm) e a pressão parcial  $P_{CO_2}$  do  $CO_2$  (atm).

Usando a equação de Arrhenius linearizada os fatores pré-exponenciais,  $k_{01}$  e  $k_{02}$  ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-n}$ ), e as energias de ativação,  $E_{a1}$  e  $E_{a2}$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), podem então ser calculados para as reações de oxidação (32) e de gaseificação com  $CO_2$  (33).

$$\left[ \ln k = \ln k_{01} - \left( \frac{E_{a1}}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) \right]_{O_2} \quad (32)$$

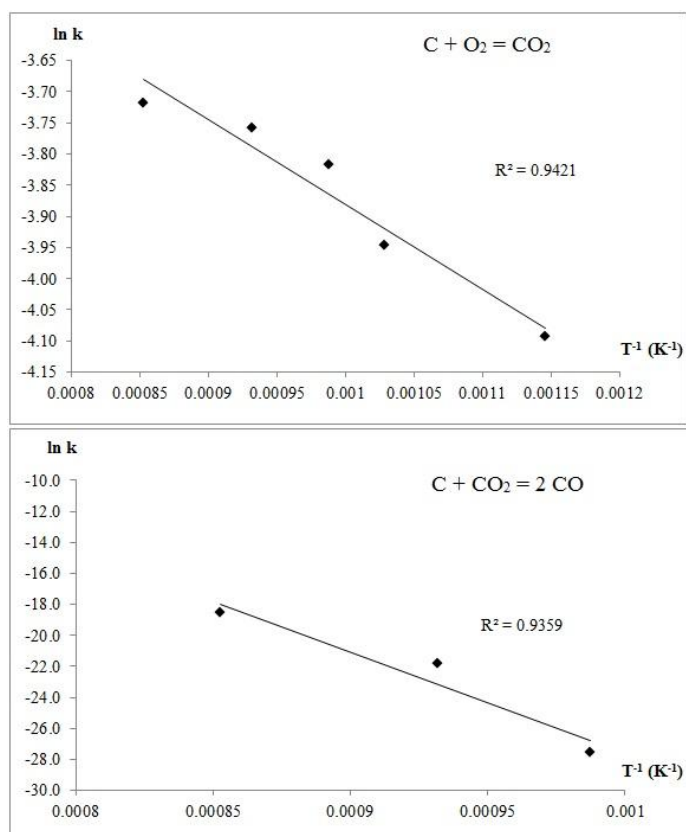
$$\left[ \ln k = \ln k_{02} - \left( \frac{E_{a2}}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) \right]_{CO_2} \quad (33)$$

Ambas as reações não ocorrem simultaneamente nas mesmas temperaturas. A reação  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  ocorre nas temperaturas de 600, 700, 740, 800 e 900 °C. Já a reação de gaseificação com  $CO_2$  ocorre somente a partir de 740 °C, conforme apresentado na Figura 11. Assim, para fins de cálculo se considerou as reações ocorrendo separadamente (equações 30 e 31) e não uma reação global onde a taxa é expressa de acordo com a equação (34):

$$(-r_A) = k P_{O_2}^n P_{CO_2}^m \quad (34)$$



Figura 17: Efeito da temperatura sobre a constante cinética da reação  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  e da reação  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  para a reação do *char* do carvão de Candiota ROM.



A Figura 16 apresenta os gráficos da equação de Arrhenius linearizada para a reação  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  e para a reação  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ . Os coeficientes de regressão linear, mostrados na Figura 17, apresentaram bons ajustes para as reações, indicando que na faixa de temperatura utilizada predomina o regime cinético.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos da reação de oxidação do *char* do carvão de Candiota.

Tabela 8: Parâmetros cinéticos para as reações  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  e  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  do *char* do carvão de Candiota ROM.

C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>		
	T (°C)	n
E <sub>a1</sub> = 10,81 kJ.mol <sup>-1</sup> k <sub>01</sub> = 13,82 g.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> .atm <sup>-n</sup>	600	0,6
	700	0,4
	740	0,3
	800	0,4
	900	0,2
C + CO <sub>2</sub> → 2CO		
	T (°C)	m
E <sub>a2</sub> = 542,76 kJ.mol <sup>-1</sup> k <sub>02</sub> = 2,34.10 <sup>16</sup> g.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> .atm <sup>-m</sup>	740	1,9
	800	1,4
	900	1,1

Com os resultados apresentados na Tabela 8, pode-se escrever a equação para a reação  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  como mostrado a seguir:

$$(-r_A)_{O_2} = 13,817 \exp\left(\frac{10,81}{RT}\right) P_{O_2}^n \quad (35)$$

Os valores encontrados para a ordem de reação decrescem com a temperatura. A 600 °C a ordem da reação encontrada foi de 0,6 e a 900 °C a ordem de reação obtida foi de 0,2.

A reação de gaseificação com CO<sub>2</sub> do *char* do carvão de Candiota pode ser representada pela equação (36):

$$(-r_A)_{CO_2} = 2,34.10^{16} \exp\left(\frac{542,76}{RT}\right) P_{CO_2}^m \quad (36)$$

Observa-se que o valor encontrado para a energia de ativação da reação de Boudouard foi muito superior à energia de ativação da reação de oxidação do *char*. Alguns autores obtiveram valores superiores para a energia de ativação da reação de Boudouard em relação a reação de oxidação. Shaddix (2000), estudando o comportamento cinético de carvão subetuminoso em atmosfera enriquecida de O<sub>2</sub>, obteve como resultado para a energia de ativação da reação de gaseificação e para o fator pré-exponencial os valores de 4650 kJ.mol<sup>-1</sup> e 19 kg.m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivamente. Hampartsoumian *et al* (1993) obtiveram para a energia de ativação da gaseificação de

*char*  $2.38.10^8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e para o fator pré-exponencial  $5 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Os valores para a ordem de reação variaram entre 1,1 e 1,9 ao longo do acréscimo da temperatura.

O baixo valor encontrado para a energia de ativação da reação de oxidação do *char* do carvão pode ser explicado pela alta reatividade do carvão de Candiota decorrente de seu baixo *rank*. Geier *et al.* (2012) utilizando um carvão betuminoso alto volátil para estudo de reação de oxidação, obtiveram valores entre 14 e  $51 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a energia de ativação. Zhou *et al.* (2013) estudando a reação de oxidação para carvões do tipo linhitos, nas temperaturas de 374 a  $557^\circ\text{C}$ , obtiveram para a energia de ativação o valor de  $33,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para uma conversão de 80 %. Babinski (2013) observou durante a reação de oxidação realizada com 20 % de  $\text{O}_2$  para carvão subbetuminoso, uma energia de ativação variando de 72,3 a  $88,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  nas temperaturas de 227 a  $627^\circ\text{C}$ , e para as temperaturas de 377 a  $827^\circ\text{C}$  o valor de energia de ativação encontrado foi de  $91,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Gonzalo-Tirado *et al.* (2013) observaram a variação da energia de ativação para as reações de oxidação e gaseificação, separadamente para carvões antracitos, betuminosos, subbetuminosos e linhitos. As temperaturas utilizadas variaram de 1040 a  $1450^\circ\text{C}$ . Os valores estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados de energia de ativação obtidos por Gonzalo-Tirado *et al.* (2013) para diferentes tipos de carvão

Reações	Tipos de carvão	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
Oxidação	Antracito	99
	Betuminoso	58
	Subbetuminoso	108
	Linhito	68,3
Gaseificação	Antracito	157
	Betuminoso	120
	Subbetuminoso	148
	Linhito	100

Observam-se, pela análise dos dados da Tabela 9, valores crescentes de energia de ativação conforme aumenta o *rank* dos carvões, tanto para a reação de oxidação quanto para a reação de gaseificação, ambas nas mesmas condições de operação.

O estudo cinético da reação de oxidação do carvão da mina do Leão II foi realizado previamente por Nunes e Marcilio (2015) que obtiveram valores inferiores aos encontrados na literatura para a energia de ativação. O carvão da mina de Candiota

utilizado nesse trabalho mostrou ser mais reativo que o carvão da mina do Leão II. O valor encontrado para a energia de ativação do *char* do carvão da mina do Leão II foi de  $37,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , enquanto que para o *char* do carvão da mina de Candiota foi de  $10,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Figura 18: *Char* da Mina do Leão II antes da reação de oxidação e após a reação de oxidação.



Fonte: Nunes, Marcílio (2015).

A Figura 18 mostra as partículas de *char* do carvão da Mina do Leão II antes e após a reação de oxidação. Observa-se pela coloração da amostra que praticamente todo carbono foi consumido durante a reação de oxidação.

Segundo Kalkreuth *et al.* (2013), Vasconcelos *et al.* (1999) e Silva *et al.* (2008) os carvões sul brasileiros são carvões de baixo *rank* e de estrutura isotrópica, o que lhes confere alta reatividade. Esta alta reatividade pode ainda ser justificada pelo alto teor de cinzas em sua composição que pode catalisar a reação de oxidação. Diversos estudos encontrados na literatura mostram que alta quantidade de matéria mineral presente na matriz carbonosa do carvão pode apresentar efeito inibidor, efeito catalítico para a grafitação do material carbonoso ou agir como catalisador da reação de Boudouard (ALONSO *et al.*, 2001; WIGLEY *et al.*, 1997; BACKREEDY *et al.*, 2003; LIU, 2009; SU *et al.*, 2001; VAMVUKA *et al.*, 2011).

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, pode-se inferir que o alto teor de cinzas no carvão de Candiota atua como catalisador da reação de oxidação.

#### 4.4 Caracterização das amostras desmineralizadas

A caracterização das amostras antes e após o processo de desmineralização é de grande importância para a compreensão das mudanças físico-químicas que ocorrem na estrutura do carvão mineral e para esclarecer possíveis mudanças de reatividade.

As amostras de carvão preparadas na etapa de desmineralização foram caracterizadas morfológica, mineralógica, química e termicamente conforme os procedimentos descritos no item 3.2 do capítulo anterior.

Os carvões produzidos conforme os testes 1 a 5 (apresentados na Tabela 4 do capítulo anterior) foram caracterizados quanto à análise imediata e elementar e os resultados se encontram na Tabela 10.

Tabela 10: Composição dos carvões produzidos após as lavagens ácidas.

Análises <sup>1</sup>	Teores (%)							
	Candiota						Leão	
	ROM	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	ROM <sup>2</sup>	Teste 6
Imediata								
Matéria volátil	21,1	33,1	36,2	40,0	40,8	43,0	18,4	37,8
Cinzas	52,9	17,7	9,2	8,1	5,8	5,1	48,7	7,7
Carbono fixo	26,1	49,1	54,4	51,8	57,6	51,9	32,9	54,4
Elementar								
C	35,3	54,5	59,2	57,9	61,6	60,8	30,4	64,8
N	0,7	2,7	3,0	3,8	4,0	4,5	0,8	4,1
S	1,6	1,2	1,2	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9
H	3,9	3,8	4,2	4,1	4,3	4,1	3,0	4,3
O	58,5	37,7	32,4	33,3	29,0	29,6	64,8	26,0
Poder calorífico (cal.g <sup>-1</sup> )	3186	-	-	-	5292	-	2953	5852

<sup>1</sup> base seca

<sup>2</sup> obtido de Nunes e Marcílio, 2015

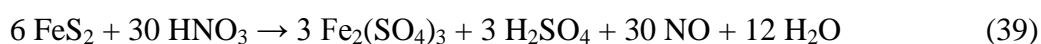
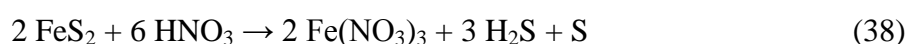
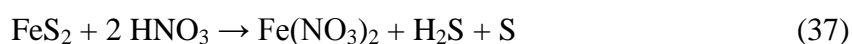
Os carvões sul-brasileiros são utilizados essencialmente na forma pulverizada para geração de energia em usinas termelétricas. Devido ao alto teor de matéria mineral em sua constituição, como pode ser observado na Tabela 10, o processo de moagem torna-se bastante oneroso. Portanto, a desmineralização pode conferir ao carvão mineral de baixo

*rank* uma alta qualidade para fins energéticos, aumentando assim a eficiência de plantas de geração de energia. A análise de poder calorífico fornece um indicativo de que o processo de remoção da matéria mineral contribui para o aumento do poder combustível do carvão, conforme sugerido por Speigh (2005). Entretanto, uma análise econômica deve ser realizada a fim de comparar os custos de desmineralização com os custos de moagem do carvão mineral.

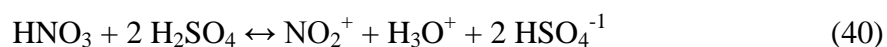
Observando os resultados apresentados na Tabela 10, é possível notar uma maior remoção da matéria mineral no teste 4, com uma redução no teor de cinzas de 90 % após as lavagens ácidas. Portanto, essa condição foi escolhida para a desmineralização do carvão da mina do Leão II (teste 6), onde se observou uma redução de 85 % no teor de matéria mineral. O fato do grau de desmineralização não ter sido completo em ambos os carvões pode ser explicado pela formação de compostos estáveis e insolúveis, como carbonatos e sulfitos que permaneceram na amostra, conforme mencionado por Bolat *et al.* (1998).

A redução na quantidade de cinzas gera um aumento significativo no teor de matéria volátil e de carbono fixo. Esse efeito também foi observado por Kizgut *et al.* (2006) e Jiang *et al.* (2013) quando realizaram a remoção da matéria mineral em amostras de carvão mineral e biomassa. Além do acréscimo do teor da matéria volátil, Kizgut *et al.* (2006) observaram um aumento de nitrogênio e oxigênio, resultado de oxidação e nitrificação da matriz carbonosa. Conforme esperado, observou-se um aumento no teor de carbono após a remoção da matéria mineral (WIJAYA e ZHANG, 2011; JIANG *et al.*, 2013).

