ESTUDO CINÉTICO POR ANÁLISE TÉRMICA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE TORTA DE FILTRAÇÃO DE ENXOFRE GERADA EM UNIDADES PRODUTORAS DE ÁCIDO SULFÚRICO

DANIEL CAPEANS COSTA

Monografia em Química Industrial

Orientadores:

Prof. Jo Dweck, D.Eng
Prof. Roberto Bentes de Carvalho, D.Sc

Rio de Janeiro – Brasil
Fevereiro de 2020

ESTUDO CINÉTICO POR ANÁLISE TÉRMICA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE TORTA DE FILTRAÇÃO DE ENXOFRE GERADA EM UNIDADES PRODUTORAS DE ÁCIDO SULFÚRICO

Monografia submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientadores: Prof. Jo Dweck, D.Eng.
Prof. Roberto Bentes de Carvalho, D.Sc

Rio de Janeiro – Brasil
Fevereiro de 2020

ESTUDO CINÉTICO POR ANÁLISE TÉRMICA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE TORTA DE FILTRAÇÃO DE ENXOFRE GERADA EM UNIDADES PRODUTORAS DE ÁCIDO SULFÚRICO

Daniel Capeans Costa

Monografia submetida ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

_____
Marcelo Mendes Viana, D.Sc

_____
Amanda Lemette Teixeira Brandão, D.Sc

_____
Jorge Menezes da Cunha, Engenheiro Químico

Orientado por:

_____
Jo Dweck, D.Eng

_____
Roberto Bentes de Carvalho, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Fevereiro de 2020

Costa, Daniel Capeans.

Estudo cinético por análise térmica do tratamento térmico de torta de filtração de enxofre gerada em unidades produtoras de ácido sulfúrico / Daniel Capeans Costa. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

x, 40 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Prof. Dr. Jo Dweck e Prof. Dr Roberto Bentes de Carvalho

1. Enxofre. 2. Estudo cinético. 3. Análise térmica. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ).
5. Jo Dweck e Roberto Bentes de Carvalho

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José Angel e Maria Glória *(in memorian)*, não tenho como agradecer por todo o carinho e amor, e por terem me oferecido o privilégio de uma educação de qualidade, me permitindo chegar onde estou hoje.

À minha irmã Natalia, por todas as brincadeiras e risadas nos bons momentos, e pelo apoio e companheirismo durante os ruins

Às minhas tias Fátima e Isabel por sempre acreditarem em mim e me apoiarem, me ajudando a superar todos os obstáculos que tive.

À minha namorada Luiza Ferrari, muito obrigado por ser essa pessoa doce, amigável e companheira, sempre me apoiando, acreditando em mim e me motivando a sempre tentar ser uma pessoa melhor. Te amo.

Aos meus amigos de EQ, Bruno Molina, João Carlos Lopes, Daniel Way e Aloysio Guilherme, obrigado por todos os baralhos e horas de estudo no DAEQ, churrascos, risadas e suporte nos momentos difíceis. Todos esses anos na EQ não teriam sido os mesmos sem vocês. Espero que essa amizade dure para a vida.

Ao meu grande amigo Lucas Gonzalez, por ser quase um irmão, e por todos os anos de risadas, jogos, conselhos, apoio e motivação. Você é uma das melhores pessoas que conheço, e espero ter pelo menos metade do sucesso que você tem.

Ao meu orientador Jo Dweck, por ser um dos melhores professores que tive o prazer de conhecer durante a faculdade, e pela oportunidade de trabalhar no LABAT, junto de pessoas fantásticas que me ensinaram muito mais do que eu podia imaginar.

Agradeço também, em especial, ao meu orientador Roberto Bentes, que esteve presente ao meu lado, diariamente, em um dos momentos mais difíceis da minha vida, sempre tirando minhas dúvidas, ensinando sobre novos processos e equipamentos e me desafiando a dar o meu melhor. Um exemplo de profissional e pessoa. Sem você eu não estaria aqui neste momento. Muito obrigado.

À professora Amanda Lemette, por disponibilizar parte de seu tempo e laboratório, para me auxiliar com o trabalho, sempre paciente e bem-humorada.

Por fim, mas não menos importante, muito obrigado a todos os professores, familiares, amigos e conhecidos que me acompanharam durante esses anos, contribuindo de alguma forma para que eu chegasse onde estou.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Química Industrial

ESTUDO CINÉTICO POR ANÁLISE TÉRMICA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE TORTA DE FILTRAÇÃO DE ENXOFRE GERADA EM UNIDADES PRODUTORAS DE ÁCIDO SULFÚRICO

Daniel Capeans Costa

Fevereiro, 2020

Orientadores: Prof. Jo Dweck e Prof. Roberto Bentes de Carvalho

No presente trabalho realizou-se um estudo cinético da degradação térmica de rejeitos industriais da borra retirada do filtro-prensa, gerados na etapa de purificação do enxofre durante o processo de produção de ácido sulfúrico, em quatro unidades produtoras diferentes. O estudo cinético neste trabalho se baseia nas análises termogravimétricas isotérmicas dos quatro rejeitos, em três diferentes temperaturas de degradação: 550; 600; e 650 ºC, realizadas por Paz. Foram aplicados dois métodos para determinação dos parâmetros cinéticos e energias de ativação do processo de degradação térmica dos resíduos. Os dados de perda de massa por tempo se encontravam em base de massa total de amostra e foram convertidos para base de massa inicial de enxofre. A partir dos dados da curva termogravimétrica (TG), calculou-se a sua derivada (DTG). O primeiro método aplicado foi baseado no modelo isoconversional de Friedman, fazendo uso da equação de Arrhenius e de um método gráfico para obter os valores de energias de ativação para cada um dos quatro resíduos em diferentes graus de conversão. O segundo método aplicado faz uso de auxílio computacional, utilizando MATLAB e algoritmo estatístico de Enxame de Partículas para otimizar o melhor resultado dos coeficientes cinéticos, que foram inseridos na equação de Arrhenius. O método isoconversional apresentou valores médios de energias de ativação, para os quatro resíduos, entre 42 e 71 $KJ.mol^{-1}$. Já o segundo método testado apresentou resultados não satisfatórios, muito diferentes dos resultados encontrados no método isoconvercional.

Palavras-chave: Enxofre; Estudo Cinético; Análise Térmica; Isoconvercional

Abstract of the Monograph presented to Escola de Química as a partial fulfillment to the requirements for the degree of Industrial Chemistry.

KINETIC STUDY BY TERMAL ANALYSIS OF TERMAL TREATMENT OF RESIDUAL SÚLFUR FILTRATION CAKES GENERATED IN SULFURIC ACID UNITS

Daniel Capeans Costa

February, 2020

Supervisors: Prof. Jo Dweck and Prof. Roberto Bentes de Carvalho

In the present work, it was performed a kinetic study of thermal degradation of industrial waste from the filtration cakes removed from press filters, generated in the sulfur purification stage during the sulfuric acid production process, from four different production units. The kinetic study in this work is based on isothermal thermogravimetric analysis, executed by Paz, of the four residues, at three different degradation temperatures: 550; 600; and 650 ºC. Two methods were used to determine the kinetic parameters and activation energies of the thermal waste degradation process. The mass loss data over time are found on total sample mass basis and were converted to initial sulfur mass basis. From the data of the thermographic curves (TG), their derivative (DTG) were calculated. The first method applied was based on Friedman's isoconversional model, using the Arrhenius equation and a graphic method to obtain the activation energy values for each of the four residues at different conversion degrees. The second method applied uses computational aid, using MATLAB and the Particle Swarm statistical algorithm to optimize for the best result of the kinetic coefficients, which were inserted in the Arrhenius equation. The isoconversional method presented average values of activation energy, for the four residues, between 42 and 71 KJ.mol-1. The second method tested, however, presented unsatisfactory results, very different from the results found in the isoconversional method.

Keywords: Sulfur; Kinetic Study; Thermal Analysis; Isoconversional.

LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS E EVENTOS

1) COSTA, D.C.; DWECK, J.; DE CARVALHO, R.B.; PAZ, E.I.L – “Kinetics of the Combustion of Residual Sulfur Filtration Cakes Generated in Sulfuric Acid.” 45th Annual North American Thermal Analysis Society Conference (45 NATAS), 2018 – North American Thermal Analysis Society. Philadelphia, Estados Unidos, 2018.

2) COSTA, D.C.; CARVALHO, R. B.; DWECK, J. ; PAZ, E. I. L. – “Estudo da combustão por termogravimétrica isotérmica do rejeito sólido gerado pela purificação do enxofre no processo de produção de ácido sulfúrico.” 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (23 CBECiMat), 2018, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS ix

LISTA DE TABELAS ix

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. OBJETIVO DO TRABALHO 3

2. REVISAO BIBLIOGRÁFICA 4
2.2. MERCADO DE ENXOFRE 4
2.1. PRODUÇÃO DE ENXOFRE 5
2.3. PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO 6
2.3.1. Etapas e Reações 7
2.4.MODELO ISOCONVERSIONAL 8

3.METODOLOGIA 11
3.1. DETERMINAÇÃO DA DERIVADA TERMOGRAVIMÉTRICA 11
3.2. MÉTODO 1 12
3.3. MÉTODO 2 13

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 16
4.1. MÉTODO 1 16
4.2. MÉTODO 2 21

5.CONCLUSÕES 26

6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 27

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma esquemático da etapa de purificação do enxofre 2

Figura 2: Protótipo de termogravimetria utilizado por Paz e Dweck 2

Figura 3. Fluxograma da produção de ácido sulfúrico pelo processo por contato (SHREVE; BRINK, 1997) 6

Figura 4: Fluxograma com as etapas de aplicação do Modelo Isoconversional 13

Figura 5: Tela do software MATLAB utilizado 14

Figura 6: Curva TG do rejeito CC em base de massa inicial de amostra 16

Figura 7: Curvas TG/DTG do rejeito CC em base inicial de enxofre: **(a)** Curva TG e **(b)** Curva DTG 17

Figura 8: Curva TG do rejeito BA em base inicial de amostra 17

Figura 9: Curvas TG/DTG do rejeito BA em base inicial de enxofre: **(a)** Curva TG e **(b)** Curva DTG 17

Figura 10: Curva TG do rejeito FO em base inicial de amostra 18

Figura 11: Curvas TG/DTG do rejeito FO em base inicial de enxofre: **(a)** Curva TG e **(b)** Curva DTG 18

Figura 12: Curva TG do rejeito SU em base inicial de amostra 19

Figura 13: Curvas TG/DTG do rejeito SU em base inicial de enxofre: **(a)** Curva TG e **(b)** Curva DTG 19

Figura 14: Exemplo de um dos gráficos de ln[d(Mr%)/dt] *versus* 1/T obtido pelo Método 1 para o rejeito SU em diferentes conversões 20

Figura 15: Gráfico das energias de ativação obtido pelo método 1 para os quatro rejeitos estudados em diferentes conversões 21

Figura 16: Curvas de perda de massa experimental e simulada pelo Método 2 para o rejeito BA 22

Figura 17: Curvas de perda de massa experimental e simulada pelo Método 2 para o rejeito CC 23

Figura 18: Curvas de perda de massa experimental e simulada pelo Método 2 para o rejeito FO 24

Figura 19: Curvas de perda de massa experimental e simulada pelo Método 2 para o rejeito SU 25

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Produção mundial de enxofre nos anos de 2014 e 2015 (KIMBALL e JEWELL, 2016) 4

Tabela 2: Cenários do mercado de enxofre no Brasil nos anos de 2013, 2014 e 2015 (KIMBALLe JEWELL, 2016) 4

Tabela 3: Percentual de massa residual dos rejeitos nas 3 temperaturas 16

Tabela 4: Energias de Ativação obtidas pelo Método 1 para todos os rejeitos estudados em diferentes conversões 20

Tabela 5: Constantes cinéticas e Energias de Ativação obtidas pelo Método 2 22

1. INTRODUÇÃO

O enxofre e ácido sulfúrico possuem uma ampla aplicação na indústria. O ácido sulfúrico é um dos ácidos minerais mais importantes, sendo tão significativo que seu consumo *per capita* é um dos indicadores de desenvolvimento industrial de um país (CHENIER, 1987). As suas aplicações na indústria química são diversas, como processamento de minérios, síntese química, processamento de efluentes líquidos, refino de petróleo e fabricação de fertilizantes. Grande parte dos produtos químicos com os quais temos contato diariamente possuem o ácido sulfúrico presente, direta ou indiretamente, na sua produção.

Aproximadamente 85% do enxofre consumido no mundo é utilizado na fabricação de ácido sulfúrico, sendo que pelo menos 65% desse ácido sulfúrico é empregado em fertilizantes. Com isso, pelo menos metade do enxofre consumido no mundo é utilizado na indústria de fertilizantes. A vasta aplicação do ácido sulfúrico, ocasiona um mercado crescente de enxofre, incentivando assim a sua recuperação de várias fontes, além dos depósitos convencionais ou de compostos a base de piritas (LUZ e FREITAS, 2008).

