

7 MÉTODOS

7.1. Caracterização dos revestimentos gastos de cuba

As principais análises feitas para a caracterização do SPL de primeiro corte foram: composição química, microscopia ótica, MEV/EDS, difração de Raios-X e análise termogravimétrica.

7.1.1. Composição química

As análises para a caracterização da composição química do *spent potliner* foram feitas em um laboratório externo credenciado, estas análises foram feitas utilizando as Normas Brasileiras.

A caracterização química foi feita principalmente para determinar cianetos, fluoretos, fração carbonácea e poder calorífico. As amostras analisadas foram *spent potliner* de primeiro corte (fração carbonácea) e as cinzas geradas no processo (GCC) de gaseificação.

7.1.2. Microscopia ótica

As análises de microscopia ótica foram feitas para identificar a penetração de banho eletrolítico no SPL e avaliar a variação da morfologia das cinzas geradas no processo GCC.

O microscópio utilizado foi da marca Carl Zeiss, Modelo Axioplan MD 100. As imagens foram obtidas com uma câmera digital Sony, Modelo 3 CCD, acoplada ao microscópio. O microscópio estava equipado com oculares ajustáveis de 5x, 10x e 20x. O software utilizado para obter as imagens foi o KS400 2.0. As amostras

analisadas foram o SPL e as cinzas geradas no processo de gaseificação. Após o corte das frações das partículas selecionadas para as análises, as amostras foram embutidas em resina epóxica, preparadas por via úmida em uma série de lixas número 150, 220, 320, 400, 600, 800 e 1200 e em seguida foram polidas por meio de politrizes manuais com pasta de diamante de $6\mu\text{m}$, e finalmente foram lavadas com álcool e secas com secador elétrico.

7.1.3. Microscopia eletrônica de varredura

Mediante a utilização do MEV/EDS torna-se possível avaliar melhor alguns aspectos da penetração do banho eletrolítico no SPL, principalmente com relação à composição química, além de poder avaliar melhor algumas morfologias identificadas no microscópio ótico. As análises foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura marca Zeiss, modelo DSM 960 do DCMM/PUC-Rio. Todas as imagens foram obtidas na forma digitalizada. O microscópio eletrônico foi operado com tensão de aceleração de 20 kV e no modo de elétrons secundários. As amostras analisadas foram as mesmas analisadas no microscópio ótico.

7.1.4. Difração de Raios-X

A técnica de difração de Raios-X permite identificar qualitativamente a presença de fases cristalinas numa amostra sólida polida ou em forma de pó.

As amostras avaliadas neste trabalho foram, o *spent potliner* e cinzas do processo de gaseificação em escala piloto, a camada branca formada ao redor das partículas durante a gaseificação e cinzas dos testes em laboratório obtidas em temperaturas de 750, 850 e 1000°C. Todas as amostras foram pulverizadas até tamanho de partícula menor que $105\mu\text{m}$.

Os difratogramas foram obtidos por um Difrátômetro de Raios-X, marca Siemens, modelo D5000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,406 \text{ \AA}$), utilizando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30mA. O passo de varredura adotado foi de 5° a 90° (2 θ) com uma largura de $0,02^\circ$.

7.1.5. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica utilizada para determinar as mudanças na massa da amostra em função do tempo e da temperatura.

O método termogravimétrico foi empregado para avaliar o comportamento do *spent potliner* durante os três principais estágios do processo de gaseificação: secagem, pirólises e combustão (oxidação). A análise termogravimétrica foi feita no Laboratório de Análise Térmica (LAT) do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, PUC - Rio. O equipamento usado foi uma termo-balança marca SETARAM; Modelo Labsys 1600. O cadinho empregado foi de platina.

A amostra foi o *spent potliner* cominuído até tamanhos de partículas entre 0,250mm – 0,149mm, a massa da amostra inicial utilizada na experiência foi 81,08mg.

Em um primeiro estágio, que foi estabelecido para avaliar o processo de secagem e pirólises do *spent potliner*, a temperatura inicial foi de 60°C e final de 600°C, com uma taxa de aquecimento de 35°C/min, sob uma atmosfera inerte (argônio), com uma vazão de 50mL/min. Quando a temperatura da amostra atingiu 600°C, a atmosfera foi alterada de inerte para oxidante (O₂). O oxigênio foi alimentado com uma vazão de 50mL/min. Este segundo estágio foi estabelecido para avaliar a combustão (oxidação) do *spent potliner*. Neste estágio trabalhou-se desde 600 até 900°C, que foi a temperatura final, a taxa de aquecimento neste estágio foi de 20°C/min. No terceiro estágio do experimento, se manteve a temperatura constante em 900°C, sob atmosfera oxidante, mantendo a vazão de O₂ utilizada no segundo estágio, por um período de quarenta e cinco minutos. Este estágio foi estabelecido para avaliar a influência do tempo de residência no processo de combustão/volatilização do SPL.

7.2. Testes em escala de bancada

Os testes em escala de bancada foram desenvolvidos nas instalações da PUC-Rio, no Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Estes testes foram realizados em fornos de mufla e tubular.

7.2.1.

Testes em forno de mufla

Pesou-se aproximadamente 1,00 g para cada amostra de SPL, com tamanhos de partículas na faixa de -8mesh a +10mesh, -10mesh a +20mesh e - 150mesh, que foi colocada em um cadinho de alumina. Em seguida, a amostra foi colocada em um forno de mufla com uma temperatura inicial de 25°C, a mufla foi programada para atingir temperatura final de 900°C, que foi atingida depois de 2 horas, quando a mufla atingiu 900°C, manteve-se a amostra por mais uma hora. Em seguida as amostras foram retiradas e resfriadas em um dessecador a vácuo, as amostras foram então pesadas para avaliar a perda de peso.