O aumento no teor de N também pode ser observado nesse trabalho. Os autores Wijaya e Zhang (2011) observaram um aumento nos teores de N e O na composição química do carvão mineral após o tratamento com HNO<sub>3</sub>. O HNO<sub>3</sub> é utilizado no tratamento após a utilização do HF para remover possíveis compostos insolúveis que tenham permanecido na amostra, principalmente pirita. As possíveis reações que ocorrem durante o tratamento envolvendo a pirita e o HNO<sub>3</sub> são:



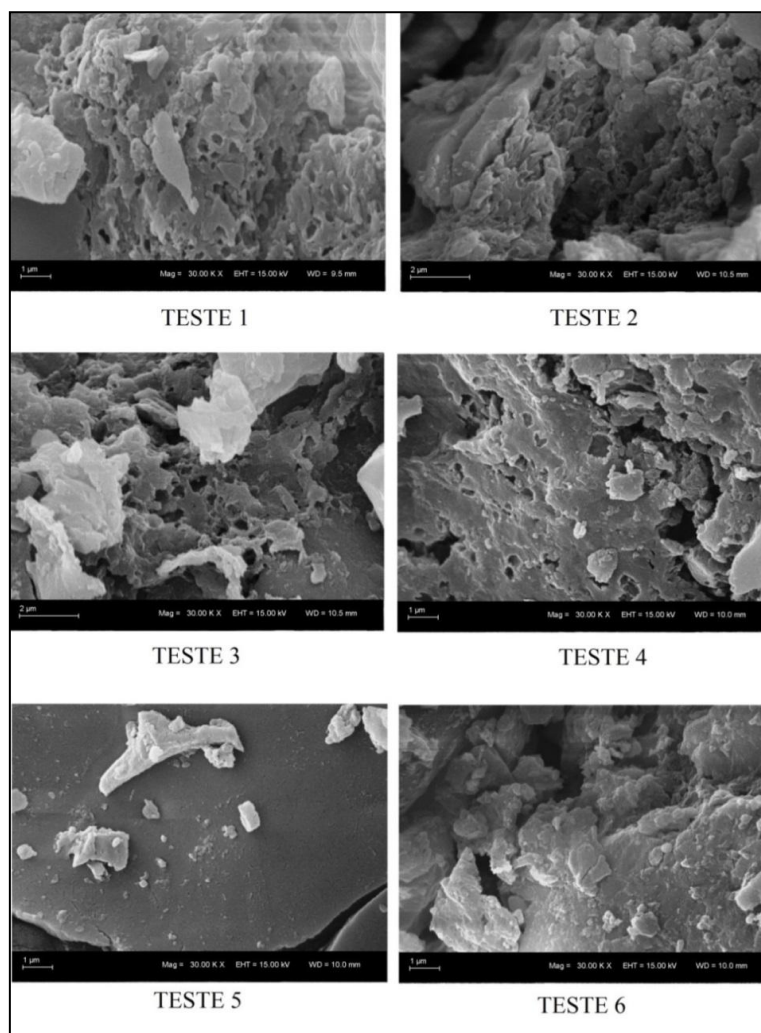
Assim, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formado durante a reação (39) reage com o  $\text{HNO}_3$  produzindo  $\text{NO}_2^+$ , causando a oxidação do carvão e formando novas espécies de nitrogênio em sua estrutura, como mostra a reação (40).



A redução no teor de enxofre, presente na forma pirítica, poderá ser confirmado pelos ensaios de DRX.

Os carvões produzidos também foram submetidos à análise morfológica no microscópio eletrônico de varredura (MEV), conforme apresentada na Figura 19. Com este ensaio, avaliou-se a estrutura da superfície e a porosidade da partícula.

Figura 19: Amostras de carvão desmineralizado da mina de Candiota e do Leão II.



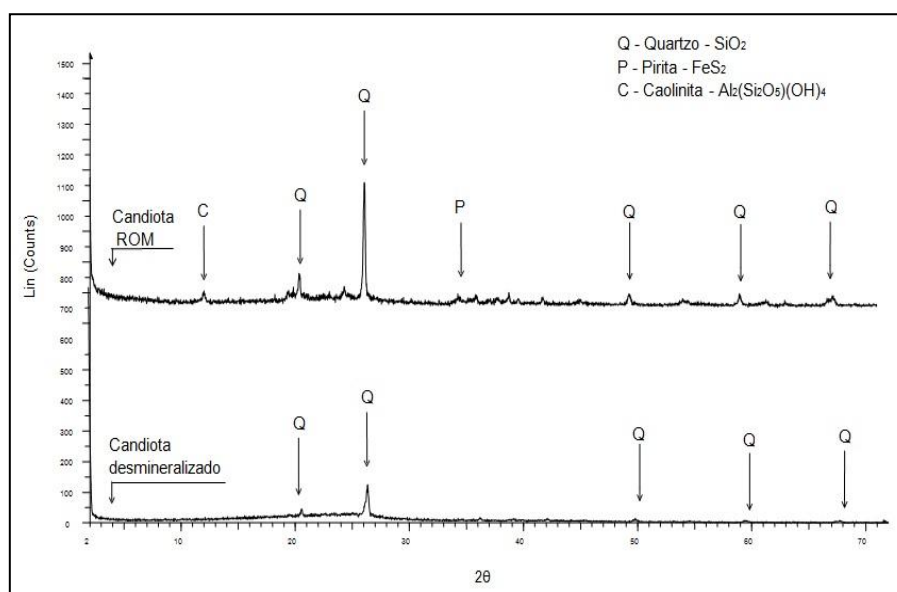
Ao analisar as imagens obtidas no MEV, conforme mostrado na Figura 19, observa-se que a lavagem ácida realizada conforme descrito no teste 5 (concentração das

soluções ácidas de 30 %) deixou a estrutura da amostra de carvão menos porosa. No teste 4 (concentração das soluções ácidas de 20 %) o ataque da superfície do carvão foi mais brando conferindo a partícula uma boa porosidade, além de um maior teor de remoção da parte mineral.

Para caracterizar a composição das cinzas remanescentes nas amostras dos testes 4 e 6, realizaram-se análises de difração de raios-X - DRX e fluorescência de raios-X - FRX.

A Figura 20 apresenta o difratograma de raios-X da amostra do carvão da mina de Candiota antes e após o processo de desmineralização. Pode ser observado pela intensidade dos picos que após a lavagem ácida houve uma redução significativa nos teores de Si (na forma de quartzo). Após a etapa de desmineralização não são mais observados os picos referentes à caulinita e à pirita, confirmando o resultado obtido na análise elementar, onde se observou uma redução no teor de enxofre.

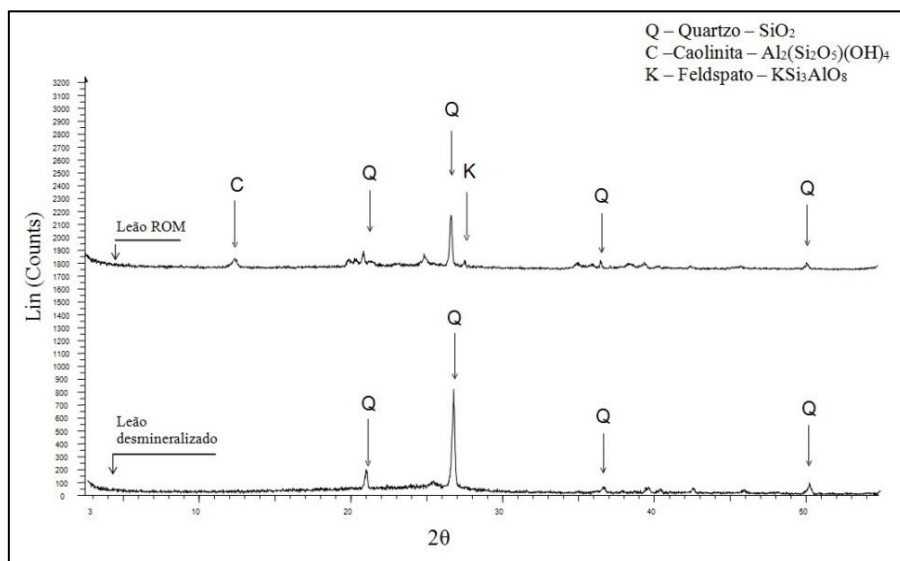
Figura 20: Resultado da análise de DRX para a amostra de carvão da mina de Candiota antes e após a desmineralização.



A Figura 21 mostra o difratograma de raios-X da amostra de carvão da mina do Leão II antes e após o processo de remoção da matéria mineral. É possível observar que os metais foram removidos com eficiência, pois os picos referentes à caulinita e ao feldspato não são observados após a lavagem ácida.



Figura 21: Resultado da análise de DRX para a amostra de carvão da mina do Leão II antes e após o processo de desmineralização.



Nesse trabalho, pode-se observar que o uso do HNO<sub>3</sub> para remoção de compostos como pirita foi eficiente para as duas amostras de carvões minerais utilizados. A remoção de metais alcalinos e alcalinos terrosos apresentou bons resultados com a utilização de HCl conforme observado na análise de DRX. O HCl é um ácido eficaz na desmineralização por ter moléculas de pequeno porte que facilmente se difundem na matriz carbonosa (MUKHERJEE e BORTHAKUR, 2003).

Os resultados obtidos com a análise de DRX podem ser confirmados pela determinação da composição química da matéria mineral remanescente nas amostras via FRX. Os resultados se encontram na Tabela 11.

Tabela 11: Análise de FRX para as amostras ROM e desmineralizadas dos carvões de Candiota e do Leão II.

Compostos	Teores (%)			
	Carvão ROM		Carvão desmineralizado	
	Candiota	Leão II	Candiota	Leão II
SiO <sub>2</sub>	28,9	37,5	5,3	6,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9	15,2	0,5	0,4
Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2,9	2,9	0,07	0,9
SO <sub>3</sub>	3,4	2,8	1,9	2,4
TiO <sub>2</sub>	0,7	0,9	0,1	0,4
K <sub>2</sub> O	0,9	0,9	0,07	0,06
CaO	0,8	0,6	0,02	0,07
Na <sub>2</sub> O		0,4	-	0,2
MgO	0,3	0,2	-	-
MnO	-	0,06	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	0,05	-	0,02
SrO	-	0,03	-	-
Cl	-	-	0,2	0,1
CO <sub>2</sub>	54,1	38,5	91,8	88,6

As análises de FRX confirmam os resultados observados no difratograma de DRX nas Figuras 20 e 21. Analisando os resultados na Tabela 11, observa-se a redução dos teores de todos compostos e o surgimento de Cl nas amostras desmineralizadas, devido ao uso de HCl no processo de remoção da matéria mineral.

Diversos autores observaram uma grande perda de massa em decorrência do uso de soluções ácidas para remoção da matéria mineral (BOLAT *et al.*, 1998; WIJAYA e ZHANG, 2011; CALAHORRO *et al.*, 1987; SAMARAS *et al.*, 1993; JIANG *et al.*, 2013). Os autores que relataram essa redução no teor de matéria orgânica utilizaram HF no processo de desmineralização. Segundo Bolat *et al.* (1998), além desse ácido atacar o maior constituinte da matéria mineral, o silício, ele promove também a dissolução das partes orgânicas do carvão. Após o processo de desmineralização, se observou uma perda de massa no total de amostra de aproximadamente 50 %. Da massa final desmineralizada obtida, apenas 55 % permaneceu na granulometria inicial (granulometria B).

A Tabela 12 mostra a composição maceral das amostras de carvão da mina de Candiota e da mina do Leão II, antes e após o processo de remoção da matéria mineral.

Tabela 12: Composição maceral das amostras de carvão antes e após o processo de remoção da matéria mineral.

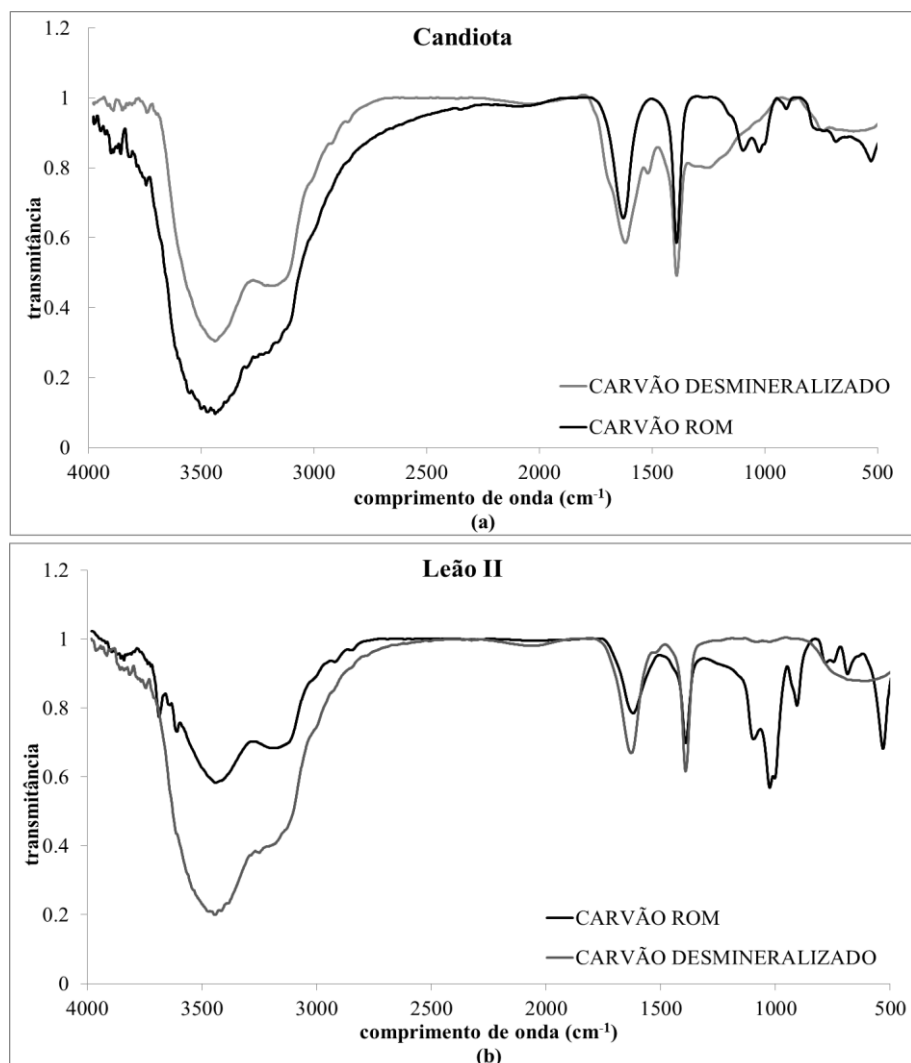
Grupos de macerais	Carvão ROM		Carvão desmineralizado	
	Leão	Candiota	Leão	Candiota
Vitrinita (%)	55	72	57	66
Liptinita (%)	17	15	18	11
Inertinita (%)	28	13	25	23

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 12, observa-se pouca variação na composição petrográfica da amostra do carvão do Leão II após o processo de desmineralização. Analisando os resultados obtidos para o carvão de Candiota, foi observada uma grande redução no teor de vitrinita, e conseqüentemente um aumento na fração de inertinita. Segundo Bengtsson *et al*, (1987) a inertinita é o maceral responsável pela maior temperatura de combustão, seguida da vitrinita e liptinita. A influência da redução no teor deste maceral poderá ser observada nos ensaios de reatividade ao CO<sub>2</sub>.