O enxofre elementar é a matéria-prima mais utilizada na produção de ácido sulfúrico. O Brasil não é um produtor de enxofre elementar, possuindo enxofre de origem do petróleo e o restante de sua demanda suprida por importação. Em 2015 o pais importou aproximadamente 2,2 milhões de toneladas de enxofre elementar, devendo continuar dependendo das importações para atender seu mercado consumidor (FONSECA, 2016)

Nas unidades produtoras de ácido sulfúrico, para a produção de SO_2, o enxofre deve ser previamente purificado para remoção de contaminantes sólidos como betuminosos e cinzas, além de outras impurezas que podem ser introduzidas no seu transporte e manuseio. Após o enxofre ser neutralizado com hidróxido de cálcio estando fundido em tanque com aquecimento de vapor, o enxofre liquefeito é bombeado através de tubulações encamisadas para manter a temperatura do enxofre e evitar a sua solidificação. O enxofre líquido é então enviado para filtros prensa, com objetivo de reter os produtos gerados na neutralização, tais como CaS e $CaSO_4$. Terra diatomácea é utilizada nos filtros como auxiliar de filtração, formando uma pré-camada filtrante antes da filtração propriamente tida do enxofre. O fluxograma esquemático da etapa de purificação do enxofre é mostrado na Figura 1.

Ao final da filtração do enxofre líquido é formada uma torta residual de filtração, que é removida do meio filtrante e enviada para caçambas, onde irá resfriar e será armazenada em local apropriado na unidade. O estudo por degradação térmica desse rejeito é o foco do presente trabalho devido a sua possibilidade de reaproveitamento para produção de novos produtos à base de anidrido sulfuroso, além de caracterizar a quantidade de enxofre perdida no seu processo de purificação.

A análise por termogravimetria (TG) é muito utilizada para determinação da cinética de degradação térmica de diversos combustíveis sólidos, tais como carvão, rejeitos e biomassa. A TG se baseia na variação de massa da amostra quando submetida a um perfil de aquecimento, observando a variação da massa em função da temperatura e/ou do tempo, no caso de testes isotérmicos. A análise é realizada em uma termobalança que consiste em um forno com controlador de temperatura, acoplado à uma balança eletrônica, permitindo o acompanhamento e aquisição simultânea de dados de temperatura, massa e tempo no decorrer da análise (DENARI e CAVALHEIRO, 2012; DWECK, 1990).

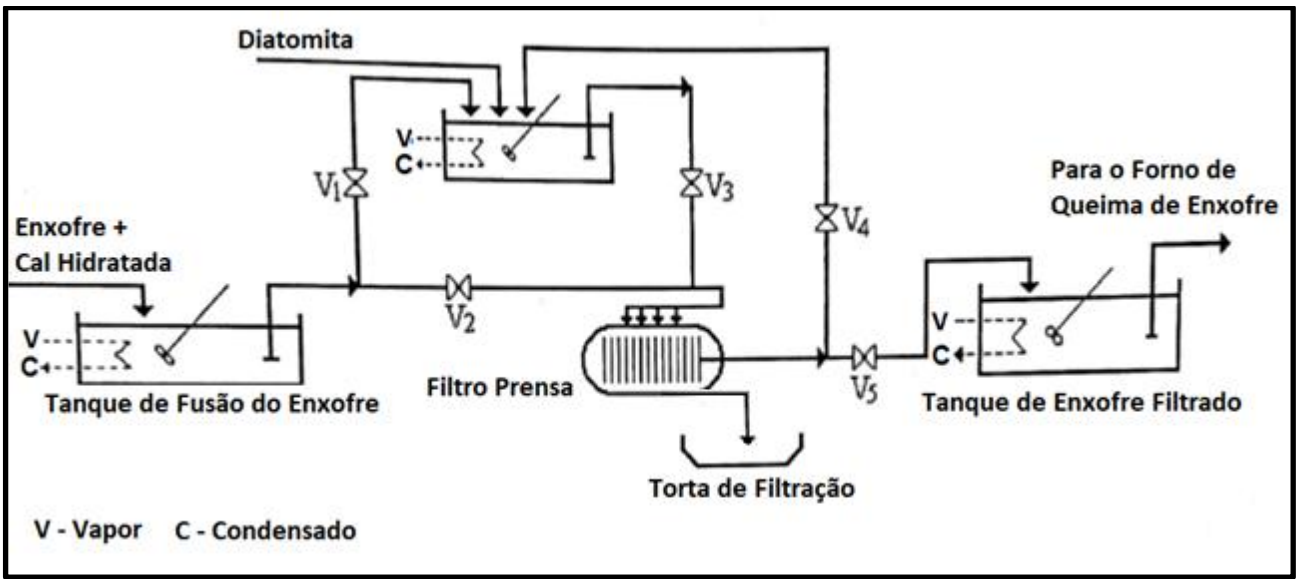

Figura 1: Fluxograma esquemático da etapa de purificação do enxofre.

Paz (PAZ,1996), estudou, em sua tese de mestrado, o rejeito gerado na etapa de purificação de enxofre, realizando análises isotérmicas de rejeitos originários de 4 unidades produtoras, cada rejeito tendo teores de enxofre diferentes.

Em virtude da composição dos rejeitos estudados, que apresentam alto teor de enxofre, o uso de aparelhos de análise térmica comerciais se tornou inviável, dado que o enxofre liberado nos gases de degradação térmica causa severos danos ao interior do equipamento. Dessa forma, para tal estudo utilizou-se um protótipo de termogravimetria desenvolvido por Dweck (DWECK, 1989).

Tal protótipo consiste em uma câmara de aquecimento com controle programável e uma balança eletrônica. Na balança é colocado um tubo de quartzo, que adentra a câmara de aquecimento e onde é colocado o cadinho de porcelana contendo pequena quantidade da amostra (1 grama) a ser submetida a degradação térmica, como apresentado na Figura 2. A câmara era pré-aquecida até a temperatura do teste desejada, sendo então o cadinho com amostra inserido na câmara de aquecimento sobre um suporte cerâmico, com registro da queda de massa com o tempo na temperatura constante. Para os quatro diferentes rejeitos, as temperaturas estudadas por Paz foram 550, 600 e 650 ^{o}C, valores que possibilitam a liberação do enxofre contido nos rejeitos.

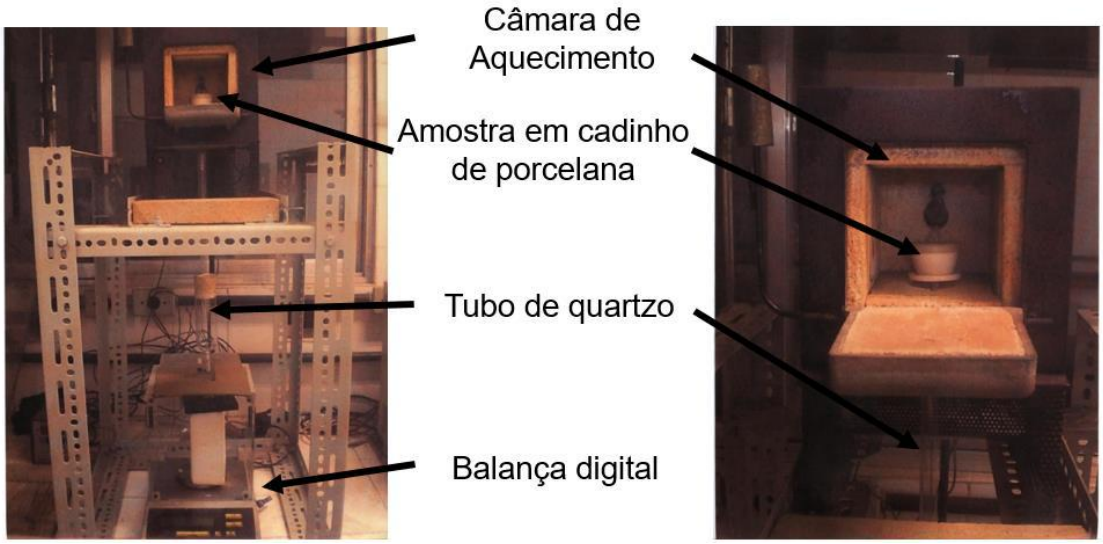

Figura 2: Protótipo de termogravimetria utilizado por Paz e Dweck.

1.1. OBJETIVO DO TRABALHO

Dentro do contexto apresentado acima, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar a cinética de degradação térmica do resíduo da torta de filtração de enxofre gerada em unidades produtoras de ácido sulfúrico, utilizando os dados de análise térmica realizados por Paz (PAZ, 1996).

- Objetivos específicos:

Utilizar dois diferentes modelos para o estudo cinético proposto:

O primeiro modelo isoconversional se baseia na equação de Arrhenius, fazendo uso da taxa de perda de massa em diferentes graus de conversão para os cálculos das energias de ativação (MOTHÉ et al, 2013).

O segundo modelo faz uso de métodos gráficos e algoritmo estatístico para otimizar os cálculos e determinar as constantes cinéticas das reações e as energias de ativação (NETO et al., 2019; SCHWAAB e PINTO, 2007).

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MERCADO DE ENXOFRE

A Tabela 1 apresenta a produção mundial de enxofre nos anos de 2014 e 2015. Já a Tabela 2 apresenta os cenários do mercado de enxofre no Brasil nos anos de 2013, 2014 e 2015.

Tabela 1: Produção mundial de enxofre nos anos de 2014 e 2015 (KIMBALL e JEWELL, 2016).

Discriminação	Produção(10^3t)		
Países	2014	2015	%
Brasil	**540**	**514**	**0,73**
China	10.500	11.000	15,69
Estados Unidos	9.630	9.300	13,27
Rússia	7.300	7.300	10,41
Canadá	5.910	6.000	8,56
Arábia Saudita	3.300	3.300	4,71
Alemanha	3.800	3.800	5,42
Japão	3.250	3.300	4,71
Índia	2.830	2.800	3,99
Cazaquistão	2.740	2.700	3,85
Outros Países	20.200	20.085	28,65
TOTAL	**70.000**	**70.100**	**100,00**

Tabela 2: Cenários do mercado de enxofre no Brasil nos anos de 2013, 2014 e 2015 (KIMBALL e JEWELL, 2016).

Discriminação		Unidade	2013	2014	2015
Produção	Produção Total	(t)	560.000	550.000	514.000
	A partir de folhelho pirobetuminoso	(t)	17.581	18.827	18.596
	A partir de petróleo	(t)	218.014	239.970	236.484
	Outras formas(1)	(t)	324.405	286.754	258.948
Importação	Enxofre	(t)	2.203.689	2.163.006	2.240.068
		(US$-FOB)	311.496.000	308.021.000	333.148.000
Exportação	Enxofre	(t)	2.188	3.130	2.302
		(US$-FOB)	1.529.000	1.756.000	2.327.926
Consumo Aparente(2)	Enxofre	(t)	2.761.501	2.709.876	2.751.766
Preços	Enxofre EUA FOB/mina/planta	(US$-FOB)	68,71	80,07	100,00
	Importação Enxofre a granel	(US$/t)	140,80	142,00	148,50
	Importação Ácido Sulfúrico	(US$/t)	26,99	45,08	41,87

(1) Enxofre contido no H_2SO_4 produzido. (2) Produção + Importação – Exportação.

Conforme pode ser observado na Tabela 1, não houve no triênio avaliado um aumento significativo na produção mundial de um ano para outro. Em 2015, os principais produtores de enxofre mundiais foram: China (15,7%); Estados Unidos (13,3%); Rússia (10,4%); e Canadá (8,6%). Esses quatro países juntos representaram quase 50% da produção mundial. O Brasil contribuiu apenas 0,73% do enxofre produzido mundialmente em 2015, totalizando cerca de 514 mil toneladas.

Na Tabela 2 observa-se que nesse período de 3 anos houve uma queda de 8,2% na produção nacional de enxofre. A Petrobrás é a única produtora de enxofre nativo no Brasil, produzindo através do refino do petróleo em 10 refinarias, que foram responsáveis pela produção de 236,5 mil toneladas de enxofre em 2015, e através de folhelho pirobetuminoso, com produção de 18,6 mil toneladas no mesmo ano. Outras 258,9 mil toneladas foram computadas a partir do enxofre presente no ácido sulfúrico produzido via SO2, obtido por ustulação de minérios contendo sulfetos, por empresas como: Votorantim Metais, Paranapanema e Anglo Gold Ashanti.

Observa-se ainda na Tabela 2 que a importação aumentou quase 1,7% no mesmo período em estudo. Em 2015 o Brasil importou em torno de 2,24 milhões de toneladas de enxofre, com custo aproximado de 333 milhões de dólares. Essa importação originária principalmente dos Estados Unidos, Cazaquistão e Rússia.