7.2.2.

Testes em forno tubular

Os testes no forno tubular foram conduzidos da mesma forma que na mufla para avaliar a perda de peso (volatilização e combustão) do SPL de primeiro corte. Os principais parâmetros estudados foram: tempo de residência e temperatura de reação.

7.2.2.1.

Temperatura de reação

O efeito da temperatura na perda de peso (volatilização + combustão) na queima do SPL foi avaliado nos seguintes níveis: 750, 800, 850, 900 e 1000°C. Nesta avaliação, pesou-se aproximadamente 1,0g de cada amostra de SPL, com tamanho de partícula na faixa de 1,68 - 2,38mm, e foi colocada em um cadinho de alumina. A amostra foi então colocada em um forno tubular e aquecida, taxa de 35°C/min., de 200°C até a temperatura final, como indicado anteriormente (750, 800, 850 e 900°C.), utilizou-se ar ambiente (0,23L/min) como agente oxidante. Após 60 minutos de operação retirou-se a amostra, deixou-se resfriar e registrou-se o peso.

7.2.2.2.

Tempo de residência

A influência do tempo de residência sobre perda de peso do SPL durante a queima foi avaliada para: 30, 60 e 120min.

A amostra de aproximadamente 1,0g (tamanho de partícula entre 2,38 - 1,68mm) foi colocada em um forno tubular (taxa de aquecimento de 35°C/min), temperatura inicial de 200°C até uma temperatura final de 900°C, utilizou-se ar ambiente (0,23L/min) como agente oxidante. Após de cada tempo de residência indicado anteriormente a amostra foi retirada, deixou-se resfriar e registrou-se o peso.

7.3. Teste em escala piloto

Os testes em escala piloto foram feitos nas instalações da Termoquip Energia Alternativa Ltda, empresa localizada na cidade de Campinas – SP. A Termoquip é uma empresa que atua nas áreas especializadas de energia térmica, meio ambiente e processos químicos.

7.3.1. Processo de gaseificação

Os testes de gaseificação foram realizados por aproximadamente 9 horas. No começo do teste o reator de gaseificação foi alimentado com 82kg de lenha. Em seguida a alimentação foi de aproximadamente 30kg de lenha/h, durante um período de 3 horas, isto permitiu obter um perfil adequado de temperatura (>850°C) no gaseificador, necessário para otimizar a destruição de cianetos durante o processamento do SPL. Após três horas de alimentação com lenha, iniciou-se a alimentação do SPL, com uma taxa aproximada de 15kg de SPL/h alternadamente com 15kg lenha/h. No total foram alimentados 50kg de SPL. A cada meia hora foram efetuadas medições de temperatura na câmara de combustão, antes, durante e depois da alimentação do SPL, com o objetivo de avaliar o efeito do SPL na geração dos gases combustíveis.

A quantidade de ar foi controlada manualmente, através de uma válvula. Para regular a quantidade de ar se teve como referência a qualidade das emissões dos gases da chaminé, as quais para assegurar a quantidade exata de ar e um ótimo desempenho do processo devem estar livres de alcatrões, é dizer, as emissões da chaminé não devem apresentar nenhum tipo de fumaça.

Para finalizar o teste, após 20 min de ter alimentado a última carga de SPL, alimentou-se 43kg de lenha, para assegurar um perfil de temperatura e prover a energia para conduzir para um maior grau de conversão do resíduo, como também assegurar a destruição dos compostos de cianeto.



Figura 27. Foto do gaseificador GCC (queima de lenha para no início do processo de gaseificação)

O reator de gaseificação, após ter alimentado a última quantidade de lenha, continuou operando, aproximadamente, por mais 4 horas, tempo no qual o combustível (lenha) para a gaseificação acabou e a reação de combustão prosseguiu somente com o SPL. A coleta da amostra de cinza só foi realizada no dia seguinte após o resfriamento total do reator.

7.3.2. Avaliação da destruição de cianetos

A destruição dos compostos de cianeto foi avaliada analisando-se as cinzas geradas durante o processo de gaseificação. As análises para a determinação de cianetos foram realizadas em um laboratório externo credenciado. A avaliação da percentagem de destruição dos compostos de cianetos contidos no SPL foi feita mediante um balanço de massa

7.3.3. Avaliação da volatilização de fluoretos

Para avaliar a volatilização dos fluoretos e a formação de HF; foi coletada por condensação uma solução (líquida), que proveio de uma corrente aspirada da chaminé que passou por uma ampola mergulhada em gelo picado, a solução líquida foi o condensado dos gases da combustão do SPL, por resfriamento indireto com gelo. Terminado o processo foi medido o pH desta solução utilizando um pH-metro marca Digimed modelo DMPH-2.

7.3.4. Avaliação do pH do SPL e das cinzas

O pH foi medido baseando-se no Teste de Lixiviação da *National River Authority* (NRA) que é um método industrial padrão (UK) para lixiviação (Saterlay *et al.* 2000). Nas amostras de 100g do material, com tamanho de partícula menor que 5mm, foram adicionados 1000mL de água destilada e agitadas por 24 horas em temperatura constante de 25°C. Em seguida, as amostras foram filtradas, usando um filtro de membrana Millipore de 0,45mm de diâmetro de poro, e feitas as medidas de pH, utilizando um pH-metro marca Digimed modelo DMPH-2. As medidas de pH foram feitas tanto para o SPL como para as cinzas geradas no processo de gaseificação.