Como parte da matéria orgânica foi removida juntamente com a matéria mineral, acredita-se que algumas ligações químicas tenham sido desfeitas e/ou reorganizadas.

A fim de avaliar a constituição das ligações químicas da matéria orgânica dos carvões estudados, realizaram-se ensaios de infravermelho à transformada de Fourier (FT-IR) nos carvões da mina de Candiota e da mina do Leão II, antes e após o processo de desmineralização. Os diagramas de FT-IR são apresentados na Figura 22.

Figura 22: (a) Diagrama de FT-IR para o carvão de Candiota ROM e para o carvão de Candiota desmineralizado. (b) Diagrama de FT-IR para o carvão do Leão ROM e para o carvão do Leão desmineralizado.



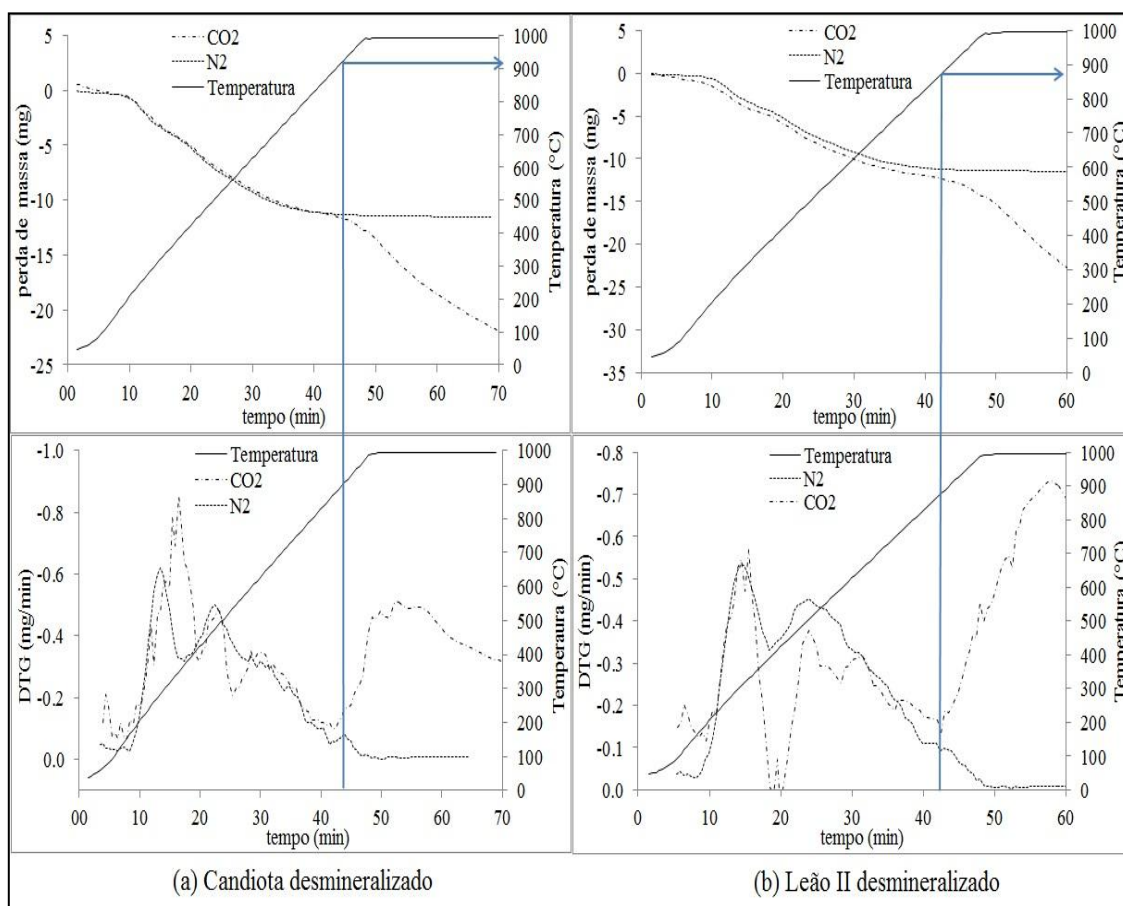
Analisando o diagrama de FT-IR para o carvão de Candiota, mostrado na Figura 22(a), é possível observar que após o processo de desmineralização ocorre o desaparecimento de grupos funcionais contendo oxigênio (C - O em  $1100\text{ cm}^{-1}$ , C - O aromático em  $1020 - 1070\text{ cm}^{-1}$ ) sugerindo a formação de uma estrutura policíclica (KISTER, *et al.*, 1988). Este fenômeno pode ser confirmado pelo aumento na intensidade da banda em aproximadamente  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , característica de ligações C = C aromático (ASADIERAGHI e DAUD, 2014). A banda observada entre  $3000$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento O - H de grupamentos fenólicos, alcóolicos ou carboxílicos, ou ainda, possível umidade presente na amostra. Bandas intensas na mesma região também foram observadas pelos autores Asadieraghi e Daud (2014), após o processo de desmineralização de biomassas.

A Figura 22(b) apresenta o diagrama de FT-IR para o carvão do Leão II antes e após a desmineralização. Pode-se observar um aumento na intensidade das bandas entre 3000 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , característica de grupamentos O – H após o processo de desmineralização, podendo ser representativo de grupos fenólicos, alcóolicos e carboxílicos, segundo Asadieraghi e Daud (2014) ou pela presença de umidade. Conforme apresentado na Tabela 10, a análise elementar sugere um aumento do teor de H, o que poderia justificar o aumento na intensidade dessa banda. Também é possível observar o desaparecimento de grupos funcionais contendo oxigênio (C - O em 1100  $\text{cm}^{-1}$ , C - O aromático em 1020 – 1070  $\text{cm}^{-1}$ ) (KISTER *et al.*, 1988 e ASADIERAGHI e DAUD, 2014). Supõe-se que esse desaparecimento se deva a redução no teor de oxigênio após o processo de desmineralização, conforme apresentado na Tabela 10.

#### **4.5 Influência da matéria mineral na temperatura de gaseificação**

A Figura 23 apresenta os gráficos de perda de massa e derivada de perda de massa por tempo para os carvões da mina de Candiota e da mina do Leão II, ambos desmineralizados.

Figura 23: Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa por tempo para os carvões das minas de Candiota (a) e do Leão II (b) desmineralizados.



Pode-se observar para ambos os carvões, que a etapa de pirólise ocorre entre as temperaturas de 100 e 900 °C. Observa-se que 900 °C é suficiente para a remoção completa da matéria volátil, pela estabilização das curvas nessa temperatura.

Na Figura 23(a), a curva de perda de massa em atmosfera de CO<sub>2</sub>, para o carvão de Candiota desmineralizado, inicia após 900 °C. Na Figura 23(b), para o carvão da mina do Leão II desmineralizado, a reação de Boudouard inicia em aproximadamente em 880 °C. Para o carvão de Candiota ROM foi observado que a reação de gaseificação com CO<sub>2</sub> ocorre em torno de 740 °C, conforme indicado na Figura 11. Para o carvão da mina do Leão II, a reação do Boudouard ocorre a partir de 760 °C (NUNES e MARCÍLIO, 2015). Observa-se, portanto um aumento nas temperaturas de gaseificação com CO<sub>2</sub> em torno de 140 °C para o carvão do Leão e 160 °C para o carvão de Candiota. Esse acréscimo nas temperaturas pode ser um indicativo de que a matéria mineral estaria agindo como catalisadora da reação de Boudouard conforme sugerem Alonso *et al.*

(2001), Wigley *et al.* (1997), Backreedy *et al.* (2003), Liu (2009), Su *et al.* (2001), Vamvuka *et al.* (2011).

#### 4.6 Produção de *char* a partir das amostras desmineralizadas

Para a realização dos ensaios termogravimétricos em atmosfera de oxícombustão com os carvões desmineralizados, primeiramente foi necessário a produção do *char* dessas amostras. As condições de pirólise estão descritas no item 3.3 do capítulo anterior e foram idênticas às condições utilizadas para as amostras *ROM*.

A Tabela 13 apresenta a caracterização dos *chars* produzidos a partir dos carvões das minas de Candiota e do Leão II desmineralizados.

Tabela 13: Caracterização dos *chars* produzidos a partir dos carvões de Candiota e do Leão II desmineralizados.

Análises	Teores (%)	
	Candiota	Leão II
Imediata <sup>1</sup>		
Matéria volátil	3,1	2,8
Cinzas	9,4	11,0
Carbono fixo	87,5	86,2
Elementar <sup>1</sup>		
C	86,2	83,6
H	0,8	1,1
N	2,3	1,8
S	0,6	1,1
Outros	10,1	12,4
Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	6,05	6,07
Diâmetro médio de poro BJH (nm)	3,47	3,11

<sup>1</sup>base seca

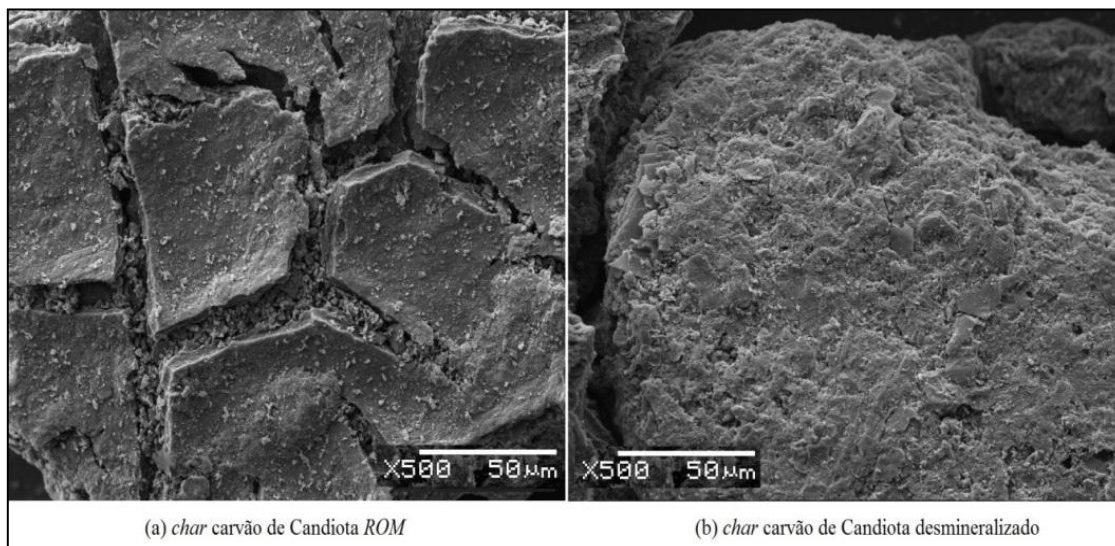
Comparando os dados da Tabela 6 e da Tabela 13 é possível observar uma redução na área superficial e um aumento do diâmetro médio de poros para a amostra de *char* do carvão de Candiota. O mesmo efeito pode ser observado na área superficial e no diâmetro médio de poros comparando os resultados da Tabela 13 com os obtidos anteriormente por Nunes e Marcilio (2015) para o *char* do carvão do Leão II.

Com os resultados obtidos de área superficial e de diâmetro médio de poro, via os métodos BET e BJH, respectivamente, pode-se observar o efeito das soluções ácidas sobre a estrutura da matriz carbonosa, alargando o poro e diminuindo a área superficial.

Tal efeito também foi observado por Jiang *et al.* (2013). Calahorro *et al.*, (1987) atribuem as mudanças na área superficial do *char* do carvão à remoção da matéria inorgânica dos poros e o deslocamento da matéria inorgânica insolúvel da matriz carbonosa para os poros. O tratamento ácido com HCl favorece o aumento de micro e mesoporos na estrutura carbonosa. Já os ácidos HNO<sub>3</sub> e HF, utilizados nesse trabalho, contribuem para a redução da área superficial (CALAHORRO *et al.*, 1987).

As micrografias obtidas por MEV, para o *char* de Candiota produzido, apresentadas na Figura 24 reforçam os resultados obtidos via BET.

Figura 24: Imagem obtida através de MEV para as amostras de *char* do carvão de Candiota (a) ROM e (b) desmineralizadas.



Comparando a superfície das amostras de *char* ROM e as desmineralizadas, mostradas nas Figuras 24(a) e 24(b), observa-se a redução da superfície exposta nas amostras desmineralizadas, resultado do tratamento ácido empregado para o processo de remoção da matéria mineral. Com esse resultado, durante a reação de oxidação, poder-se-ia esperar uma mudança no controle reacional do cinético para o difusivo. Uma vez que a superfície não se apresenta mais tão disponível para a reação e como houve um alargamento no diâmetro dos poros, esperar-se-ia um controle reacional difusivo na camada gasosa.