2.2. PRODUÇÃO DE ENXOFRE

O enxofre pode ser obtido de diferentes fontes, naturais ou sintéticas, e por diversos processos. Nos últimos anos destaca-se o processo “Claus” para produção de enxofre pela oxidação do sulfeto de hidrogênio (H_2S), existente nos efluentes gasosos de diversas plantas industriais, principalmente de refinarias de petróleo e no gás natural ácido. Os processos de obtenção do enxofre, dependendo de sua origem, podem ser classificados como (SOUZA, 2012):

- **Refino de Petróleo:** Através do processo “Claus” o H_2S é transformado, utilizando um catalisador, em enxofre elementar. O processo é similar ao usado na recuperação de enxofre do gás natural e de coquerias.

- **Metalurgia:** Da ustulação, processo de aquecimento na presença de oxigênio, de sulfetos de Zn, Ni ou Cu e de minérios sulfetados de ouro, sendo o ácido sulfúrico obtido pela conversão do SO_2.

- **Frasch:** O enxofre elementar, presentes em depósitos subterrâneos ou reservas marinhas, é fundido e transportado para a superfície. Consiste em quatro tubos concêntricos: um externo para proteção; um tubo para entrada de água superaquecida; um para a introdução de ar comprimido, que forçará o enxofre líquido a subir; e um mais interno por onde o enxofre líquido sobe até a superfície. O enxofre é obtido com pureza entre 99,0 e 99,9%, impurezas presentes são geralmente pequenas quantidades de cinzas e ácido sulfúrico.

- **Mineração convencional:** Através da ustulação de minérios de alto e médio teor de enxofre para a geração de SO_2 e sua conversão em ácido sulfúrico. Já com minérios de baixo teor de enxofre, realiza-se a fusão e destilação do enxofre, obtendo o enxofre elementar.

2.3. PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

Industrialmente existem duas tecnologias de produção de ácido sulfúrico, o processo de câmara de chumbo, que caiu em desuso devido à limitação de produzir ácido com concentração máxima de 78% em peso, e o processo de contato, que atualmente é empregado em quase todas as instalações industriais de produção de ácido sulfúrico. O processo de contato, que tem seu fluxograma está demonstrado na Figura 3, pode ser dividido em três etapas: obtenção do dióxido de enxofre (SO_2); conversão catalítica do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre (SO_3); e absorção do trióxido de enxofre em ácido sulfúrico (SHREVE; BRINK, 1997).

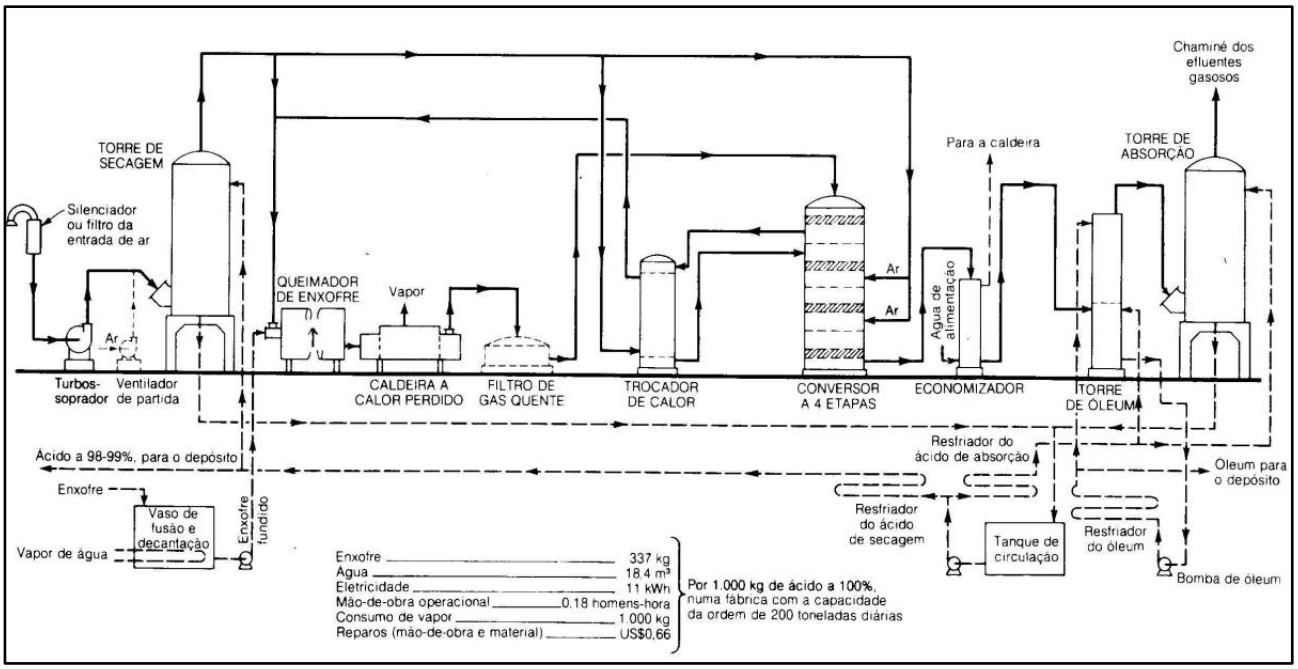

Figura 3. Fluxograma da produção de ácido sulfúrico pelo processo por contato (SHREVE; BRINK, 1997).

O processo de produção de ácido sulfúrico por contato pode ser classificado em simples absorção e dupla absorção. Até a década de 60 o processo de simples absorção foi amplamente utilizado, naquela época as plantas de produção de ácido sulfúrico tinham uma capacidade de produção pequena, o que implicava em uma quantidade relativamente pequena de SO_2 que era lançado na atmosfera, não representando grande perigo. Contudo com o aumento da capacidade de produção das plantas, a quantidade de SO_2 presente no efluente gasoso também aumentou, sendo um grande fator de poluição ambiental. A solução para este problema foi aumentar a conversão de 98% para 99,5% com a adição de uma etapa intermediária de absorção de SO_3, essa alternativa se chama processo de dupla absorção (MOELLER e WINKLER, 1968).

A produção de ácido sulfúrico também varia de acordo com a forma de obtenção do dióxido de enxofre, que pode ser obtido a partir de enxofre, sulfetos, sulfatos e resíduos de diversos tratamentos com ácido sulfúrico. A escolha da matéria-prima depende de vários fatores como disponibilidade, custos de secagem e limpeza do gás e aproveitamento de subprodutos. Na maioria dos casos, esses fatores levam ao uso do enxofre e sulfeto de ferro, também chamado de pirita, como matérias-primas preferenciais, assim as demais são utilizadas apenas em condições muito especificas que favoreçam o seu uso (SHREVE e BRINK, 1997).

2.3.1. Etapas e Reações

A produção de ácido sulfúrico via enxofre pode ser dividida em três estágios:

- **Purificação:**

Impurezas do enxofre utilizado para produção de ácido sulfúrico afetam a eficiência do processo, por isso é fundamental a sua remoção, que depende do tipo, teor e solubilidade dos contaminantes, podendo estes serem separadas em solúveis, insolúveis e sólidos. Nesta etapa, o enxofre passa por uma fusão, sedimentação e filtração, a fim de eliminar suas impurezas.

- Os contaminantes solúveis são compostos principalmente por óleos, gases, arsênico e selênio. Como a separação destes é um processo muito complicado e dispendioso, as suas eliminações geralmente não são realizadas.

- Os contaminantes insolúveis, como umidade, ácido e partículas sólidas, são de mais simples remoção. A umidade deve ser removida pois reage com o SO_3 gerado no processo, formando vapores de H_2SO_4, ocasionando corrosão dos equipamentos e tubulações. Essa umidade é removida naturalmente no tanque de fusão de enxofre, onde a temperatura, por volta de 140ºC, causa a vaporização da água presente.

- Já as impurezas sólidas devem ser removidas pois, caso contrário são carreadas pelos gases efluentes da combustão do enxofre, e com o tempo, se acumulam nos leitos do catalisador, reduzindo a vida útil do catalisador e aumentando a perda de carga. A remoção desses sólidos pode ser realizada por sedimentação ou por filtração.

- **Combustão:**

Primeiramente, em indústrias produtoras de ácido sulfúrico a partir de enxofre, o enxofre é fundido a cerca de 140 °C e filtrado em filtro prensa com terra diatomácea como auxiliar de filtração. O presente trabalho foca no estudo do rejeito gerado nesta etapa de filtração. A produção começa com a obtenção do SO_2, o enxofre liquefeito passa por uma combustão em ar previamente seco, formando anidrido sulfuroso, segundo a seguinte reação:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 + \text{Calor}$$

O calor da combustão vaporiza o enxofre, que reage com o ar, aumentando a temperatura do meio. O gás que sai do forno de combustão é uma mistura contendo O_2, SO_2, N_2, uma pequena quantidade de SO_3 e cinzas, este gás deve ser tratado a fim de evitar contaminação do catalisador na próxima etapa. O gás é resfriado e levado ao conversor, para a oxidação do SO_2 em meio catalítico com pentóxido de vanádio de acordo com a seguinte reação:

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3 + \text{Calor}$$

- **Absorção:**

Por fim, a última etapa do processo é a absorção do SO_3 formado na etapa anterior. Para isso, o gás efluente do conversor é lavado com ácido sulfúrico, onde a água de diluição presente neste reage com o SO_3 formando o ácido sulfúrico, como mostrado na reação seguinte:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + \text{Calor}$$

2.4. MODELO ISOCONVERSIONAL

Alterações na temperatura afetam todos os tipos de materiais, causando alterações físicas e químicas em nível molecular. Conforme a temperatura aumenta, a energia de movimento molecular também aumenta, e quando se aproxima da energia das interações moleculares, as forças de coesão não conseguem mais manter as moléculas na fase condensada, causando assim a vaporização do líquido ou sublimação do sólido. O processo oposto também ocorre, quando a temperatura diminui, a energia de movimento das moléculas também reduz, assim as interações moleculares passam a determinar o estado físico do material, neste caso, ocorre a cristalização ou condensação.

Variações de temperatura também afetam a cinética da reação, existem diversos métodos que podem determinar a cinética de um processo, (MITOVSKI et al., 2015).

O início do uso de modelos isoconversionais ocorreu em 1925, com Kujirai e Akahira, onde eles aplicaram análises termogravimétricas isotérmicas, para estudar a decomposição de materiais isolantes (KUJIRAI e AKAHIRA, 1925). A Equação 2.1, descrita por eles, apresenta a perda de massa.

$$\log t = \frac{Q}{T} - F(w) \tag{2.1}$$

Onde:
w é a % de perda de massa inicial;
t é o tempo;
T é a temperatura;
Q é o que foi chamado de “constante do material”.

Atualmente, a equação cinética pode ser descrita como (VYAZOVKIN, 2015):

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha).A.exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{2.2}$$

Onde:
α é a fração reagida;
t é o tempo (min);
T é a temperatura absoluta (K);
A é o fator pré-exponencial (min^{-1});
E é a energia de ativação ($J.mol^{-1}$);
R é a constante universal dos gases ideais (8,316 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Integrando a Equação 2.2 em condições isotérmicas:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = Aexp\left(\frac{-E}{RT}\right)t \tag{2.3}$$

Onde:
g(α) é a forma integral do modelo.

Resolvendo a Equação 2.3 para *t* e aplicando logaritmo, temos:

$$\log t = \frac{E}{2.303RT} - log\left[\frac{g(\alpha)}{A}\right] \tag{2.4}$$

Ao utilizar o método proposto por Kujirai e Akahira podemos determinar a energia de ativação como uma função da função de perda de massa, *w*.

Comparando as Equações 2.1 e 2.4 fica claro que, a constante material é o termo *Q = E/2.303R* e a função de perda de massa e dada por *F(w)= log[g(α)/A].*

Porém, o trabalho de Kujirai e Akahira parece que não gerou muito impacto na época, sendo redescoberto em 1948, por Dakin (DAKIN, 1948), também ao estudar materiais isolantes. Assim, percebemos que em ambos os casos, a ideia de aplicar modelos que contornem os cálculos cinéticos, surgiu a partir de trabalhos que envolviam materiais com decomposição extremamente complexa e difícil de modelar.

Com o aumento da disponibilidade de aparelhos de análise térmica comerciais, houve um grande desenvolvimento de modelos computacionais para estudo de cinética não-isotérmica (VYAZOVKIN, 2015).

Os primeiros modelos isoconversionais para estudo de cinética não-isotérmica foram, o modelo diferencial apresentado por Friedman (FRIEDMAN, 1964), e os modelos integrais apresentados por Ozawa (1965) e por Flynn e Wall (1966).

Para demonstrar a equação do modelo de Friedman, basta manipularmos um pouco a Equação 2.2.

$$ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha} = ln[f(\alpha).A] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \tag{2.5}$$

Logo, para cada grau de conversão α, o valor da energia de ativação E_{α} é determinado pela inclinação da curva no gráfico de $ln(d\alpha/dt)_{\alpha}$ por $1/T_{\alpha}$. Uma grande vantagem da Equação 2.5 é que ela pode ser aplicada tanto em análises não isotérmicas com qualquer programa de temperatura, como também em análises isotérmicas.

Já o método integral é derivado da forma integral da Equação 2.2:

$$g(\alpha) = A\int_0^t exp\left(\frac{-E}{RT}\right)dt \tag{2.6}$$

Considerando uma taxa constante de aumento de temperatura:

$$T = T_0 + \beta t \tag{2.7}$$

Onde:
β é a taxa de aquecimento.

Assim a integração em relação ao tempo pode ser substituída por uma integração em relação à temperatura.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T} exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} I(E,T) \tag{2.8}$$

Onde:
T_0 é a temperatura inicial, quando $t=0$;
I é a chamada integral de temperatura ou integral de Arrhenius, que não possui solução analítica, sendo resolvida por métodos numéricos ou utilizando diferentes aproximações CRIADO et al., 2008; (SIMON, P. 2004)

Utilizando uma função de aproximação *S(T)*, que representa o valor estimado dentro dos limites de integração, de *0* até *T*:

$$S(T) \approx \int_{0}^{T} exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \tag{2.9}$$

Logo, a integral *I(E,T)* na Equação 2.8 deve ser igual a diferença dos valores das funções de aproximação para os limites de integração, *T* e T_0:

$$I(E,T) \approx S(T) - S(T_0) \tag{2.10}$$

Os modelos integrais tradicionais ignoram a função $S(T_0)$, ou seja, ignoram a integral de *0* até T_0, o que é equivalente a assumir que a taxa da reação entre *0* e T_0 é desprezível (VYAZOVKIN, 2015).

Os métodos integrais de Ozawa (OZAWA, 1964) e Flynn e Wall (FLYNN; WALL, 1966), substituem a integral de temperatura por uma função de aproximação de Doyle (DOYLE, 1962), sendo representados pela Equação 2.11.

$$\ln(\beta) = Const - 1.052\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \tag{2.11}$$

Onde:
E_α é determinada pela inclinação da reta de $ln(\beta)$ contra $1/T_\alpha$.

Repetindo o procedimento para diferentes graus de conversão expõe a dependência de *E* com *α.*

Os primeiros estudos com os modelos apresentados levantaram a questão da energia de ativação variável (FRIEDMAN, 1964). Observaram-se variação na energia de ativação para as decomposições de resina fenólica (OZAWA, 1965), do Nylon 6 e do CaC_2O_4 (FLYNN e WALL, 1966). Tal variação da energia de ativação ocorreu nas etapas individuais, ao usar dados simulados para reações paralelas independentes. Estes estudos concluíram que a análise da E_α pode ser usada para determinar os mecanismos de reação e estimar os valores de energia de ativação das etapas individuais. (VYAZOVKIN, 2015)

3. METODOLOGIA

3.1. DETERMINAÇÃO DA DERIVADA TERMOGRAVIMÉTRICA

Em sua tese, Paz (1996) realizou análises termogravimétricas isotérmicas dos quatro rejeitos estudados. As análises foram realizadas em um protótipo de forno termogravimétrico, construído por Dweck (DWECK, 1989), apresentado na Figura 2 anterior. Esse protótipo consiste em uma balança com precisão de 0,001 g acoplada a um forno de aquecimento elétrico e controle programável. Quando a temperatura do forno atinge o valor desejado, aproximadamente 1 grama de amostra de resíduo foi colocada, em cadinho de porcelana, dentro do forno. A seguir a degradação térmica com liberação de enxofre é realizada até se observar massa constante.

Os resultados dessas análises foram obtidos em gráficos de curvas TG. Porém para a realização dos cálculos necessários neste trabalho, foi preciso extrair os valores das curvas TG. Isso foi realizado através de um software que extrai os dados de um gráfico, marcando ponto a ponto sobre a linha da curva TG, sendo possível retornar os valores de massa e tempo da análise original. Em média foram marcados aproximadamente 80 pontos por curva.

Com os dados em mãos, algumas modificações eram necessárias. Primeiramente os dados de porcentagem de massa residuais obtidos que estão em base de massa total inicial da amostra, devem ser convertidos para porcentagem de massa residual em base de enxofre, para isso aplicou-se a Equação 3.1:

$$\%Mr_{S,i} = \frac{(\%Mr - I)}{100 - I} \times 100 \qquad (3.1)$$

Onde:
$\%Mr_{S,i}$ é a massa percentual residual de enxofre na base de massa inicial de enxofre;
$\%Mr$ é a massa percentual residual de amostra na base da massa inicial de amostra;
I é a massa percentual inicial de inertes.

Com os valores de massa percentual residual de enxofre em base de massa inicial de enxofre e o tempo das análises isotérmicas a 550, 600 e 650°C, calculou-se a derivada da curva TG pela razão entre a diferença de massa e a diferença de tempo, utilizando a Equação 3.2:

$$\text{Derivada no ponto n} = \Delta M_n = \frac{M_{n+1} - M_{n-1}}{t_{n+1} - t_{n-1}} \qquad (3.2)$$

Esse cálculo foi feito para todos os pontos, com exceção do primeiro e último pontos, obtidos das curvas TG dos quatro rejeitos estudados nas três temperaturas. Em alguns casos foi necessário suavizar a curva DTG, essa suavização foi feita, utilizando a Equação 3.3, substituindo o valor da derivada em um ponto pela média aritmética da derivada desse ponto com as derivadas dos dois pontos seguintes e anteriores.

$$\text{Derivada suavizada no ponto n:} \frac{\frac{\Delta M_{n-2}}{\Delta t} + \frac{\Delta M_{n-1}}{\Delta t} + \frac{\Delta M_n}{\Delta t} + \frac{\Delta M_{n+1}}{\Delta t} + \frac{\Delta M_{n+2}}{\Delta t}}{5} \qquad (3.3)$$

Com os dados das curvas TG, as suas derivadas e as curvas DTG foi possível determinar as energias de ativação e constantes cinéticas através de dois métodos, o primeiro é um método isoconversional e o segundo um método computacional.

3.2. MÉTODO 1

O método isoconversional aplicado na análise termogravimétrica isotérmica realizada em diferentes temperaturas, é baseado na seguinte equação diferencial, quando a cinética da reação é dada por uma função *f(α)*, que depende da fração de material reagido:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A.f(\alpha).\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{3.4}$$

Após obtidos os dados das análises térmicas, as curvas TG obtidas em condições isotérmicas podem ser plotadas em função do percentual de massa residual em base à massa inicial da amostra em função do tempo. Considerando a reação de degradação da amostra pura em enxofre, a fração volatilizada *α* está relacionada com o $\%M_r$, obtido diretamente da curva TG:

$$1 - \alpha = \frac{\%M_r}{100} \tag{3.5}$$

Multiplicando ambos os lados da Equação 3.5 por 100 temos:

$$100 - 100\alpha = \%M_r \tag{3.6}$$

Derivando a Equação 3.6 em função do tempo, temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\left(\frac{\frac{d\%M_r}{dt}}{100}\right) \tag{3.7}$$

Como dito anteriormente, a *%Mr* foi convertida para base de massa de enxofre inicial. Isso foi feito através da Equação 3.1 assim, temos:

$$\frac{d(\%Mr)}{dt} = \frac{(100-I)}{100}\frac{d(\%Mr_{S,i})}{dt} \tag{3.8}$$

E expressando a massa residual de enxofre em base de massa inicial de enxofre e substituindo a Equação 3.8 na Equação 3.4, temos:

$$\frac{d(\%Mr_{S,i})}{dt} = \frac{100}{(100-I)} \cdot A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{3.9}$$

Com isso, para cada valor de conversão e para cada temperatura, a equação de Arrhenius é expressa por:

$$\frac{d(\%Mr_{S,i})}{dt} = C \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{3.10}$$

Onde

$$C = \frac{100}{(100 - I)} \cdot A \cdot f(\alpha)$$

Note-se que C é constate para um mesmo grau de conversão a diferentes temperaturas. Aplicando o logaritmo natural em ambos os lado da Equação 3.10 e plotando $\left[\frac{d(\%Mr_{Si})}{dt}\right]$ versus 1/T, a energia de ativação, E, para cada grau de conversão é obtida pelo produto da inclinação da reta, b, com a constante universal dos gases, R:

$$E_\alpha = -b \cdot R \tag{3.11}$$

Onde *R* é a constante universal dos gases (8,316 J.mol^{-1}.K^{-1}), *b* é o coeficiente angular da reta; E_α é a energia de ativação(J.mol^{-1}) a um dado grau de conversão α.

Esses cálculos foram aplicados para todos os quatro rejeitos estudados, nas três temperaturas, 550, 600 e 650ºC e para nove graus de conversão, que foram, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90% da massa inicial convertida. A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático das etapas e manipulações necessárias para aplicação do Modelo Isoconversional do Método 1.

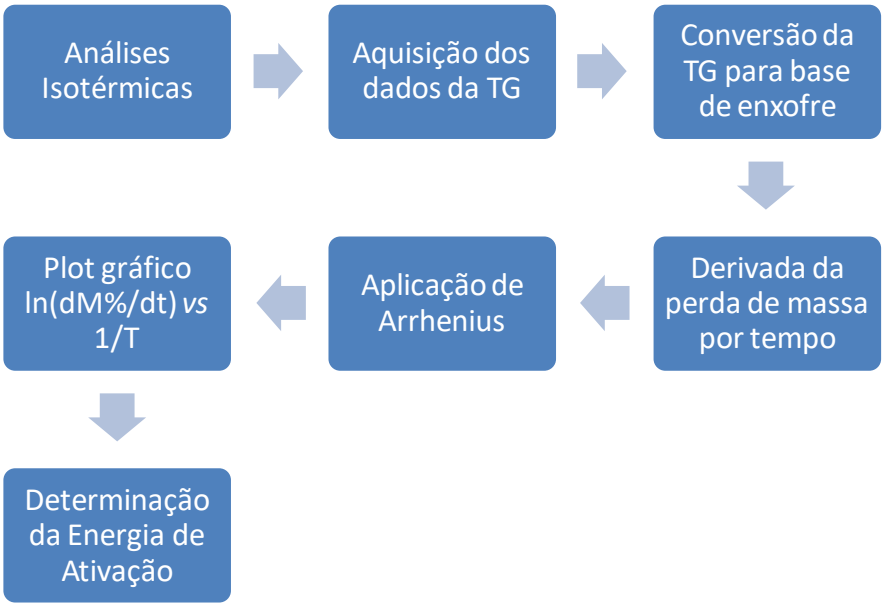

Figura 4: Fluxograma com as etapas de aplicação do Modelo Isoconversional.

3.3. MÉTODO 2

Como segundo método, optou-se por testar um algoritmo de Enxame de Partículas, que otimiza o problema iterativamente buscando a melhor solução possível dentro de limites previamente estabelecidos, para estimar as constantes cinéticas. O enxame de partículas foi aplicado no software matemático MATLAB. Na Figura 5 é mostrada a tela do software MATLAB, que permite o cálculo de integrais, manipulação de matrizes e construção de gráficos de forma rápida.

Neste segundo modelo foi definido uma massa inicial total P, igual a 1 grama, e a partir da equação de Arrhenius, mostrada na Equação 3.12, foram determinadas as constantes cinéticas e energias de ativação:

$$K = K_0 . \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{3.12}$$

```
DegradEnxofre.m*   DegradTermM1.m   otimDegradTermM1.m

%% Dados
P0 = 100; %g;
Wexp = load('BA550 teste.txt');
tspan = Wexp(:,1);
PMexp = Wexp(:,2);
NPE = size(Wexp);

%% Otimizador
NVE = 3; % Numero de Variaveis a estimar
SS = 300; % Numero de Particulas do Swarm


% Limites de Buscar dos ParÃ¢metros
%        P1      k1      k2
lb = [0.1 0.1];
ub = [100 100];

% Chute Inicial das Particulas do Swarm
%M = load('PECBPolM1_ParametrosOtimos.txt');

opto = optimoptions('particleswarm','Display','Iter','SwarmSize',SS,...
                    'MaxIterations',150,'UseParallel',false,...
                    'MaxStallIterations',50,...
                    'SocialAdjustmentWeight',1.5,'SelfAdjustmentWeight',1.5,...
                    'InertiaRange',[0.75,0.75]);
tic
[pk,Fobj] = particleswarm(@otimDegradTermM1,NVE,lb,ub,opto);
fprintf('\n')
toc

fprintf('\n\nFuncao Obj Final = %3.6e\n\n',Fobj)
fprintf('\n\nPar Estimado = %3.4e %3.4e\n\n',pk(1:2))

k1 = pk(2);
% k2 = pk(3);
Pinit = [pk(1)]; % CondiÃ§Ã£o Inicial
% IntegraÃ§Ã£o do Sistema
[~,Psim] = ode15s(@DegradTermM1,tspan,Pinit,[],k1);
P = Psim(:,1);

% Calculo do Peso
```

Figura 5: Tela do software MATLAB utilizado.