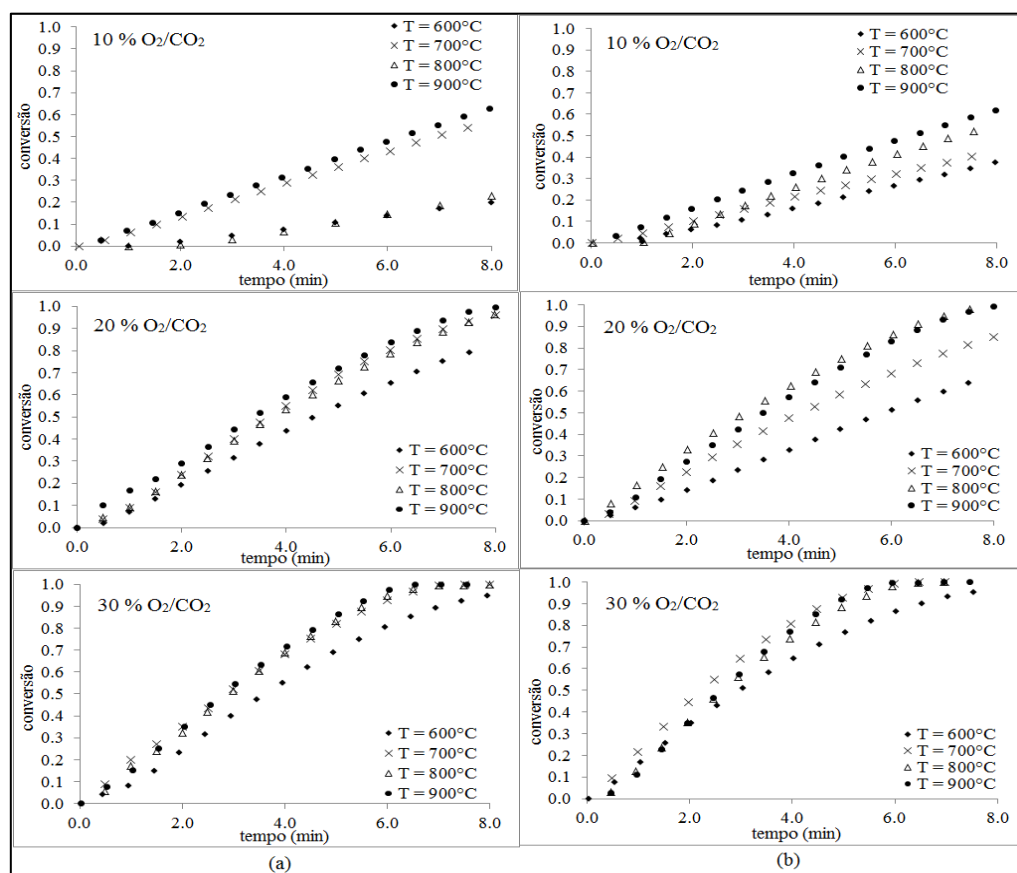
## 4.7 Análise termogravimétrica das amostras desmineralizadas

### 4.7.1. Efeito da temperatura

As temperaturas utilizadas para reação de oxicomustão dos *chars* dos carvões de Candiota e do Leão II foram 600, 700, 800 e 900 °C. As temperaturas foram selecionadas anteriormente com base em ensaios termogravimétricos com as amostras *ROM*. Para que se pudesse comparar os resultados obtidos das amostras desmineralizadas com as amostras *ROM*, foram utilizadas as mesmas temperaturas e concentrações de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub>.

A Figura 25, a seguir, mostra as curvas de conversão do *char* do carvão de Candiota e do *char* do carvão do Leão II em função do tempo para as temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C e para as concentrações 10 % O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 20 % O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e 30 % O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

Figura 25: Conversão em função do tempo para os *chars* dos carvões de Candiota e do Leão II desmineralizados.



Analisando as Figuras 25(a) e 25(b), observa-se que aumentando a temperatura, aumenta a velocidade de consumo do *char*, isto é, aumenta a taxa de reação para as

concentrações de 10 e 20 % de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub>. Este comportamento evidencia que o regime cinético controla o processo reacional. Para a concentração de 30 % de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub>, o efeito da temperatura torna-se menos evidente, podendo ser observado pela sobreposição das curvas de conversão. O efeito difusivo também se torna mais evidente em altas concentrações de O<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub>, devido a mudança de inclinação no final das curvas de conversão.

#### 4.7.2. Efeito da concentração do O<sub>2</sub> na mistura gasosa

As Figuras 26 e 27 mostram as curvas de conversão em função do tempo para o *char* do carvão de Candiota e o *char* do carvão do Leão II, respectivamente, em diferentes concentrações de O<sub>2</sub> nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C.

Figura 26: Curvas de conversão *versus* tempo para as amostras de *char* de carvão de Candiota desmineralizado nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente.

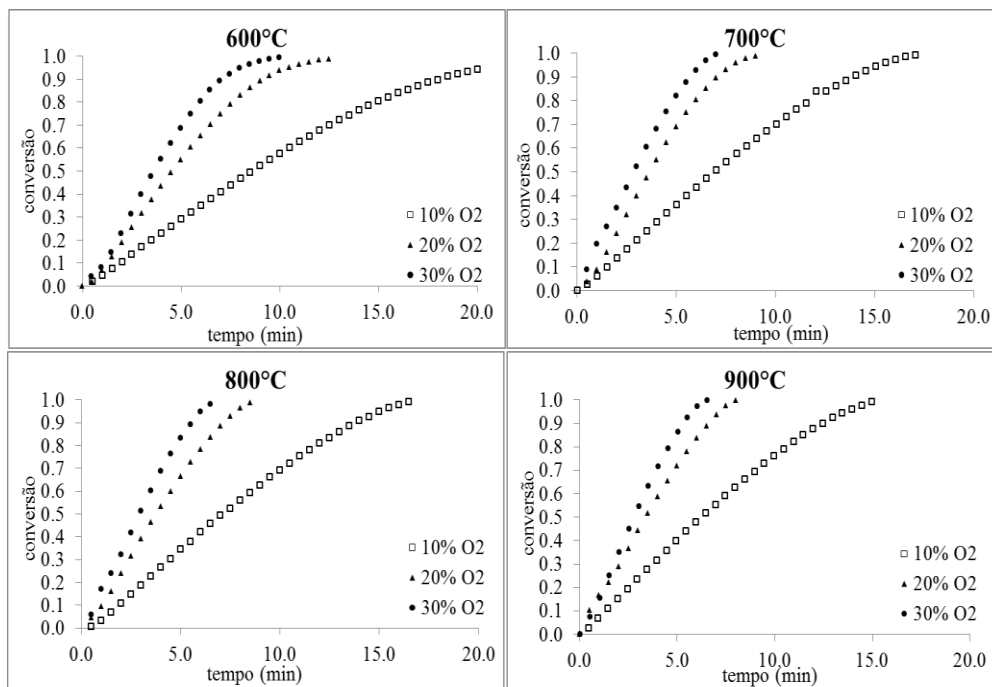
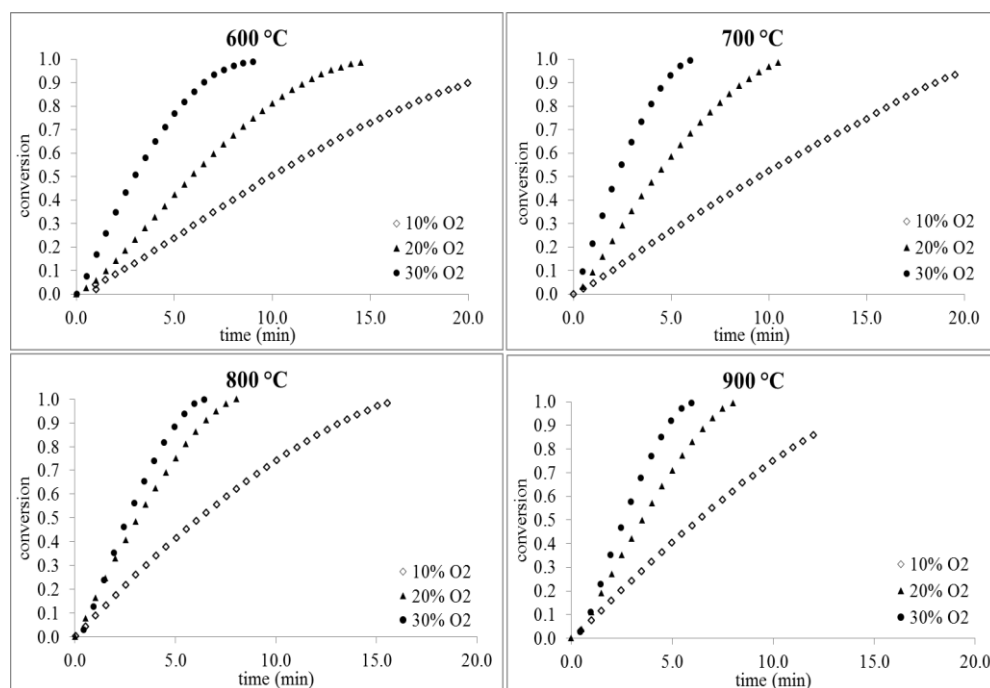


Figura 27: Curvas de conversão *versus* tempo para as amostras de *char* do carvão do Leão II desmineralizado nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente.



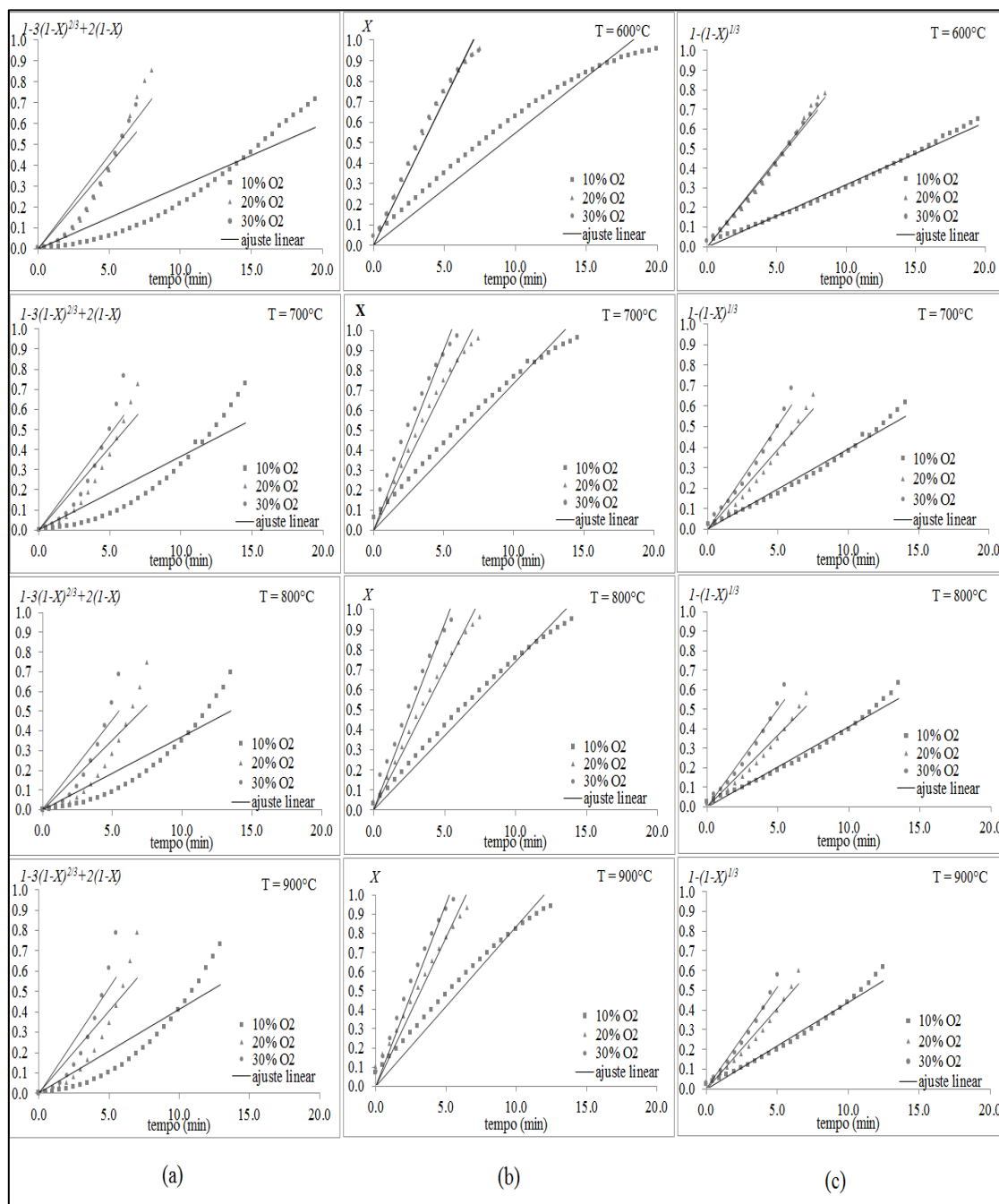
Para as quatro temperaturas estudadas foi possível observar que aumentando a concentração de O<sub>2</sub> no gás reagente ocorre um aumento na velocidade de reação de oxidação do *char* das amostras desmineralizadas. Não se observa a sobreposição das curvas com o aumento da temperatura, como visto para as amostras *ROM*, apresentadas na Figura 13. A sutil mudança de inclinação ao final das curvas de conversão sugere que para todas as temperaturas ocorra a troca de controle reacional químico para o difusivo.

#### 4.7.3. Modelo cinético

Os dados experimentais obtidos para as amostras desmineralizadas foram modelados de acordo com o Modelo do Núcleo Não Reagido (MNR).

A Figura 28 apresenta o ajuste do modelo matemático aos dados experimentais para as temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente, para o *char* do carvão de Candiota, em três situações: (a) quando a difusão do gás reagente através do filme gasoso estagnado na superfície da partícula do sólido controla o processo reacional, (b) quando a difusão do reagente na camada de cinzas controla o processo reacional e (c) quando a reação química controla o processo reacional.

Figura 28: Ajuste do modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais para o *char* do carvão de Candiota desmineralizado.



Como pode ser observado na Figura 28(a), não há um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Nas Figuras 28(b) e 28(c), houve um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, principalmente nas temperaturas mais elevadas. Há nesse caso, uma troca de controle reacional químico para difusivo. Para o cálculo dos parâmetros cinéticos da reação será considerada a etapa limitante como sendo a reação química.