Aplicando logaritmo natural na Equação 3.12, temos:

$$lnK = lnK_0 - \frac{E}{R}.\frac{1}{T} \tag{3.13}$$

Onde:
T é a temperatura absoluta (K);
K é a constante cinética (min^{-1}), determinada pelo modelo computacional;
E é a energia de ativação ($KJ.mol^{-1}$);
R é a constante dos gases (8,316 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Seguindo o método gráfico usado no Modelo 1, construindo um gráfico de lnK versus 1/T é possível obter a energia de ativação pelo produto do coeficiente angular da reta com a constante dos gases.

O enxame de partículas foi aplicado utilizando as seguintes condições:

Número de partículas no enxame = 300
Número máximo de iterações =150
Limite inferior para todos os parâmetros = 0,1
Limite superior para P1 = 1
Limite superior para todas as constantes cinéticas = 100

No modelo estudado assumiu-se que a decomposição ocorre em duas reações de primeira ordem, e que dois compostos diferentes inicialmente presentes no rejeito se degradam simultaneamente, como mostrado a seguir.

$$P1 \rightarrow V \quad , k1$$
$$P2 \rightarrow V \quad , k2$$

E as equações cinéticas são:

$$dP1/dt = - k1 \,.\, P1 \qquad (3.14)$$
$$dP2/dt = - k2 \,.\, P2 \qquad (3.15)$$

Onde:
P1 e P2 são massas em grama, sendo que P = P1 + P2, V é um composto volátil;
k1 e k2 são as respectivas constantes cinéticas (min^{-1}).

Os parâmetros estimados neste modelo foram k1 e k2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. MÉTODO 1

Os percentuais de massa residual final após os testes de análise térmica, obtidos nas curvas de TG, para os quatro rejeitos (nomeados de BA, CC, SU e FO) e as três diferentes temperaturas, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Percentual de massa residual final dos rejeitos nas 3 temperaturas.

TEMPERATURA	550ºC	600ºC	650ºC
REJEITO	Massa Residual (%)	Massa Residual (%)	Massa Residual (%)
BA	27,40	27,97	26,79
CC	2,34	3,24	4,05
SU	47,54	46,62	46,23
FO	15,01	16,30	15,76

O rejeito CC se destaca entre os demais devido à sua massa residual, menos de 5%, muito abaixo dos outros rejeitos, possuindo assim a maior quantidade de material degradado. O rejeito SU foi o que apresentou maior percentual de massa residual, enquanto os rejeitos BA e FO apresentaram valores intermediários, não tendo assim, aparentemente, uma regra de formação definida, o que leva a crer que os efeitos que provocaram essas diferenças dependem da origem do rejeito.

A variação de massa residual final observada para cada temperatura, embora devida a diversos fatores, pode fornecer indiretamente um teor aparente de enxofre, admitindo que em função da significativa quantidade existente de enxofre em cada rejeito, e pelas temperaturas de operação adotadas, a perda de massa se deve em sua maior parte à volatilização do enxofre.

Os gráficos com as curvas TG, em base de massa inicial de amostra, junto com o percentual médio de inerte de cada rejeito, são mostrados nas Figuras 6, 8, 10 e 12, enquanto que as curvas TG e DTG, em base de massa inicial de enxofre, construídas para os quatro rejeitos estudados são mostradas nas Figuras 7, 9, 11 e 13.

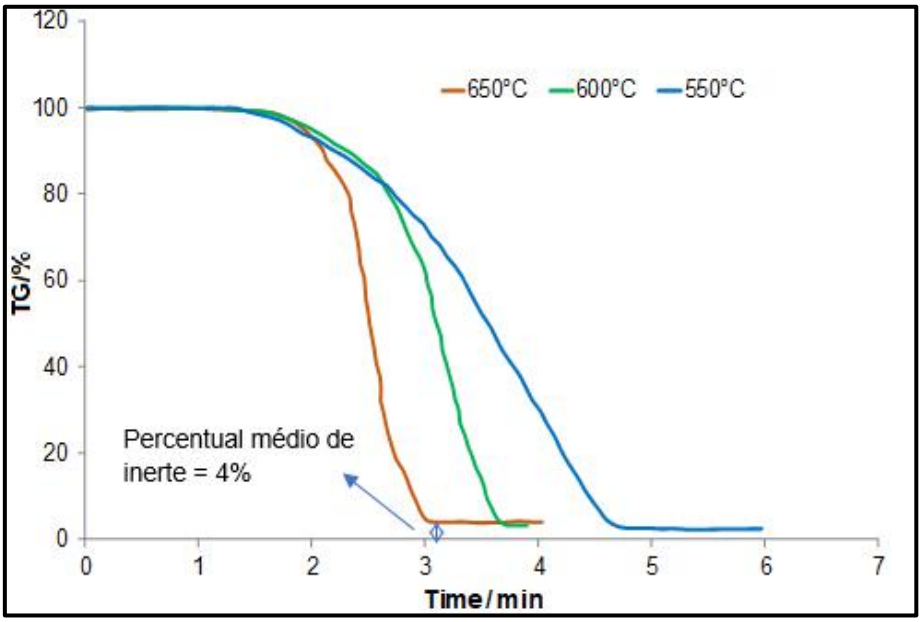

Figura 6: Curva TG do rejeito CC em base de massa inicial de amostra.

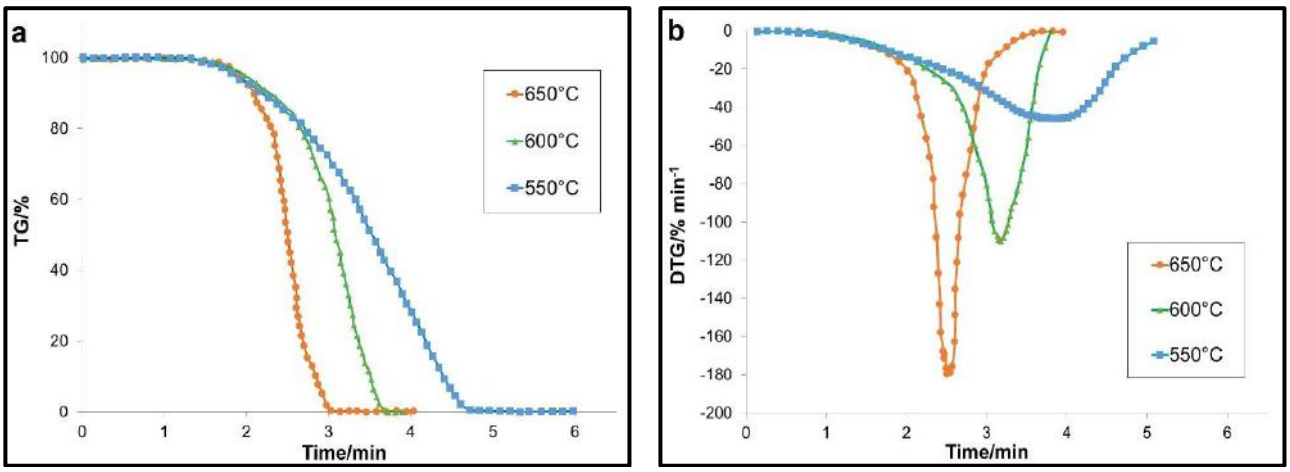

Figura 7: Curvas TG/DTG do rejeito CC em base inicial de enxofre: **(a)** Curva TG e **(b)** Curva DTG.

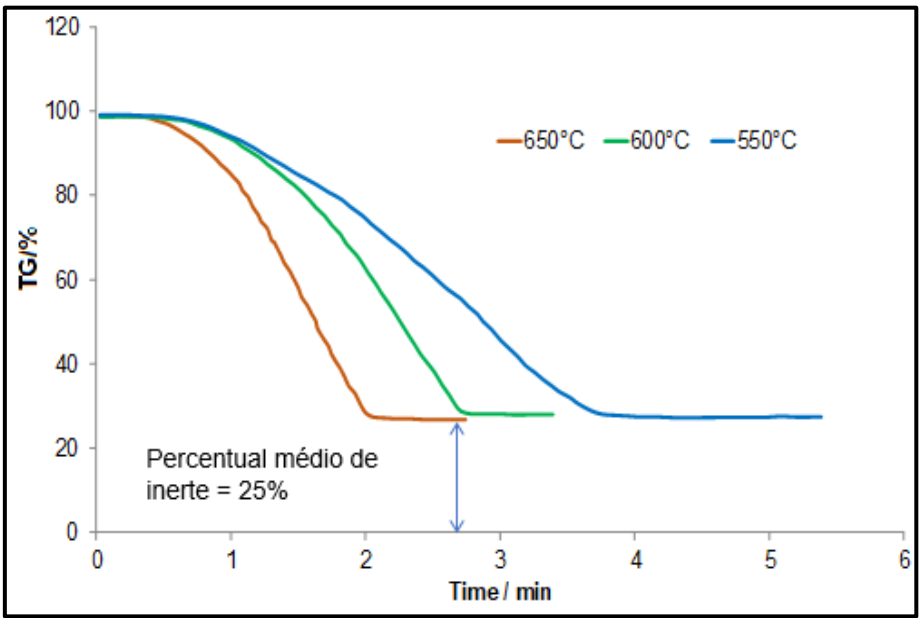

Figura 8: Curva TG do rejeito BA em base inicial de amostra.

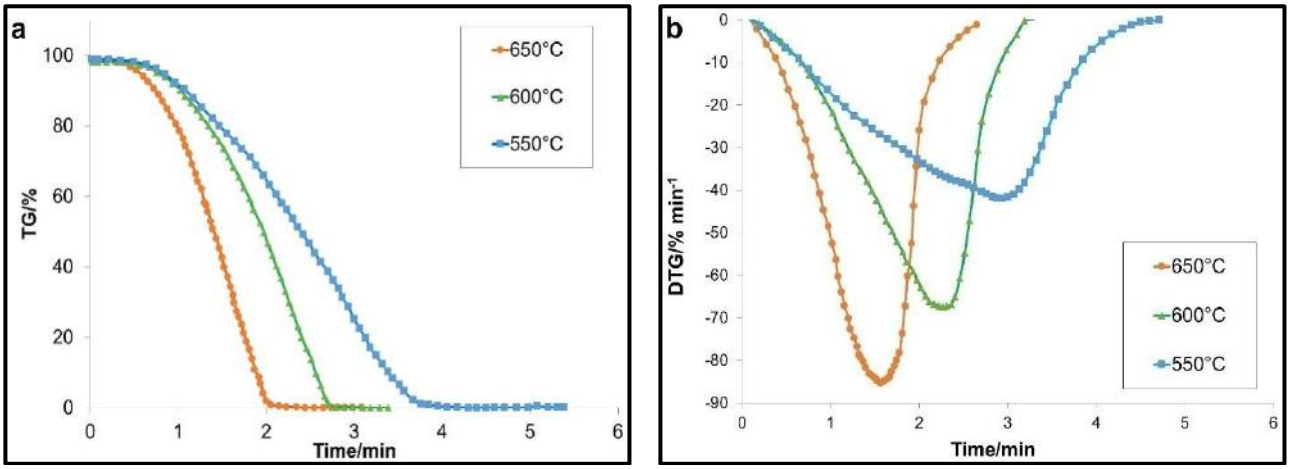

Figura 9: Curvas TG/DTG do rejeito BA em base inicial de enxofre: **(a)** Curva TG e **(b)** Curva DTG.

Para o rejeito CC, apresentado nas Figuras 6 e 7, que apresentou um teor de enxofre muito elevado, a taxa de perda de massa inicial foi praticamente a mesma no primeiro minuto de reação para todas as temperaturas. É possível também visualizar os efeitos

terminais diminuindo sensivelmente a taxa de volatilização e queima quando a maior parte do enxofre existente já reagiu com o oxigênio do meio em que foram realizadas as análises.

Nas Figuras 8 e 9, observa-se que o rejeito BA apresentou, no primeiro minuto de queima, taxas de perda de massa praticamente iguais para as três diferentes temperaturas testadas. Após esse período, notam-se certas oscilações, porém em torno de um valor quase constante (diferente para cada caso), exceção feita para a fase final.

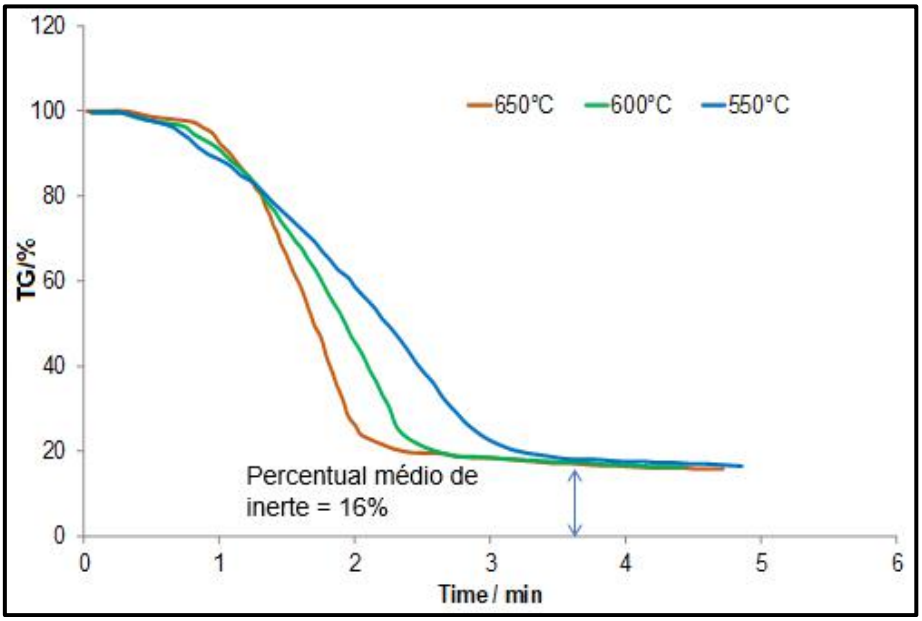

Figura 10: Curva TG do rejeito FO em base inicial de amostra.

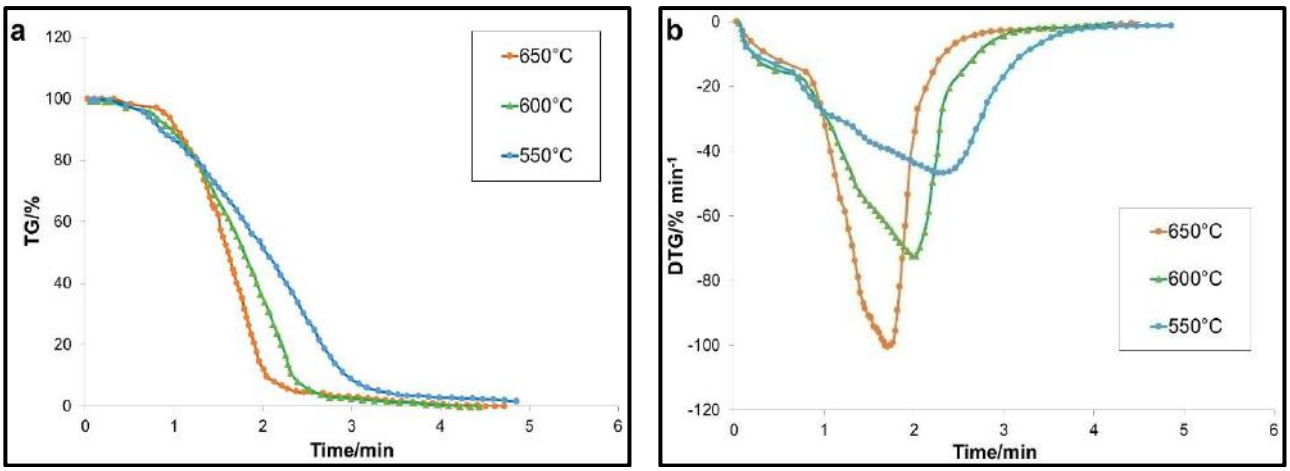

Figura 11: Curvas TG/DTG do rejeito FO em base inicial de enxofre: **(a)** Curva TG e **(b)** Curva DTG.

Para o rejeito FO, notam-se taxas de perda de massa iniciais iguais para as temperaturas maiores, ocorrendo um “atraso” inicial na degradação da amostra, o que provavelmente ocorreu por um maior efeito de resfriamento do sistema quando se abriu a porta da câmara de aquecimento para inserir o cadinho com a amostra. Enquanto a velocidade de queima a 650ºC é praticamente constante na maior parte da queima, no caso da menor temperatura, nota-se uma clara oscilação após transcorrida parte da volatilização e queima a 550ºC, aparentemente em torno de uma outra velocidade média constante.

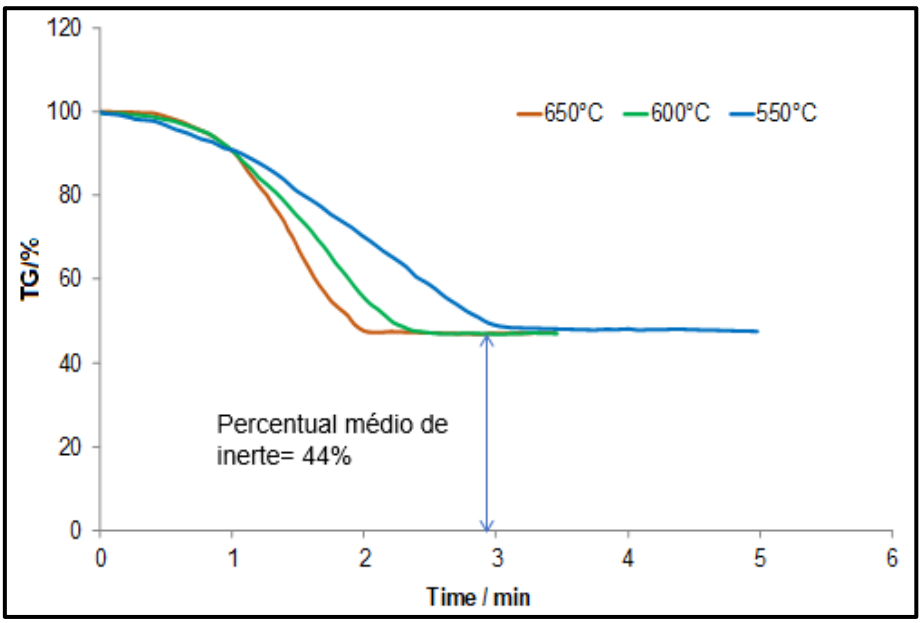

Figura 12: Curva TG do rejeito SU em base inicial de amostra.

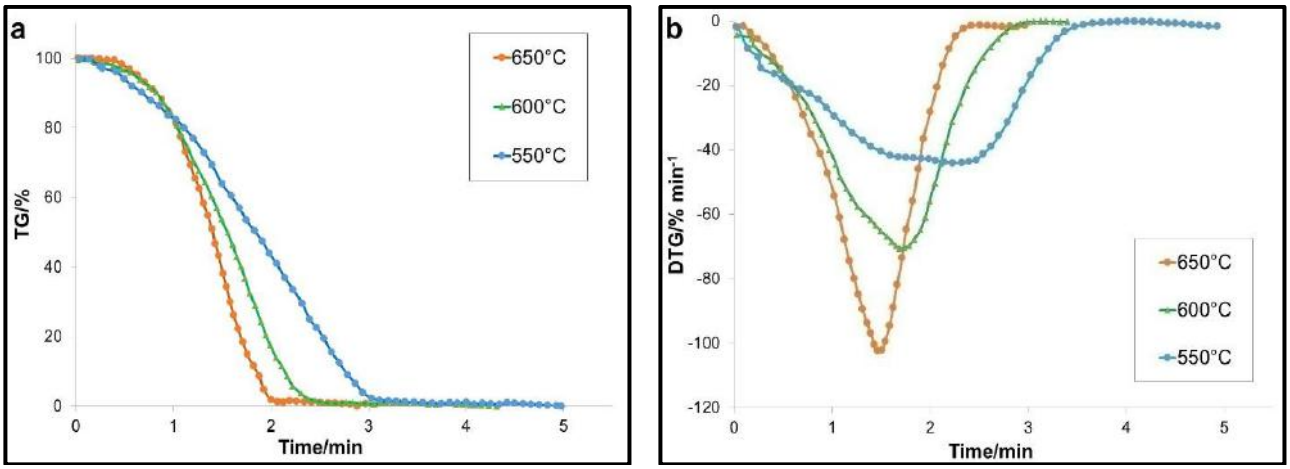

Figura 13: Curvas TG/DTG do rejeito SU em base inicial de enxofre: **(a)** Curva TG e **(b)** Curva DTG.

Para o caso do rejeito SU, observa-se, como na maioria dos outros casos, que a volatilização e queima a 550ºC faz-se aparentemente com duas fases de velocidade quase constantes, a partir de quase metade do enxofre ainda presente na massa reacional em função do tempo. Visto que também a velocidade de reação diminui para menores temperaturas, ocorre na realidade que para as análises a 550°C a curva termogravimétrica permite melhor visualização da variação da taxa, visto que a degradação da amostra se estende por mais tempo.

Como esperado, as curvas DTG de todos os rejeitos apresentaram picos mais acentuados nas temperaturas maiores, confirmando que a taxa de perda de massa é função do aumento da temperatura.

Um exemplo de um dos gráficos criados para calcular as energias de ativação é mostrado na Figura 14, os valores das energias de ativação dos diferentes rejeitos, para cada grau de conversão, juntamente com o coeficiente de correlação das suas respectivas curvas, estão apresentados na Tabela 4.

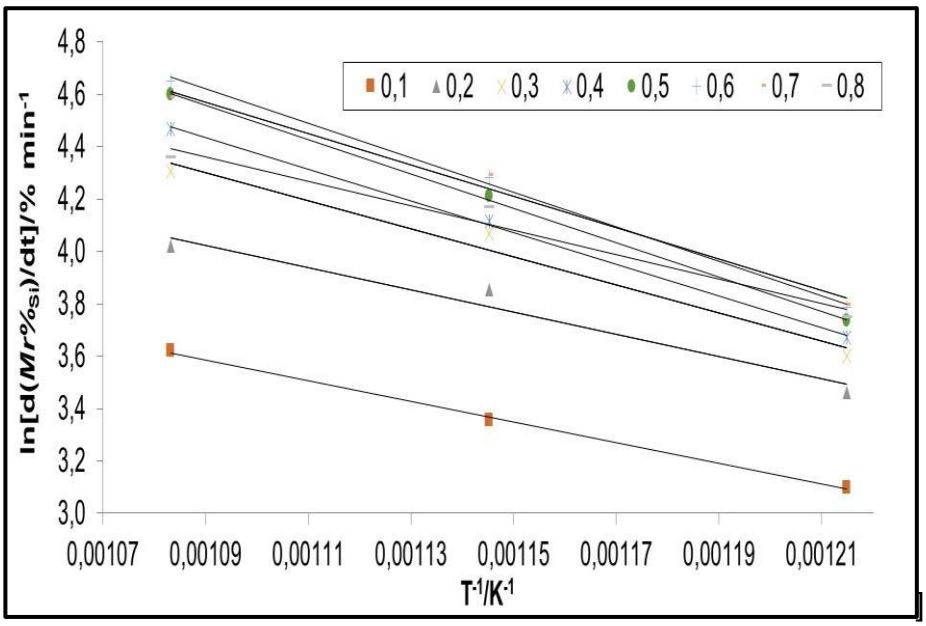

Figura 14: Exemplo de um dos gráficos de ln[d(Mr%)/dt] *versus* 1/T obtido pelo Método 1 para o rejeito SU em diferentes conversões.

Tabela 4: Energias de Ativação obtidas pelo Método 1 para todos os rejeitos estudados em diferentes graus de conversão.

Grau de Conversão (α)	BA		CC		SU		FO	
	E_a (KJ.mol^{-1})	R^2	E_a (KJ.mol^{-1})	R^2	E_a (KJ.mol^{-1})	R^2	E_a (KJ.mol^{-1})	R^2
0,1	24,90	0,94	32,49	0,96	32,85	0,99	23,17	0,92
0,2	41,72	0,99	67,43	0,96	35,49	0,96	42,17	0,99
0,3	51,46	0,99	85,66	0,99	44,70	0,97	46,99	0,99
0,4	47,13	0,99	93,01	0,99	50,47	0,99	50,12	0,99
0,5	51,05	0,99	82,41	0,97	54,51	0,99	44,91	0,99
0,6	49,54	0,96	89,52	0,99	54,82	0,99	47,32	0,99
0,7	40,71	0,97	77,68	0,98	50,02	0,99	47,36	0,99
0,8	40,38	0,94	40,91	0,81	38,66	0,97	36,89	0,99
Média	43,37		71,14		45,19		42,39	

Os coeficientes de correlação foram bem aceitáveis, com a grande maioria acima de 0,9, sendo 0,81 o valor de correlação mais baixo obtido. Foi verificado que o rejeito CC apresentou o maior valor individual de energia de ativação, igual a 93 kJ/mol em uma conversão de 40%. O menor valor foi encontrado para o rejeito FO, com 23,17 kJ/mol, em 10% de conversão. O rejeito CC também foi o que apresentou o maior valor médio de energia de ativação, confirmando a premissa de que o principal fenômeno é a perda de massa do enxofre, visto que o rejeito CC foi o que apresentou menor valor de massa residual.