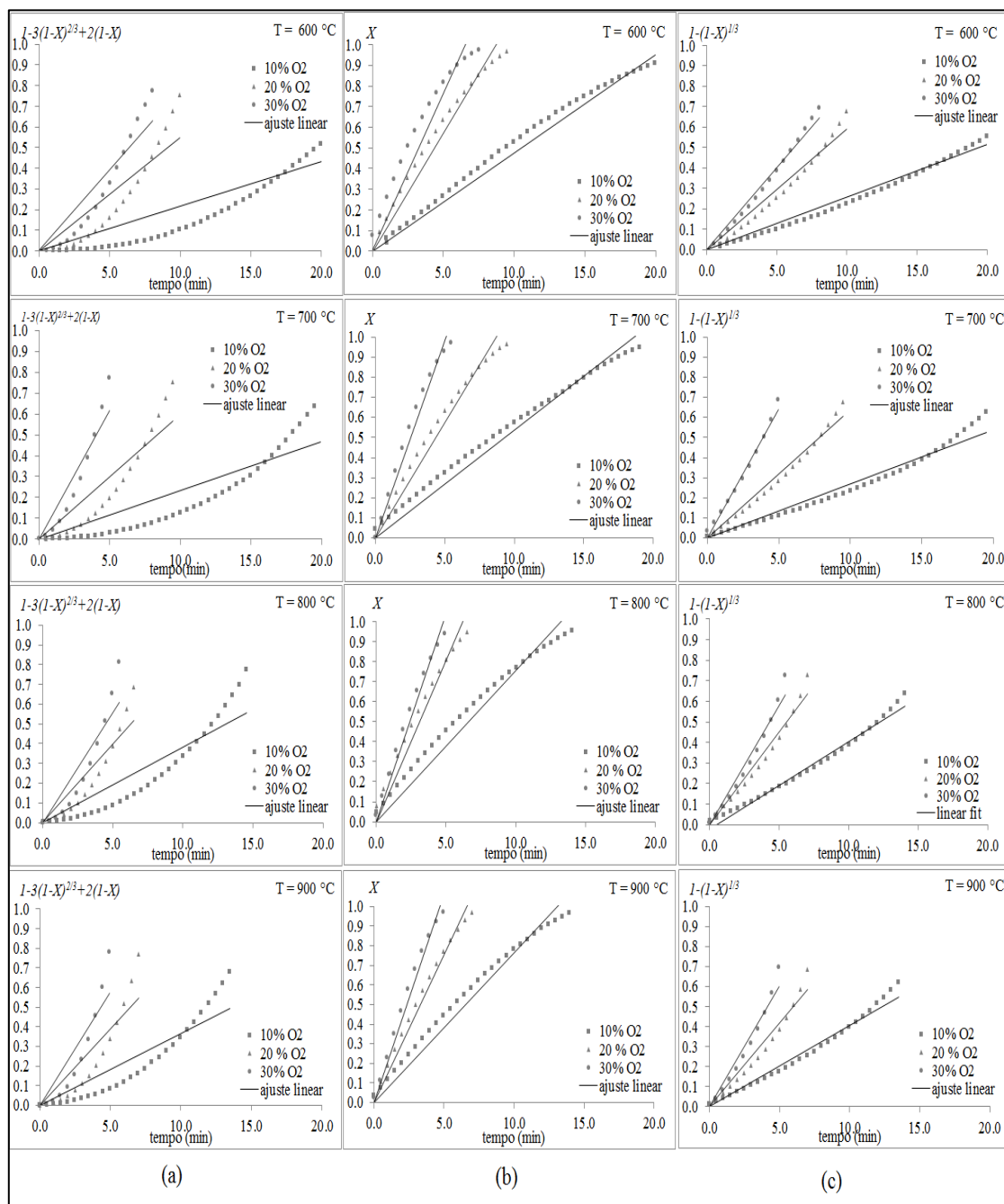
Os resultados do coeficiente de correlação linear das retas obtidas nas Figuras 28(a), 28(b) e 28(c) são mostrados na Tabela 14 e confirmam as observações feitas com relação ao ajuste do modelo matemático aos dados experimentais.

Tabela 14: Coeficientes de regressão linear obtidos para diferentes mecanismos controladores, concentração de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e temperaturas de reação para o *char* do carvão de Candiota desmineralizado.

MECANISMO DE REAÇÃO				
Temperatura (°C)	Concentração de O <sub>2</sub> em CO <sub>2</sub> (%)	Difusão externa	Difusão interna	Reação química
600	10	0,8875	0,9345	0,9920
	20	0,8895	0,9761	0,9865
	30	0,8905	0,9727	0,9932
700	10	0,8421	0,9675	0,9803
	20	0,8742	0,9761	0,9720
	30	0,8475	0,9316	0,9712
800	10	0,8430	0,9780	0,9788
	20	0,8157	0,9818	0,9621
	30	0,8305	0,9694	0,9700
900	10	0,8424	0,9540	0,9759
	20	0,8202	0,9554	0,9569
	30	0,8200	0,9676	0,9579

As Figuras 29(a), 29(b) e 29(c) apresentam o ajuste do modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais, para as temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente, para o *char* do carvão do Leão II, em três situações: (a) quando a difusão do gás reagente através do filme gasoso estagnado na superfície da partícula do sólido controla o processo reacional, (b) quando a difusão do reagente na camada de cinzas controla o processo reacional e (c) quando a reação química controla o processo reacional.

Figura 29: Ajuste do modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais para o *char* do carvão do Leão II desmineralizado.



Como pode ser observado na Figura 29(a), não há um bom ajuste do modelo matemático aos dados experimentais. Nas Figuras 29(b) e 29(c), o ajuste do modelo aos dados experimentais foi realizado considerando que a etapa controladora do processo reacional é (b) a difusão na camada de cinzas e (c) a reação química. Há nesses casos, um bom ajuste aos dados experimentais, evidenciando uma troca de controle reacional químico para difusivo. Da mesma forma que para o carvão de Candiota, será considerada

para o cálculo dos parâmetros cinéticos da reação a etapa limitante como sendo a reação química.

Os resultados do coeficiente de correlação linear das retas obtidas nas Figuras 29(a), 29(b) e 29(c) são mostrados na Tabela 15 e confirmam as observações feitas com relação ao ajuste do modelo matemático aos dados experimentais.

Tabela 15: Coeficientes de regressão linear obtidos para diferentes mecanismos controladores, concentração de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e temperaturas de reação para o carvão do Leão II desmineralizado.

MECANISMOS DE REAÇÃO				
Temperatura (°C)	Concentração de O <sub>2</sub> em CO <sub>2</sub> (%)	Difusão externa	Difusão interna	Reação química
600	10	0,7938	0,9774	0,9716
	20	0,8042	0,9470	0,9567
	30	0,8638	0,8787	0,9818
700	10	0,7738	0,9759	0,9599
	20	0,8514	0,9575	0,9786
	30	0,8894	0,9750	0,9860
800	10	0,8425	0,9547	0,9848
	20	0,8562	0,9403	0,9693
	30	0,8417	0,9753	0,9670
900	10	0,8360	0,9675	0,9776
	20	0,8126	0,9789	0,9580
	30	0,8216	0,9819	0,9585

A Figura 30 apresenta uma amostra de *char* do carvão de Candiota e do *char* do carvão do Leão II antes da reação de oxidação e após a reação de oxidação em termobalança. Como essas amostras tiveram grande parte da matéria mineral removida, observa-se uma pequena redução no tamanho das partículas.

Figura 30: *Char* do carvão de Candiota e *char* do carvão do Leão II desmineralizados antes e após a reação de oxicomustão na temperatura de 700 °C.



Usando o MNR considerando que o sistema reacional seja controlado pelo regime cinético, o tempo de reação ( $\tau$ ) para a completa conversão da partícula é obtido da equação (41), segundo Levenspiel (1999):

$$\tau = \frac{\rho R C_f}{12(-r_A)} \quad (41)$$

onde  $\rho$  é a massa específica da partícula de *char*, determinada via picnometria no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) da UFRGS ( $\rho = 2,50 \text{ g.cm}^{-3}$  para o *char* do carvão de Candiota e  $\rho = 2,70 \text{ g.cm}^{-3}$  para o *char* do carvão do Leão II),  $R$  é o raio da partícula ( $R = 0,03375 \text{ cm}$ ),  $C_f$  é a fração de carbono fixo ( $C_f = 0,84$  para o *char* do carvão de Candiota e  $C_f = 0,83$  para o *char* do carvão do Leão II),  $(-r_A)$  é a taxa da reação ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ) e  $\tau$  são os valores experimentais obtidos das curvas de conversão do *char* versus tempo, como mostrado na Figura 26 para o carvão de Candiota e Figura 27 para o carvão do Leão II.

Logo, a taxa da reação pode ser calculada pela equação (42):

$$(-r_A) = \frac{R\rho C_f}{12\tau} \quad (42)$$

Assumindo que a taxa da reação  $(-r_A)$  obedeça a equação (43), para a reação  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

$$(-r_A) = kP_{\text{O}_2}^n \quad (43)$$

Pode-se assim determinar o valor da velocidade específica da reação,  $k$  ( $\text{g.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{atm}^{-n}$ ) e da ordem de reação  $n$ , onde  $P_{\text{O}_2}$  é a pressão parcial de  $\text{O}_2$  (atm).



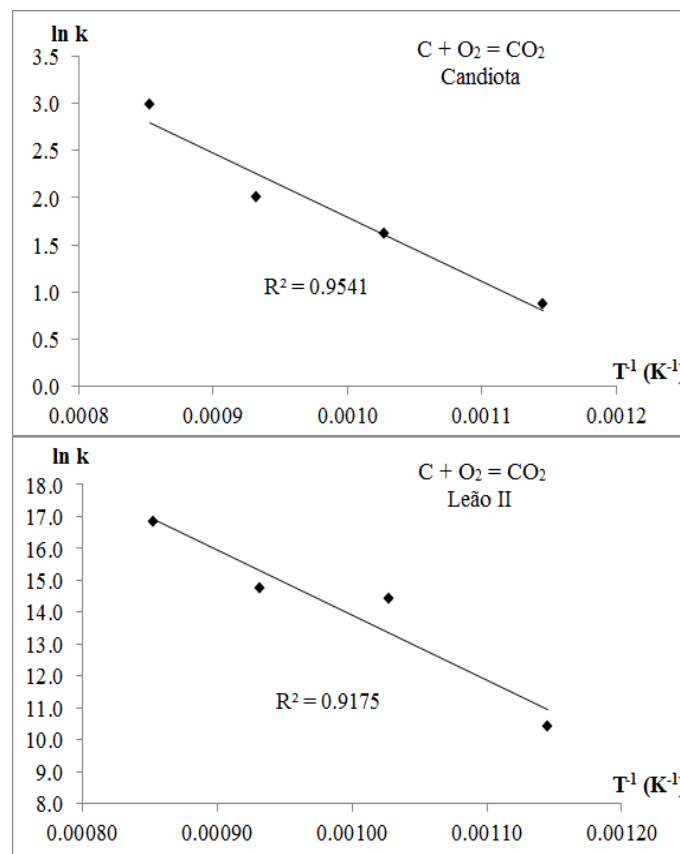
Como a reação de Boudouard ocorre somente a partir da temperatura de 900 °C, conforme observado na Figura 23, e essa foi a máxima temperatura utilizada, não será considerada nos cálculos a ocorrência da gaseificação do *char* com CO<sub>2</sub>.

Usando a equação de Arrhenius linearizada a energia de ativação  $E_a$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) e o fator pré-exponencial  $k_0$  (g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>atm<sup>-n</sup>) podem então ser calculados para a reação de oxidação (44).

$$\left[ \ln k = \ln k_0 - \left( \frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad (44)$$

A Figura 31 apresenta o ajuste dos dados experimentais obtidos utilizando o MNR sob controle cinético à equação de Arrhenius linearizada para a reação de oxidação do *char* do carvão de Candiota e do *char* do carvão do Leão II.

Figura 31: Ajuste da equação de Arrhenius linearizada aos dados experimentais obtidos pelo MNR sob controle reacional químico para a reação de oxidação do *char* do carvão de Candiota e do Leão II.



Analisando a Figura 31 observa-se, pelo coeficiente de regressão linear, um bom ajuste dos dados experimentais à equação de Arrhenius linearizada, obtidos para a reação

$C + O_2 \rightarrow CO_2$  tanto para o *char* de Candiota quanto para o *char* do Leão II. Os resultados dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação são apresentados na Tabela 16 para o *char* do carvão de Candiota.

Tabela 16: Parâmetros cinéticos para as reações  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  do *char* do carvão de Candiota desmineralizado.

	T (°C)	n
$E_a = 56,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $k_0 = 5,37.10^3 \text{ g.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{atm}^{-n}$	600	0,7
	700	0,8
	800	0,8
	900	0,9

Assim, a taxa da reação  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  do *char* do carvão de Candiota pode ser escrita conforme apresentado na equação (45):

$$(-r_A)_{O_2} = 5,37.10^3 \exp\left(\frac{56,46}{RT}\right) P_{O_2}^n \quad (45)$$

Os valores para a ordem da reação,  $n$ , apresentaram pouca variação com valor médio de 0,8.

A Tabela 17 apresenta os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos para o *char* do carvão do Leão II.

Tabela 17: Parâmetros cinéticos para a reação  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  do *char* do carvão do Leão II desmineralizado.

	T (°C)	n
$E_a = 169,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $k_0 = 7,06.10^{14} \text{ g.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{atm}^{-n}$	600	0,7
	700	1,0
	800	1,0
	900	1,1

A taxa da reação  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  para o *char* do carvão do Leão II pode ser representada pela equação (46), conforme mostrado a seguir:

$$(-r_A)_{O_2} = 7,06.10^{14} \exp\left(\frac{169,4}{RT}\right) P_{O_2}^n \quad (46)$$

Com o aumento da temperatura, pode ser observado um pequeno aumento nos valores de ordem de reação, que variam de 0,7 a 1,1.

Na literatura não foram encontrados dados de parâmetros cinéticos para carvões desmineralizados. A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos para a energia de ativação,  $E_a$ , e para o fator pré-exponencial,  $k_0$ , para a reação de oxidação dos *chars* dos carvões de Candiota e da mina do Leão II, *ROM* e desmineralizados.

Tabela 18: Parâmetros cinéticos da reação de oxidação do carvão de Candiota e do carvão do Leão II para as amostras *ROM* e as amostras desmineralizadas.

Parâmetros cinéticos	Carvão <i>ROM</i>		Carvão desmineralizado	
	Candiota	Leão II	Candiota	Leão II
$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	10,8	37,8	56,46	169,4
$k_0$ (g.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> .atm <sup>-n</sup> )	13,8	6,47.10 <sup>-2</sup>	5,37.10 <sup>3</sup>	7,06.10 <sup>14</sup>

Analisando a Tabela 18 observa-se um aumento nos valores de energia de ativação e no fator pré-exponencial após a etapa de remoção da matéria mineral, para ambos os carvões. Com esse resultado pode-se inferir que as cinzas, presentes originalmente na matriz carbonosa agem como catalisadoras da reação de oxidação.

#### 4.8 Impregnação do carvão de Candiota desmineralizado com metais ativos

A Tabela 19 apresenta os teores de metais alumínio, ferro e cálcio que foram impregnados em relação às amostras desmineralizadas.

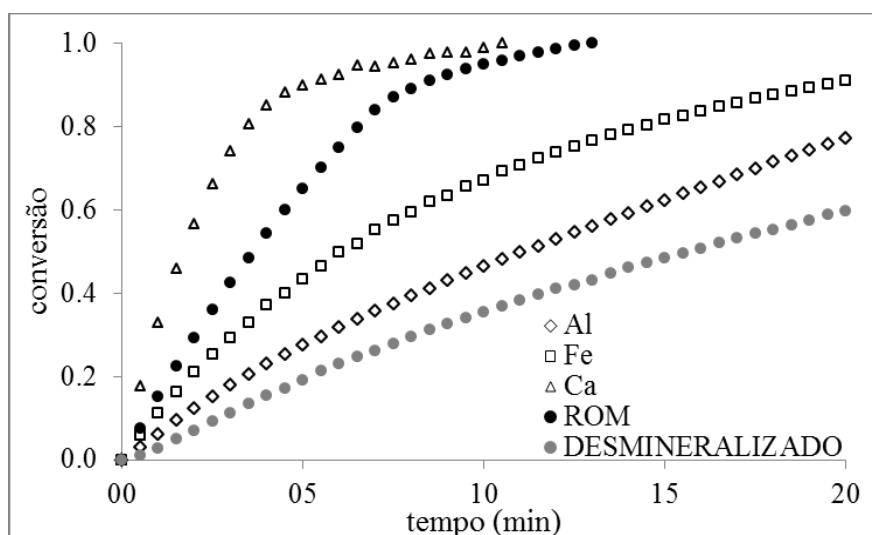
Tabela 19: Teores de metais nas amostras desmineralizadas e impregnadas.

Metais	Teores (%)	
	Desmineralizadas	Impregnadas
Al	0,2	0,5
Fe	0,07	0,7
Ca	0,3	0,4

Os teores de metais nas amostras desmineralizadas e impregnadas foram medidos por absorção atômica. Depois da etapa de impregnação, as amostras foram submetidas a ensaios de gaseificação para avaliar o efeito de cada metal sobre a reatividade ao CO<sub>2</sub>.

Para fins comparativos, foram realizados os mesmos ensaios para as amostras *ROM* e desmineralizadas. A Figura 32 apresenta as curvas de taxa de conversão para as amostras de carvão de Candiota *ROM*, desmineralizadas e impregnadas com os metais Al, Fe e Ca na temperatura de 1000 °C.

Figura 32: Curvas de conversão *versus* tempo para as amostras de carvão de Candiota *ROM*, desmineralizado e impregnado na temperatura de 1000 °C.



Analisando os resultados apresentados na Figura 32 é possível observar que o processo de desmineralização reduz a taxa de conversão do carvão com relação a amostra *ROM*. Esse efeito também foi observado nas curvas comparativas da Figura 23.

Com relação às amostras impregnadas, se observa que o cálcio é o metal que promove uma taxa de conversão do carvão em atmosfera de  $\text{CO}_2$  maior, seguido das amostras impregnadas com ferro e com alumínio. O efeito catalítico do metal alcalino em relação à amostra original também foi observado por Nomura *et al.*, (2010). Hippo *et al.* (1979) também observaram a reatividade do cálcio superior a do ferro em gaseificações de carvões do tipo linhito.

Na amostra *ROM* há possivelmente alguns elementos inibidores e outros catalisadores da reação de gaseificação ao  $\text{CO}_2$ . Essa combinação pode explicar a reatividade da amostra *ROM* ser inferior a da amostra impregnada somente com um elemento, no caso o cálcio. A formação de compostos de ferro são cataliticamente inativos em processos de gaseificação. A presença de enxofre também é responsável pela desativação de algumas espécies de catalisadores. Outros compostos que podem ser

inativos são os formados por alumino-silicatos em alta temperatura (TOMITA *et al.*, 1982).



# Capítulo 5

## Conclusões

Com base nos resultados obtidos a partir dos testes realizados em termobalança pode-se inferir que o modelo cinético proposto para o tratamento dos dados termogravimétricos do carvão da mina de Candiota é válido para o trabalho aqui apresentado.

Os parâmetros cinéticos obtidos foram calculados considerando que a reação  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  ocorre a partir da temperatura de 600 °C, uma vez que a reação de gaseificação,  $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ , só tem início a partir da temperatura de 740 °C.

O modelo do núcleo não reagido foi utilizado para modelagem matemática dos resultados experimentais. Observou-se que regime cinético é o regime dominante para as condições de trabalho propostas. A energia de ativação para a reação de oxidação do *char* do carvão da mina de Candiota foi de 10,8 kJ.mol<sup>-1</sup> e o fator pré-exponencial foi de 13,817 g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup>. Para a reação de gaseificação com CO<sub>2</sub>, os valores obtidos para a energia de ativação e para o fator pré-exponencial foram, respectivamente, 542,76 kJ.mol<sup>-1</sup> e 2,34.10<sup>16</sup> g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup>.

O alto teor de matéria mineral contida na amostra original de carvão pode estar conferindo ao *char* uma alta reatividade e catalisando a reação de oxidação, o que justifica o baixo valor encontrado para a energia de ativação.

Com base nos resultados apresentados sobre o processo de desmineralização da matéria mineral dos carvões sul-brasileiros da mina de Candiota e da mina do Leão II, conclui-se que o procedimento adotado para a remoção das cinzas foi satisfatório. Obteve-se uma remoção de 90 % no teor de cinzas para o carvão de Candiota e 85 % de remoção da matéria mineral para o carvão da mina do Leão II, utilizando soluções de 20 % em volume de HF, HCl e HNO<sub>3</sub> e uma hora de reação. As remoções foram

confirmadas pelos difratogramas obtidos por difração de raios-X e por fluorescência de raios-X.

Juntamente com a remoção da parcela mineral contida na amostra, observou-se perda de grupamentos químicos, como observado nos diagramas de infravermelho a transformada de Fourier (FT-IR), e um aumento no teor de carbono, segundo os resultados das análises imediata e elementar. A remoção da matéria mineral, e conseqüentemente, o aumento no teor de carbono, é responsável pela redução da reatividade ao CO<sub>2</sub>, demonstrada pelo aumento na temperatura da reação de Boudouard, para ambos os carvões.

Foi observado um aumento nos valores de energia de ativação, para as amostras desmineralizadas, quando submetidas à reação de oxidação nas mesmas condições das amostras *ROM*. Os valores obtidos para a energia de ativação e para o fator pré-exponencial, respectivamente, foram 56,46 kJ.mol<sup>-1</sup> e 5,37.10<sup>3</sup> g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup> para o *char* do carvão de Candiota e 169,4 kJ.mol<sup>-1</sup> e 7,06.10<sup>14</sup> g.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.atm<sup>-n</sup> para o *char* do carvão do Leão II.

Partindo do carvão de Candiota desmineralizado impregnou-se uma amostra com um metal alcalino cálcio, uma amostra com um metal de transição ferro e uma amostra com um semi-metal o alumínio. Avaliou-se a reatividade dos carvões impregnados em atmosfera de CO<sub>2</sub>, onde se observou que o cálcio tem um efeito catalítico superior aos demais metais utilizados. A taxa de reação da amostra *ROM* foi superior à taxa de reação da amostra impregnada com ferro e da amostra impregnada com alumínio, mas inferior à taxa da amostra impregnada com cálcio. Possivelmente há na constituição do carvão mineral elementos inibidores e elementos que atuam como catalisadores da reação de Boudouard, sendo que essa combinação de efeitos poderia justificar a diferença encontrada nas reatividades das amostras de carvão impregnadas com os metais.



## Sugestões para trabalhos futuros

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho de pesquisa realizado, sugere-se:

- utilizar outros modelos matemáticos para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação;
- realizar testes em atmosfera de oxidação com outras temperaturas para definir a região de mudança de controle reacional;
- realizar ensaios em atmosfera de oxidação variando a pressão;
- realizar ensaios de desmineralização utilizando outros ácidos no processo como  $H_2SO_4$ , ou então utilizando a combinação de ácidos e bases para remoção da matéria mineral;
- avaliar o efeito do tamanho da partícula no processo de remoção da matéria mineral, utilizando diferentes granulometrias;
- realizar ensaios combinando metais na etapa de impregnação da matriz carbonosa para avaliar a reatividade em oxidação e em atmosfera de  $CO_2$ ;
- realizar ensaios com diferentes tamanhos de partículas na etapa de impregnação de carvões desmineralizados;
- avaliar a possibilidade de recuperação das soluções ácidas utilizadas para a etapa de desmineralização.
- estudar a reação de oxidação para outros carvões brasileiros.



## Produções bibliográficas

NUNES, K. G. P.; MELO, P. J. ; OSÓRIO, E. ; MARCÍLIO, N. R. Cinética da oxidação do carvão da Mina de Candiota - RS com alto teor de cinzas. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. Anais do XX COBEQ, 2014.

NUNES, K. G. P.; OSÓRIO, E.; MARCÍLIO, N. R. kinetics of the oxy-fuel combustion of high-ash-content coal from the Candiota mine, Rio Grande do Sul. Energy & Fuels, v. 30, p. 1958 – 1964, 2016.

NUNES, K. G. P.; ENGEL, M. K.; OSÓRIO, E. ; MARCÍLIO, N. R. Demineralization of Brazilian coals for use in gasification and oxy-fuel combustion processes. Energy & Fuel (submetido).



# Referências

ADSCHIRI, T.; FURUSAWA, T. Relation between CO<sub>2</sub>-reactivity of coal char and BET surface area. *Fuel*, v. 65, p. 927 – 931, 1986.

AHMAD, T.; AWAN, I. A.; NISAR, J.; AHMAD, I. Influence of inherent minerals and pyrolysis temperature on the yield of pyrolysates of some Pakistani coals, *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 1163 – 1171, 2009.

AHMED, I. I.; NIPATTUMMAKUL, N.; GUPTA, A. K. Characteristics of syngas from co-gasification of polyethylene and woodchips. *Applied Energy*, v. 88, p. 165 – 174, 2011.

ALONSO, M. J. G.; BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D.; PARRA, J. B.; MENENDEZ, R. Influence of pyrolysis temperature on char optical texture and reactivity, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58 – 59, p. 887 – 909, 2001.

ALVAREZ, D.; BORREGO, A. G. The evolution of char surface area along pulverized coal combustion, *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1085 – 1091, 2007.

ALVAREZ, T.; FUERTES, A. B.; PIS J. J., EHRBURGER, P. Influence of coal oxidation upon char gasification reactivity. *Fuel*, v. 74, p. 729 – 735, 1994.

ARENILLAS, A.; BACKREEDY, R. I.; JONES, J. M.; PIS, J. J.; POURKASHANIAN, M.; RUBIERA, F.; WILLIAMS, A. Modelling of NO formation in the combustion of coal blends. *Fuel*, v. 81, p. 627 - 636, 2002.

ARIYAMA, T.; SATO, M. Optimization of ironmaking process for reducing CO<sub>2</sub> emissions in the integrated steel works, v. 46, p. 1736 – 1744, 2006.

ASADIERAGHI, M.; ASHRI, W. M.; DAUD, W. Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions, *Energy Conversion and Management*, v. 82, p. 71 – 82, 2014.

ASTM Standard D3173–11, 2011. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA. <http://dx.doi.org/10.1520/D3173-11> [www.astm.org](http://www.astm.org).

ASTM Standard D3174–11, 2011. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM International, West Conshohocken, PA. <http://dx.doi.org/10.1520/D3174-11> [www.astm.org](http://www.astm.org).

ASTM Standard D3175–11, 2011. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA. <http://dx.doi.org/10.1520/D3175-11> [www.astm.org](http://www.astm.org).

ASTM Standard D5373–08, 2008. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. ASTM International, West Conshohocken, PA. <http://dx.doi.org/10.1520/D5373-08> [www.astm.org](http://www.astm.org).

BAI, Y.; YAN, L.; LI, G.; ZHAO, R.; LI, F. Effects of demineralization on phenols distribution and formation during coal pyrolysis, *Fuel*, v. 134, p. 368 – 374, 2014.

BABINSKI, P., LABOJKO, G., KOTYCZKA-MORANSKA, M., PLIS, A. Kinetic of coal and char oxycombustion studied by TG-FTIR, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 113, p. 371 – 378, 2013.

BACKREEDY, R. I.; JONES, J. M.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. Burn-out of pulverised coal and biomass chars, *Fuel*, v. 82, p. 2097 – 2105, 2003.

BASU, P. *Combustion and gasification in fluidized bed*, Halifax, 2006.

BENGTSSON, M. Combustion behaviour for a coal containing a high proportion of pseudovitrinite, *Fuel processing technology*, v. 15, p. 201 – 212, 1987.

BOLAT, E.; SAGLAM, S.; PISKIN, S. Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal, *Fuel processing technology*, v. 57 p. 93 – 99, 1998.

BUHRE, B. J. P., ELLIOTT, L. K., SHENG, C. D., GUPTA, R. P., WALL, T. F. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, p. 283 – 307, 2005.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society, 1980.

CAHYADI; A. SURJOSATYO; Y. NUGROHO, Predicting behavior of coal ignition in oxy-fuel combustion. Energy Procedia, v. 37, p. 1423 – 1434, 2013.

CALAHORRO, C. V.; CANO, T. C.; SERRANO, V. G. Effect of acid and heat treatments on surface area and porosity of a Spanish coal with high mineral matter content. Fuel, v. 66, p. 479 – 485, 1987.