Além disso, também se verificou que os valores de energia de todos os rejeitos se comportam como uma parábola, com os maiores valores de energia de ativação localizados entre 40% e 60% de conversão, como mostrado na Figura 15. Outro ponto observado foi a discrepância do rejeito CC em relação aos outros rejeitos, enquanto os rejeitos BA, FO e SU apresentaram perfis muito próximos, o CC ficou bem destoante, muito provavelmente devido a grande diferença na quantidade de enxofre entre o CC e os outros rejeitos, ou devido à presença de grandes quantidades de outros compostos no rejeito.

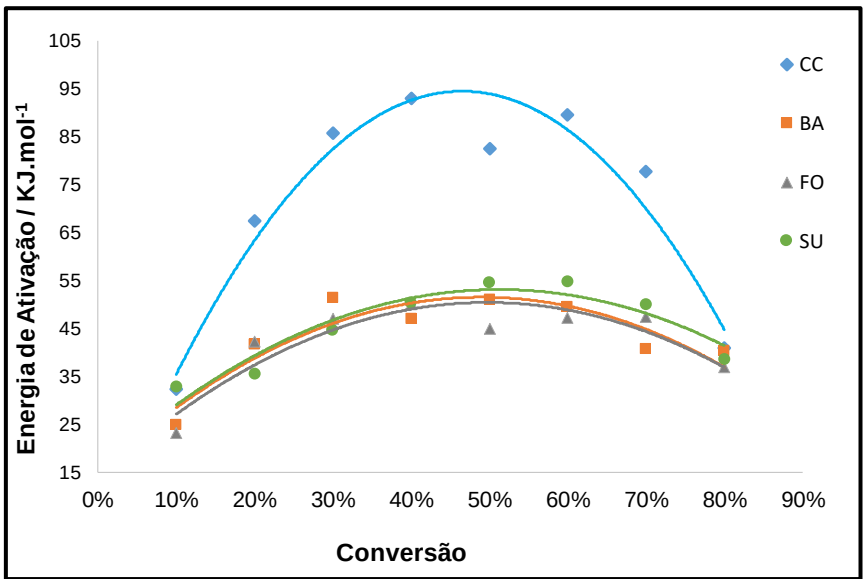

Figura 15: Gráfico das energias de ativação obtido pelo método 1 para os quatro rejeitos estudados em diferentes conversões.

Quando a energia de ativação muda com o grau de conversão é um indicativo que o mecanismo das transformações que ocorrem também varia com o grau de conversão, o que se nota mais significativamente com o rejeito CC.

4.2. MÉTODO 2

Nas Figuras 16 a 20 são mostrados os ajustes entre a perda de massa simulada pelo algoritmo do Enxame de Partículas e a perda de massa experimental para cada tipo de rejeito.

Como pode ser observado, o método 2 estudado não se encaixou bem, com as curvas ficando muito fora do esperado para todos os rejeitos e em todas as temperaturas, em especial o rejeito CC, que foi o pior entre eles.

Os valores de energia de ativação, mostrados na Tabela 5, não foram também satisfatórios e bem longe de serem representativos, divergindo muito dos resultados encontrados no Método 1, mostrando que este modelo não conseguiu descrever corretamente a degradação dos rejeitos.

A perda de massa se inicia em t=0, o que não reflete o comportamento observado experimentalmente, onde existe uma etapa inicial de massa constante, etapa esta que representa o tempo de aquecimento da amostra após ser inserida na câmara de aquecimento.

Essa diferença entre a curva experimental e a curva simulada fica mais evidente no rejeito CC, visto que este apresenta o maior período de massa inicial constante entre os rejeitos estudados.

Diferente do rejeito BA, que teve valores finais de massa próximos aos valores experimentais, no caso do rejeito CC, as massas finais foram muito maiores que as massas finais reais.

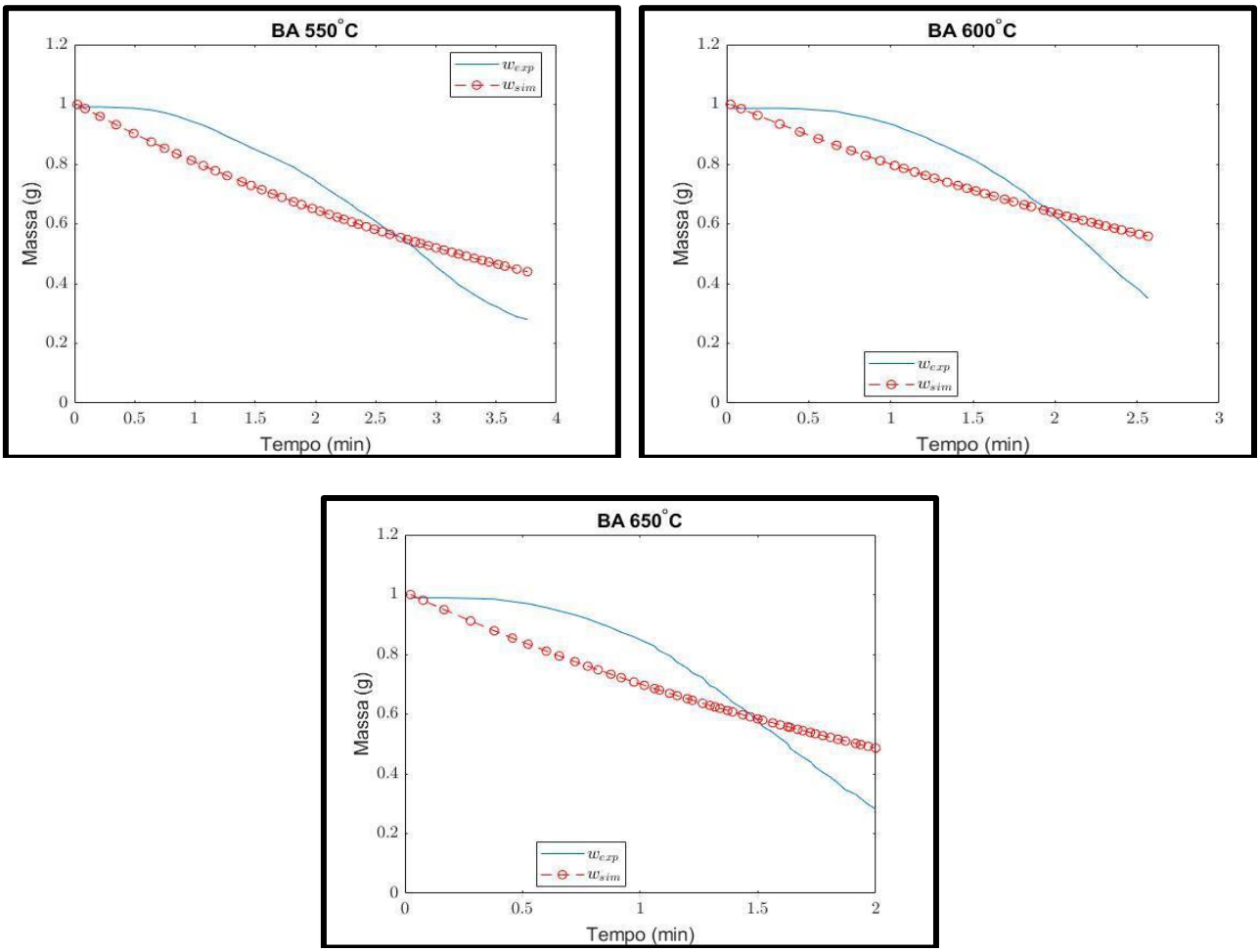

Figura 16: Curvas de perda de massa experimental e simulada pelo Método 2 para o rejeito BA.

No caso do rejeito FO, como pode ser visto na Figura 18, o modelo apresentou o mesmo comportamento visto anteriormente nos rejeitos BA e CC, onde o resultado simulado não apresenta qualquer representatividade do resultado encontrado nos experimentos. Já no caso do rejeito SU, que foi o rejeito com maior percentual de massa residual, o Método 2 novamente não conseguiu descrever o perfil do processo de degradação do rejeito como pode ser visto na Figura 19.

Podemos ver na Tabela 5 que os valores simulados das constantes cinéticas e energias de ativação estão distantes dos resultados experimentais, com as energias apresentando diferenças da ordem de 10^5 vezes menor o valor esperado.

Tabela 5: Constantes cinéticas e Energias de Ativação obtidas pelo Método 2.

REJEITO	Constante cinética (min^{-1})				Ea (KJ/mol)	R^2
		550ºC	600°C	650°C		
BA	K1	0,2395	0,2794	0,4019	-0,00215	0,94
	K2	1	0,6255	0,7317	0,00130	0,43
CC	K1	0,2273	0,2393	0,3067	-0,00124	0,87
	K2	8,9516	7,2165	7,086	0,00097	0,81
FO	K1	0,3384	0,3832	0,4161	-0,00086	0,98
	K2	0,4032	0,3105	0,4975	-0,00087	0,99
SU	K1	0,125	0,2749	0,2688	-0,00318	0,73
	K2	0,1927	0,1	0,1	0,00273	0,75

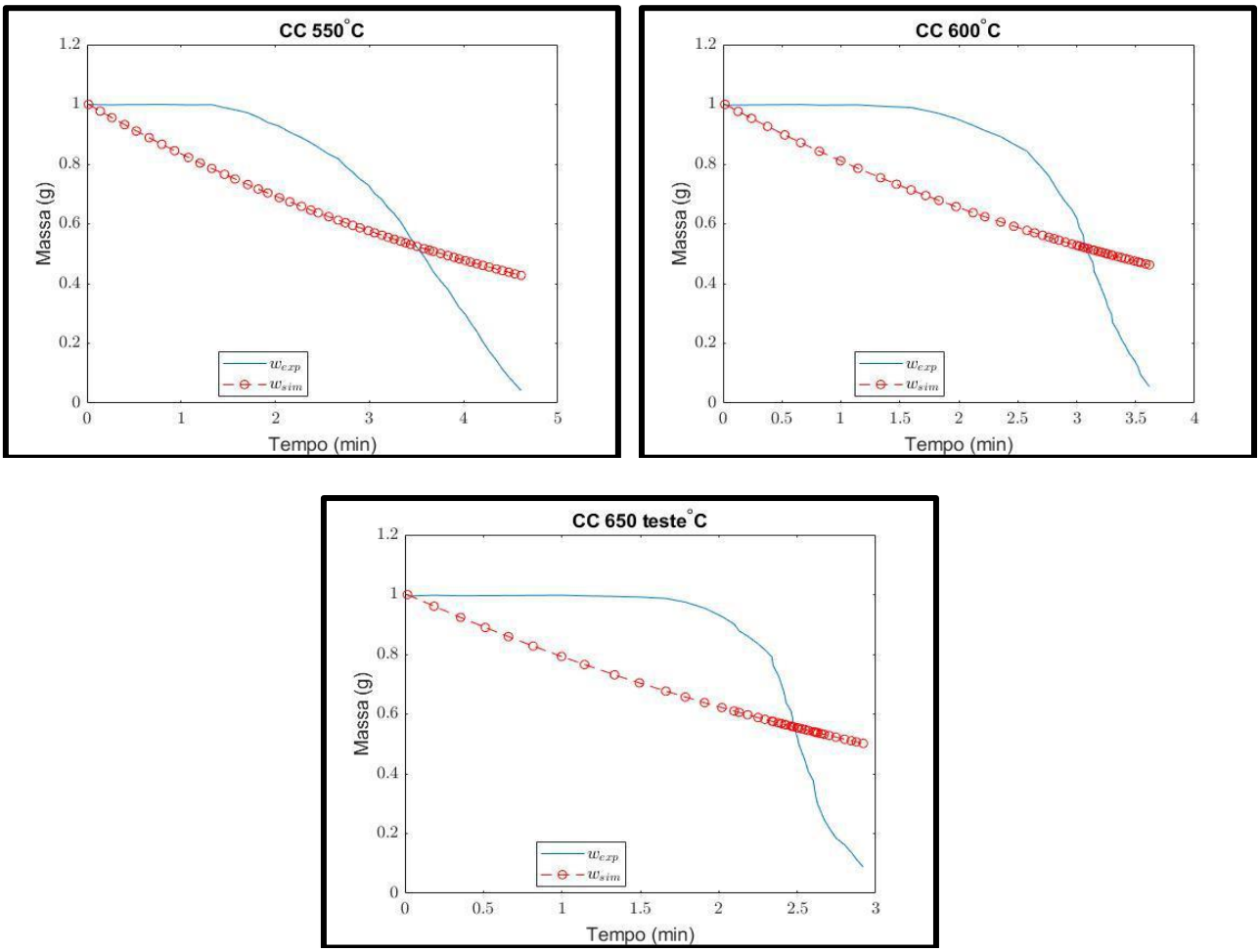

Figura 17: Curvas de perda de massa experimental e simulada pelo Método 2 para o rejeito CC.