CAROTENUTO, A., SILVA, R. C.; RECH, R. L.; MARCÍLIO, N. M.; SCHNEIDER, P. S.; KRAUTZ, H. J. Preliminary investigation of the global kinetic parameters of low-rank coals under oxy-fuel conditions. 3º Congresso Brasileiro de Carvão, Gramado, 2011.

CARPENER, A. M. Use of PCI in blast furnace. CCC/116, London, UK, IEA Clean Coal Center, 2006, 66.

CASAL, M. D.; BARRIOCANAL, C.; DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R. Influence of porosity and fissuring on coking pressure generation, Fuel, v. 87, p. 2437 - 2443, 2008.

CHEN, J., MU, L., JIANG, B., YIN, H., SONG, X., LI, A. TG/DSC-FTIR and Py-GC investigation on pyrolysis characteristics of petrochemical wastewater sludge. Bioresource technology, v. 192, p. 1 – 10, 2015.

CRELLING, J.; SKORUPSKA, N. M.; MARSH, H. Reactivity of coal macerals and lithotypes, Fuel, 1988, 67, 781 – 785.

DAS, P.; GANESH, A.; WANGIKAR, P. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products, Biomass and bioenergy, v. 27, p. 445 – 457, 2004.

DAVIDSSON, K. O.; KORSGREN, J. G.; PETERSSON, J. B. C.; JÄGLID, U. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass, Fuel, v. 81, p. 137 – 142, 2002.

DERMIBAS, A. Demineralization and desulfurization of coals via column froth flotation and different methods, Energy conversion and management, v. 43, p. 885 - 895, 2002.

EIA/DOE - International Energy Outlook/Department of Energy. Energy Information Administration, 2005.

EOM, I.; KIM, K.; KIM, J.; LEE, S.; YEO, H.; CHOI, I. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents, *Bioresource technology*, v. 102, p. 3437 – 3444, 2011.

EPE - Empresa de pesquisa Energética - Ministério de Mina e Energia, Plano Nacional de Energia 2030, 2007.

EPE – Empresa de pesquisa energética – Ministério de Minas e Energia, Balanço energético nacional, ano base 2014, 2015.

EPE - Empresa de pesquisa energética – Ministério de Minas e Energia, Plano decenal de expansão de energia 2024, 2015.

FERMOSO, J.; GIL, M. V.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal-biomass blend chars. *Chemical engineering journal*, v. 161, p. 276 - 284, 2010.

FIERRO, V.; TORNÉ-FERNANDES, V.; CELZARD, A. Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH, Microporous and mesoporous materials, v. 101, p. 419 – 431, 2007.

GEIER, M.; SHADDIZ, C. R.; DAVIS, K. A.; SHIM, H. S. On the use of single-film models to describe the oxy-fuel combustion of pulverized coal char. *Applied energy*, v. 93, p. 675 - 679, 2012.

GIL, M. V.; RIAZA, J.; ÁLVAREZ, L.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Oxy-fuel combustion kinetics and morphology of coal chars obtained in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres in an entrained flow reactor. *Applied energy*, v. 91, p. 67 - 74, 2011.

GODINHO, M. Determinação dos parâmetros cinéticos da reação do farelo de couro com o oxigênio e o dióxido de carbono. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.



GOETZ, G. J.; NSAKALA, N. Y.; PATEL, R. L.; LAO, T. C. Combustion and gasification characteristics of four commercially significant coals of different rank, September, 1982.

GONZALO-TIRADO, C.; JIMÉNEZ, S.; BALASTER, J. Kinetics of CO<sub>2</sub> gasification for coals of different ranks under oxy-combustion conditions. Combustion and flame, v. 160, p. 411 – 413, 2013.

GÜR, T. M.; HOMEL, M.; VIRKAR, A. V. High performance solid oxide fuel cell operating on dry gasified coal, Journal of power sources, v. 195, p. 1085 - 1090, 2010.

GRIFFIN, T. P.; HOWARD, J. B.; PETER, W. A. Pressure and temperature effects in bituminous coal pyrolysis: experimental observations and a transient lumped-parameter model, Fuel, v. 73, p. 591 – 601, 1994.

HAMPARTSOUMIAN, E.; MURDOCH, P. L.; POURKASHANIAN, M.; TRAGMAR, D. T.; WILLIAMS, A. The reactivity of coal *chars* gasification in a carbon-dioxide environment, Combustion science and technology, v. 92, p. 105 – 121, 1993.

HAYKIRI-AÇMA, H.; ERSOY-MERİÇBOYU, A.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Effect of demineralization on the reactivity of lignites, Thermochimica acta, v. 362, p. 131 – 135, 2000.

HECHT, E. S.; SHADDIX, C. R.; MOLINA, A.; HAYNES, B. S. Effect of CO<sub>2</sub> gasification reaction on oxy-combustion of pulverized coal char. Proceedings of the combustion institute, v. 33, p. 1699 - 1706, 2011.

HENGEL, T. D.; WALKER, Jr., P. L. Catalysis of lignite char gasification by exchangeable calcium and magnesium, Fuel, v. 63, p. 1214 – 1220, 1984.

HIGMAN, C. Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems, 2008.

HIGUCHI, K.; NOMURA, S.; KUNITOMO, K.; YOKOYAMA, H.; NAITO, M. Enhancement of low-temperature gasification and reduction by using iron-coke in laboratory scale tests. ISIJ International, v. 51, p. 1308 – 1315, 2011.

HIPPO, E. J., JENKINS, R. G., WALKER Jr., P. L. Enhancement of lignite char reactivity to steam by cation addition. Fuel, v. 58, p. 338 – 344, 1979.

HURT, R. H.; CALO, J. M. Semi-global intrinsic kinetic for char combustion modeling. *Combustion and flame*, v. 125, p. 1138 - 1149, 2001.

IEA – International Energy Agency. *Annual Energy Outlook 2014 with projection to 2040*, 2014.

ICCP – 1963 International committee for coal petrology, 2<sup>a</sup> edição, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, França.

ICCP – International committee for coal and organic petrology. The new vitrinite classification ICCP system 1994, *Fuel*, v. 77, p. 349 – 358, 1998.

ICCP – International committee for coal and organic petrology. The new vitrinite classification, *Fuel*, v. 80, p. 459 - 471, 2000

IRFAN, M. F.; USMAN, M. R.; KUSAKABE, K. Coal gasification in CO<sub>2</sub> atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. *Energy*, v. 36, p. 12 – 40, 2011.

JIANG, L.; HUA, S.; SUN, L. S.; SU, S.; XU, K.; HE, L.; XIANG, J. Influence of different demineralization treatments on physicochemical structure and thermal degradation of biomass, *Bioresource technology*, v. 146, p 254 – 260, 2013.

JIANG, L.; HU, S.; WANG, Y.; SU, S.; SUN, L.; XU, B.; HE, L.; XIANG, J. Catalytic effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on steam gasification of biomass, *International journal of hydrogen energy*, v. 40, p. 15460 – 15469, 2015.

KALKREUTH, W.; LUNKES, M.; OLIVEIRA, J.; GHIGGI, M. L.; OSÓRIO, E.; SOUZA, K.; SAMPAIO, C. H.; HIDALGO, G. The lower and upper coal seams of the Candiota Coalfield, Brazil — Geological setting, petrological and chemical characterization, and studies on reactivity and beneficiation related to their combustion potential, *International journal of coal geology*, v. 111, p. 53 – 66, 2013.

KATHAMI, R.; STIVERS, C.; JOSHI, K.; LEVENDIS, Y. A.; SAROFIM, A. F. Combustion behavior of single particles from three different coal ranks and from sugar cane bagasse in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres. *Combustion and flame*, v. 159, p. 1253 – 1271, 2013.

KEOWN, D. M.; HAYASHI, J.; LI, C. Effects of volatile–char interactions on the volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass, *Fuel*, v. 87, p. 1187 – 1194, 2008.

KISTER, J.; GIULIANO, M.; MILLE G.; DOU, Changes in the chemical structure of low rank coal after low temperature oxidation or demineralization by acid treatment, *Fuel*, v. 67, p. 1076 – 1082, 1988.

KIZGUT, S.; BARIS, K.; YILMAZ, S. Effect of chemical demineralization on thermal behavior of bituminous coals, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 86, p. 483 – 488, 2006.

KONG, Y.; KIM, J.; CHUN, D.; LEE, S.; RHIM, Y.; LIM, J.; CHOI, J.; KIM, S.; YOO, J. Comparative studies on steam gasification of ash-free coals and their original raw coals, *International journal of hydrogen energy*, v. 39, p. 9212 – 9220, 2014.

KÜLAOTS, I., AARNA, I., CALLEJO, M., HURT, R. H., SUUBERG, E. M. Development of porosity during coal char combustion. *Proceedings of the combustion institute*, v. 29, p. 495 – 501, 2002.

KUMAR, M.; GUPTA, R. C.; Influence of carbonization conditions and wood species on carbon dioxide reactivity of resultant wood char poder, *Fuel processing technology*, v. 38, p. 223 – 233, 1994.

KUSAKABE, K.; ORITA, M.; KATO, K.; MOROOKA, S.; KATO, Y.; KUSUNOK, K. Simultaneous desulphurization and demineralization of coal, *Fuel*, v. 68, p. 396 – 399, 1989.

LANSARIN, M. A. Gaseificação de carvão mineral com dióxido de carbono em um reator diferencial. *Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 1986.

LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York, **1976**.

LI, Q.; ZHAO, C.; CHEN, X.; WU, W.; LI, Y. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures by thermo-gravimetric analysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 85, p. 521 - 528, 2009.

LI, X. F.; XU, Q.; FU, Y.; GUO, Q. X. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Kraft Lignin via KOH Activation, *Environmental progress & sustainable energy*, v. 33, p 519 – 526, 2014.

LINARES-SOLANO, A.; MARTÍN-GULLÓN, I.; LECEA, C. S. M.; SERRANO-TALAVERA, B. Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content, *Fuel*, v. 79, p. 635 – 643, 2000.

LIU, H.; ZAILANI, R.; GIBBS, B. M. Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. *Fuel*, v. 84, p. 833 – 840, 2005.

LIU, J.; JIANG, X.; HAN, X.; SHEN, J.; ZHANG, H. Chemical properties of superfine pulverized coals. Part 2. Demineralization effects on free radical characteristics, *Fuel*, v. 115, p. 685 – 696, 2014.

LIU, X.; BI, X. T. Removal of inorganic constituents from pine barks and switchgrass, *Fuel processing technology*, v. 92, p. 1273 – 1279, 2011.

LIU, X.; ZHANG, M.; LU, J.; YANG, H. Effect of furnace pressure drop on heat transfer in a 135 MW CFB boiler. *Powder technology*, v. 284, p. 19 – 24, 2015.

LIU, Z.; ZHANG, Y.; ZHONG, L.; ORNDROFF, W.; ZHAO, H.; CAO, Y.; ZHANG, K.; PAN, W. P. Synergistic effects of mineral matter on the combustion of coal blended with biomass, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 113, p. 489 – 496, 2013.

LU, G. Q.; DO, D. D. A kinetic study of coal reject-derived char activation with CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and air. *Carbon*, v, 30, p. 21 - 29, 1992.

MAYER, A. Z.; APFELBACHER, A.; HORNUNG, A. Effect of sample preparation on the thermal degradation of metal-added biomass, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 94, p. 170 – 176, 2012.

MANDAPATI, R. N.; DAGGUPATI, S.; MAHAJANI, S. M.; AGHALAYAM, P.; Sapru, R. K.; Sharma, R. K.; Ganesh, A. Experiments and kinetic modeling for CO<sub>2</sub>

gasification of indian coal chars in the context of underground coal gasification, *Industrial and engineering chemical research*, v. 51, p. 15041 – 15052, 2012.

MANOJ, B. Chemical demineralization of high volatile indian bituminous coal by carboxylic acid and characterization of the products by sem/eds, *Journal of environmental research and development*, v. 6, p. 653 – 659, 2012.

MATSUNAMI, J.; YOSHIDA, S.; OKU, Y.; YOKOTA, O.; TAMAURA, Y.; KITAMURA, M. Coal gasification with CO<sub>2</sub> in molten salt for solar thermal/chemical energy conversion, *Energy*, v. 25, p. 71 - 79, 2000.

MASSEY, L. G. Coal gasification. Symposium on coal gasification, American Chemical Society, Dalas, 1974.

MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia. Efeito estufa e a convenção sobre mudança do clima. Brasília, 1999.

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil. Brasília, 2013.

MESHARAM, P.; PUROHIT, B. K.; SINHA, M. K.; SAHU, S. K.; PANDEY, B. D. Demineralization of low grade coal – A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 41, p. 745 – 761, 2015.

MIDDLETON, D., McCULLOCH, M., MILLER, P.; NORMAND, E.; CASSELS, G.; BULLOCK, A.; JACOBINA, E. Trial CO<sub>2</sub> measurement and capture system incorporating hybrid inorganic membranes for flue gas cleaning. *Journal of membrane technology*, v. 2011, p. 7 -10, 2011.

MOURANT, D.; WANG, Z.; HE, M.; WANG, X. S.; GARCIA-PEREZ, M.; LING, K.; LI, C. Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil, *Fuel*, v. 90, p. 2915 – 2922, 2011.

MUKHERJEE, S. Demineralization and Desulfurization of High-Sulfur Assam Coal with Alkali Treatment, *Energy and fuels*, v. 17, p. 559 – 564, 2003.

MUKHERJEE, S.; BORTHAKUR, P. C. Demineralization of subbituminous high sulphur coal using mineral acids, *Fuel processing technology*, v. 85, p. 157 – 164, 2003.

MURILLO, R.; NAVARRO, M. V.; LÓPEZ, J. M.; GARCIA, T.; CALLÉN, M. S.; AYLÓN, E.; MASTRAL, A. M. Activation of pyrolytic tire char with CO<sub>2</sub>: kinetic study. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 71, p. 945 - 957, 2004.

NANDY, A.; LOHA, C.; GU, S.; SARKAR, P.; KARMAKAR, M. K.; CHATTERJEE, P. K. Present status and overview of chemical looping combustion technology. *Renewable and sustainable energy reviews*. v. 59, p. 597 – 619, 2016.

NIU, S. L.; LU, C. M.; HAN, K. H.; ZHAO, J. L. Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetics parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. v. 98, p. 267 – 274, 2009.

NOMURA, S.; KITAGUCHI, H.; YAMAGUCHI, K.; NAITO, M. The characteristics of catalyst-coated highly reactive coke, *ISIJ International*, v. 47, p. 245 – 253, 2007.

NUNES, K. G. P.; MARCÍLIO, N. R. Determination of the kinetics parameters of oxy-fuel combustion of coal with a high ash content, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 32, p. 211 – 223, 2015.

NUNES, K. G. P.; OSÓRIO, E.; MARCÍLIO, N. R. Kinetic of the oxy-fuel combustion of high-ash content coal from the Candiota – RS mine, *Energy and fuel*, v. 30, p. 1958 – 1964, 2016.

OCHOA, J.; CASSANELLO, M. C.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. CO<sub>2</sub> gasification of Argentinean coal char: a kinetic characterization. *Fuel processing technology*, v. 84, p. 161 - 176, 2001.

ONU – Organização das Nações Unidas, Adoção do Acordo de Paris sobre o clima, 2015. Acessado: <https://nacoesunidas.org/acordodeparis/> em 03/06/2016.

PENG, W.; LIU, Z.; MOTAHARI-NEZHAD, M.; BANISAEED, M.; SHAHRAKI, S.; BEHESHTI, M. A detailed study of oxy-fuel combustion of biomass in a circulating fluidized bed (CFB) combustor: Evaluation of catalytic performance of metal nanoparticles (Al, Ni) for combustion efficiency improvement. *Energy*, v. 109, p. 1139 – 1147, 2016.

PINTO, F.; ANDRÉ, R. N.; FRANCO, C.; LOPES, H.; CAROLINO, C.; COSTA, R.; GULYURTLU, I. Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation. 2: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve sulphur and nitrogen compounds abatement. *Fuel*, v. 89, p. 3340 – 3351, 2010.

POHLMANN, J. G.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F.; BORREGO, A. G. Reactivity to CO<sub>2</sub> of *chars* prepared in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures for pulverized coal injection (PCI) in blast furnace in relation to *char* petrographic characteristics. *International journal of coal geology*, v. 84, p. 293 – 300, 2010.

PRATIONO, W.; ZHANG, J.; ABBAS, H. A. A.; WU, X.; CHEN, X.; ZHANG, L. Influence of External Clay and Inherent Minerals on Lignite Optical Ignition and Volatile Flame Propagation in Air-Firing and Oxy-Firing, *Industrial and engineering chemical research*, v. 53, p. 2594 – 2604, 2014.

QANBARI, F.; POOLADI-DARVISH, M.; TABATABAIE, S. H.; GERAMI, S. Storage of CO<sub>2</sub> as hydrate beneath the ocean floor. *Energy procedia*, v. 4, p. 3997 - 4004, 2011.

RADOVIC, L. R.; STECZKO, K.; WALKER, P. L.; JENKINS, R. G. Combined effects of inorganic constituents and pyrolysis conditions on the gasification reactivity of coal chars, *Fuel processing technology*, v. 10, p. 311 – 326, 1985.

REICHEL, D.; KLINGER, M.; KRZACK, S.; MEYER, B. Effect of ash components on devolatilization behavior of coal in comparison with biomass – Product yields, composition, and heating values. *Fuel*, v. 114, p. 64 – 70, 2013.

ROY, B.; BATTACHARYA, S. Ash characteristics during oxy-fuel fluidized bed combustion of a Victorian brown coal. *Powder technology*, v. 288, p. 1 - 5, 2016.

SADHUKHAN, A. K.; GUPTA, P.; SAHA, R. K. Modelling of combustion characteristics of high ash coal char particles at high pressure: shrinking reactive core model. *Fuel*, v. 89, p. 162 - 169, 2010.

SAHU, S. G.; CHAKRABORTY, N.; SARKAR, P. Coal–biomass co-combustion: An overview, *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 39, p. 575 – 586, 2014.

SALATINO, P.; SENNECA, O.; MASI, S. Gasification of coal char by oxygen and carbon dioxide, *Carbon*, v. 36, p. 443 - 452, 1998.

SAMARAS, P.; DIAMADOPOULOS, E.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Acid treatment of lignite and its effect on activation, *Carbon*, v. 32, p. 771 – 776, 1994.

SCALA, F.; CHIRONE, R. Fluidized bed combustion of single coal char particles at high CO<sub>2</sub> concentration, *Chemical engineering journal*, v. 165, p. 902 - 906, 2010.

SCHEFFKNECHT, G.; AL-MAKHADMEH, L.; SCHNELL, U.; MAIER, J. Oxy-fuel coal combustion - A review of the current state-of-the-art, *International journal of greenhouse gas control*, v.5, p.16-35, 2011.

SCHOLES, C. A.; HO, M. T.; WILEY, D. E.; STEVENS, G. W.; KENTISHA, S. E. Cost competitive membrane—cryogenic post-combustion carbon capture. *International journal of greenhouse gas control*, v. 17, p. 341–348, 2013.

SENIOR, C. L.; ZENG, T.; CHE, J.; AMES, M. R.; SAROFIM, A. F.; OLMEZ, I.; HUGGIN, F. E.; SHAH, N.; HUFFMAN, G. P.; KOLKER, A.; MROCZKOWSKI, S.; PALMER, C.; FINKELMAN, R. Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density, *Fuel processing technology*, v. 63, p. 215 – 241, 2000.

SENTORUN, C.; DÜRÜS, B.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Influence of the mineral matter content on the rate of heat release from Turkish lignites, *Journal of thermal analysis*, v. 47, 821 – 831, 1996.

SEO, D. K.; PARK, S. S.; KIM, Y. T.; HWANG, J.; YU, T. Study of coal pyrolysis by thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 92, p. 209 – 216, 2011.

SHADDIX, C. R. Char combustion kinetics of a subbituminous coal in oxygen enriched high CO<sub>2</sub> environments. Spring Meeting of western states section, The Combustion Institute Pittsburgh, PA, EUA, 2000.

SILVA, M. B.; KALKREUTH, W.; HOLZ, M. Coal petrology of coal seams from the Leão-Butiá Coalfield, Lower Permian of the Paraná Basin, Brazil — Implications for coal facies interpretations. *International journal of coal geology*, v. 73, 331 – 358, 2008.



SIMMA-ELLA, E.; YANG, G.; MAYS, T. A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars, *Fuel*, v. 84, p. 1920 - 1925, 2005.

SOUNDARARAJAN, R.; GUNDERSEN, T. Coal based power plants using oxy-combustion for CO<sub>2</sub> capture: Pressurized coal combustion to reduce capture penalty. *Applied Thermal Engineering*, v. 61, p. 115 – 122, 2013.

SPHEIGHT, J. G. *Handbook of coal analysis*, New Jersey, 2005.

STACH, E, MACKOWSKY M. T., TEICHMÜLLER M.; TAYLOR, G. H.; CHANDRA, D.; TEICHMÜLLER, R. *Stach's textbooks of coal petrology*, 3<sup>rd</sup> ed. Berlin, p. 171 - 177, 1982.

STANGER, R.; WALL. T. Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage, *Progress in energy and combustion science*, v. 37, p. 69 - 88, 2011.

STEEL, K. M.; BESIDA, J.; O'DONNELL, A.; WOOD, D. G. Part I – Dissolution behavior of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acid. *Fuel processing technology*, v. 70, p. 171 – 192, 2001.

SU, S.; POHL, J. H; HOLCOMBE, D.; HART, J. A. A proposed maceral index to predict combustion behavior of coal, *Fuel*, v. 80, p. 699 – 706, 2001.

SUN, S.; ZHANG, J.; HU, X.; QIU, P.; QIAN, J.; QIN, Y. Kinetic analysis of NO-Char reaction, *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 26, p. 554 – 559, 2009.

SUZUKI, T.; NAKAJIMA, H. Effect of mineral matters in biomass on the gasification rate of their chars, *Biomass conversion and biorefinery*, v. 1, p. 17 – 28, 2011.

SZEKELY, J., EVANS, J. W. A structural model for gas — solid reactions with a moving boundary, *Chemical engineering science*, v. 25, p. 1091 – 1107, 1970.

TOFTEGAARD, M. B.; BRIX, J.; JENSEN, P. A.; GLARBORG, P.; JENSEN, A. D. Oxy-fuel combustion of solid fuel, *Progress in energy and combustion science*, v. 36, p. 581 - 625, 2010.

TOMITA, A.; TAKARADA, T.; TAMAI, Y. Gasification of coal impregnated with catalyst during pulverization: effect of catalyst type and reactant gas on the gasification of Shin-Yubari coal. *Fuel*, v. 62, p. 62 – 68, 1983.

UEDA, S.; WATANABE, K.; INOUE, R.; ARIYAMA, T. Catalytic effect of Fe, CaO and molten oxide on the gasification reaction of coke and biomass char. *ISIJ International*, v. 51, p. 1262 – 1268, 2011.

VASCONCELOS L. S., The petrographic composition of word coals. Statistical results obtained from a literature survey with reference to coal type (maceral composition). *International journal of coal geology*, v. 40, p. 27 – 58, 1999.

VAMVUKA, D.; KAROUKI, E.; SFAKIOTAKIS, S. Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Part I: Effect of mineral matter. *Fuel*, v. 90, p. 1120 – 1127, 2011.

VAMVUKA, D.; TROULINOS, S.; KASTANAKI, E. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials *Fuel*, v. 85, p. 1763 – 1771, 2006.

WATANABE, K.; UEDA, S.; INOUE, R.; ARIYAMA, T. Enhancement of reactivity of carbon iron ore composite using redox reaction of iron oxide powder. *ISIJ International*, v. 50, p. 524 – 530, 2010.

WIGLEY, F.; WILLIAMSON, J.; GIBB, W. H. The distribution of mineral matter in pulverized coal particles in relation to burnout behavior, *Fuel*, v. 76, p. 1283 – 1288, 1997.

WIJAYA, N.; ZHANG, L. A Critical Review of Coal Demineralization and Its Implication on Understanding the Speciation of Organically Bound Metals and Submicrometer Mineral Grains in Coal, *Energy and fuel*, v. 25, p. 1 – 16, 2011.

WIJAYA, N.; CHOO, T. K.; ZHANG, L. Generation of ultra-clean coal from victorian brown coal: effect of hydrothermal treatment and particle size on coal demineralization and the extraction kinetic of individual metals, *Energy and fuel*, v. 26, p. 5028 – 5035, 2012.

WALL, T.; LIU, Y.; SPERO, C.; ELLIOT, L.; KHARE, S.; RATHNAM, R.; ZEENATHAL, F.; MOGHTADERI, B.; BUHRE, B.; SHENG, C.; GUPTA, R.; YAMADA, T.; MAKINO, K.; YU, J. An overview on oxy-fuel coal combustion - State of the art research and technology development, *Chemical engineering research and design*, v. 87, p. 1003 - 1016, 2009.

WANG, C.; DU, Y.; CHE, D. Investigation on the NO Reduction with Coal Char and High Concentration CO during Oxy-fuel Combustion, *Energy and fuel*, v. 26, p. 7367 – 7377, 2012.

WANG, S.; GUO, Y.; WANG, L.; WANG, Y.; XU, D.; MA, H. Supercritical water oxidation of coal: investigation of operating parameters' effects, reaction kinetics and mechanism. *Fuel processing technology*, v. 92, p. 291 - 297, 2011.

WU, Y.; WU, S.; GU, J.; GAO, J. Differences in physical properties and CO<sub>2</sub> gasification reactivity between coal char and petroleum coke, *Process safety and environmental protection*, v. 87, p. 323 – 330, 2009.

WU, Z. The Influence of Mineral Matter and Catalyst on Nitrogen Release during Slow Pyrolysis of Coal and Related Material: A Comparative Study, *Energy and fuels*, v. 16, p. 451 – 456, 2002.

WU, Z.; OHTSUKA, Y. Key Factors for Formation of N<sub>2</sub> from Low-Rank Coals during Fixed Bed Pyrolysis: Pyrolysis Conditions and Inherent Minerals, *Energy and fuels*, v. 11, p. 902 – 908, 1997.

WU, Z.; STEEL, K. M. Demineralization of UK bituminous coal using HF and ferric ions. *Fuel*, v. 86, p. 2194 – 2200, 2007.

WU, Z.; SUGIMOTO, Y.; KAWASHIMA, H. Effect of demineralization and catalyst addition on N<sub>2</sub> formation during coal pyrolysis and on char gasification, *Fuel*, v. 82, p. 2057 – 2064, 2003.

XIAO, J.; LI, F.; ZHONG, Q.; HUANG, J.; WANG, B.; ZHANG, Y. Effect of high-temperature pyrolysis on the structure and properties of coal and petroleum coke, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 117, p. 64 – 71, 2016.

YAGMUR, E.; SIMSEK, E. H.; AKTAS, Z.; TOGRUL, T. Effect of demineralization process on the liquefaction of Turkish coals in tetralin with microwave energy: Determination of particle size distribution and surface area, *Fuel*, v. 84, p. 2316 – 2323, 2005.

YING, Z.; ZHENG, X.; CUI, G. Pressurized oxy-fuel combustion performance of pulverized coal for CO<sub>2</sub> capture. *Applied thermal engineering*, v. 99, p. 411 – 418, 2016.

YU, J.; LUCAS, J. A.; WALL, T. F. Formation of the structure of chars during desvolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review. *Progress in energy and combustion science*, v. 33, p. 135 - 170, 2007.

ZHAO, Z.; QIU, J.; LI, W.; CHEN, H.; LI, B. Influence of mineral matter in coal on decomposition of NO over coal chars and emission of NO during char combustion, *Fuel*, v. 82, p. 949 – 957, 2003.

ZHANG, S.; HAYASHI, J.; LI, C. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IX. Effects of volatile-char interactions on char–H<sub>2</sub>O and char–O<sub>2</sub> reactivities. *Fuel*, v. 90, p. 1655 – 1661, 2011.

ZHOU, Z.; HU, X.; YOU, Z.; WANG, Z.; CEN, K. Oxy-fuel combustion characteristics and kinetic parameters of lignite coal from thermos-gravimetric data. *Thermochimica acta*, v. 553, p. 54 – 59, 2013.