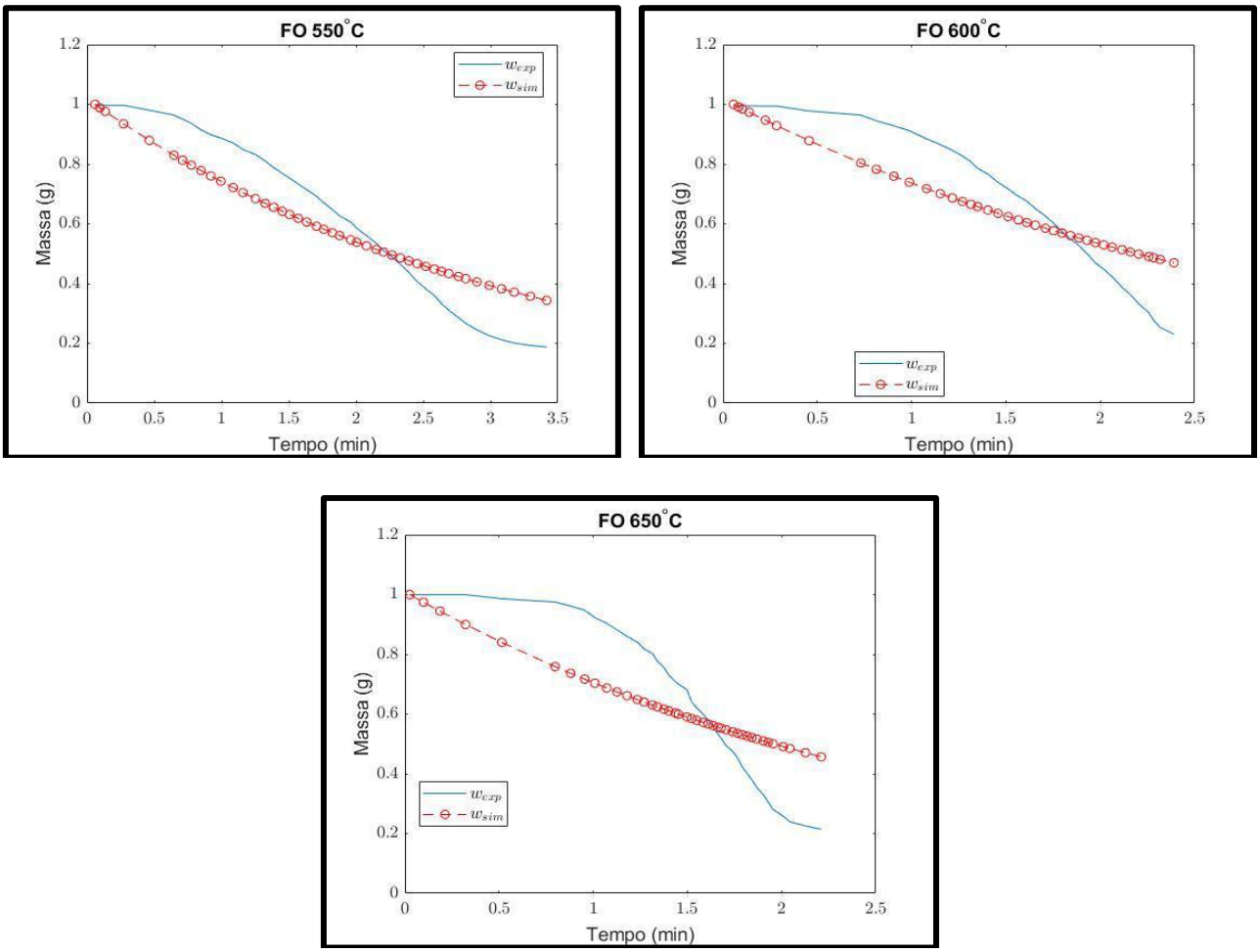

Figura 18: Curvas de perda de massa experimental e simulada pelo Método 2 para o rejeito FO.

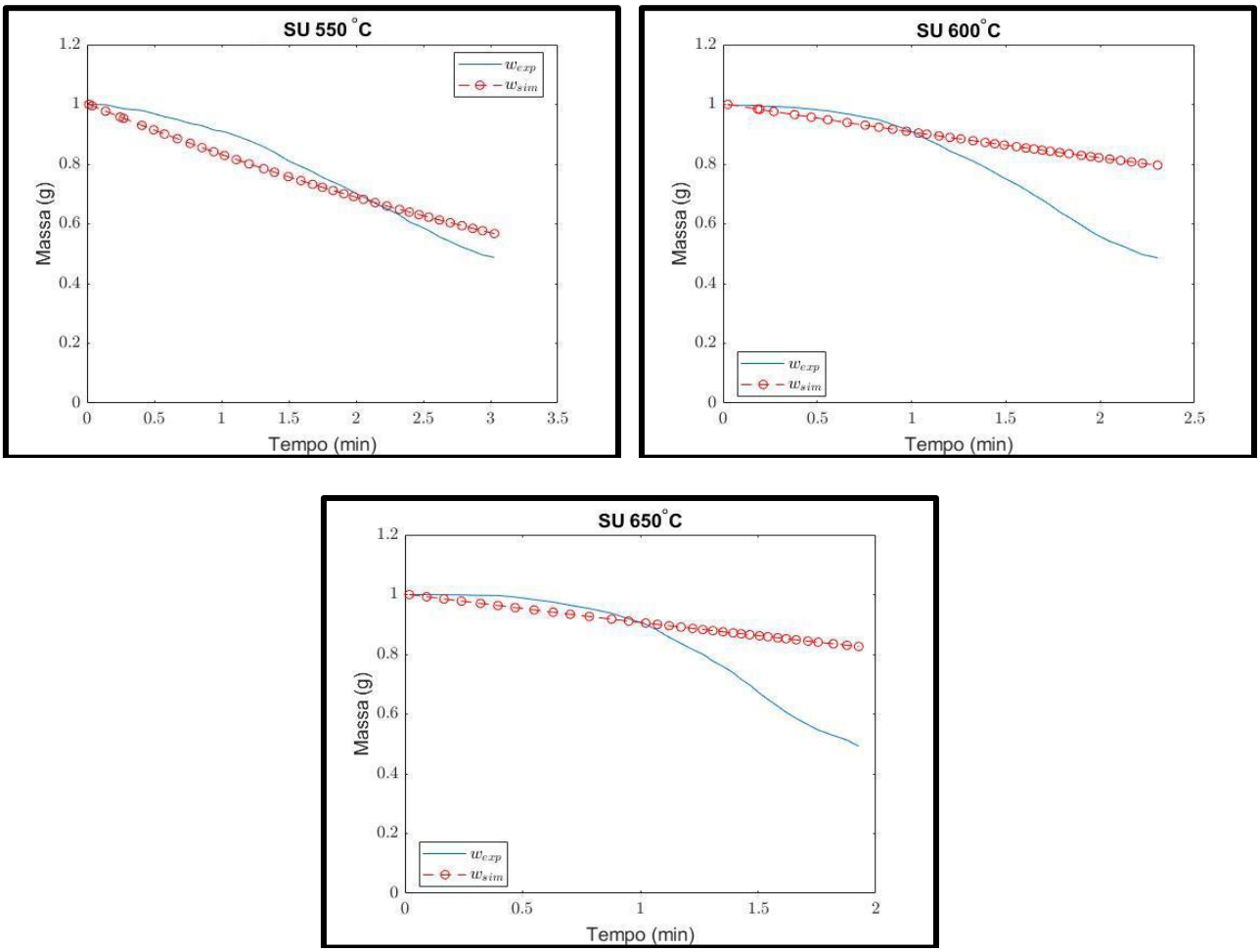

Figura 19: Curvas de perda de massa experimental e simulada pelo Método 2 para o rejeito SU.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, pôde-se concluir:

- Ao converter as curvas TG e DTG para base de massa inicial de enxofre na amostra, a análise termogravimétrica isotérmica permitiu a determinação, diretamente dos dados obtidos, dos valores de energia de ativação;

- Para o Método 1 estudado, o modelo isoconversional aplicado apresentou resultados satisfatórios de energia de ativação, com alta confiabilidade, confirmando o uso de recurso gráfico junto do método isoconversional;

- O comportamento de degradação é dependente tanto da origem do rejeito, quanto do percentual de enxofre contido nele, além também, da quantidade de material convertido, indicando que o mecanismo que descreve a degradação não é o mesmo do início ao fim, se alterando durante o processo;

  A variação dos valores de energia de ativação em função do grau de conversão, confirma que o mecanismo de degradação não é o mesmo ao longo da perda de massa, por outro lado, os valores menores de energia de ativação no início das degradações devem-se à maior concentração de enxofre enquanto que a diminuição da energia de ativação para maiores graus de conversão pode ser decorrente da energia dada pela combustão do enxofre volatilizado;

- Para o Método 1, os resíduos estudados apresentaram valores máximos de energia de ativação em valores intermediários de conversão, entre 40% e 60%, já os menores valores foram observados em 10% de conversão, e os maiores valores individuais foram observados nos rejeitos com maiores quantidades de enxofre, confirmando que o processo de degradação é regido principalmente pela degradação do enxofre;

- O Método 2 testado não conseguiu descrever o processo de degradação térmica dos rejeitos estudados, muito provavelmente devido à natureza rápida da degradação e, pelo que foi concluído do Método 1, pela variação no mecanismo ao longo do processo de degradação térmica.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar o modelo isoconversional estudado em outros tipos de resíduos para validar a metodologia.

- Modificar o modelo computacional aplicado para que consiga estimar os parâmetros cinéticos, de uma degradação rápida, com boa aceitação.

- Realizar um estudo de viabilidade econômica para o reaproveitamento do resíduo de enxofre estudado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHENIER, P. J.; Survey of industrial chemistry. New York: John Wiley&Sons. 1987.

CRIADO, J.M.; JIMENEZ, P.S..; MAQUEDA, L.A.P. Critical Study of the Isoconversional Methods of Kinetic Analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry – Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. vol.92. p. 199-203. 2008.

DAKIN, T.W.; Electrical insulation deterioration treated as chemical rate phenomenon. Transactions of the American Institute of Electrical Engineering. Volume: 67, Issue: 1, Jan. 1948.

DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E.T.G.; Princípios e aplicações de análise térmica. São Carlos: IQSC, 2012.

DU, L.; CHEN, X.; LI, W.; ZHU, Q.; A Study on Enhancement of Filtration Process with Filter Aids Diatomaceous Earth and Wood Pulp Cellulose. Chinese Journal of Chemical Engineering, ISSN: 1004-9541, Vol: 19, Issue: 5, Page 792-798. 2011.

DWECK, J.; SANTOS, P.S.; Algumas aplicações de protótipo de equipamento para análise termogravimétrica em materiais e processos cerâmicos. Anais Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, v. 37, n. 250, p. 80-4, 1991.

DWECK, J.; SANTOS, P. S.; Protótipo de Sistema para Análises Termogravimétricas. Cerâmica, v. 35, n.239, p. 169-175, 1989.

DWECK J.; Reciclagem de rejeitos sólidos industriais: Desenvolvimento de rotas em escala de laboratório, para a recuperação de compostos a partir de um rejeito da produção de ácido sulfúrico – tese de doutorado, USP, Escola Politécnica, 1990.

FLYNN J.H.; WALL, L.A.; A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. Vol. 4, Issue 5. p.323–328, 1966.

FONSECA, D.S..; Sumário Mineral. Brasília-DF: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Sumário Mineral , 2016

FRIEDMAN, H.L.; Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. vol 6, issue 1, p.183–195, 1964.

KIMBALL, S.M.; JEWELL, S.; U.S. Geological Survey, USGS: Mineral Commodity Summaries. 2016.

KUJIRAI T.; AKAHIRA T; Effect of temperature on the deterioration of fibrous insulating materials. Sci Papers Institute of Physical and Chemical Research. Tokyo, vol.2, p.223–252, 1925.

LIMA, T.M.; BRASÍLIA, C.A.R.N.; Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Sumário Mineral 2016. vol. 36. Brasília, 2016.

LUZ, A.B.; FREITAS, F.A.; Rochas & Minerais Industriais. 2.Ed. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008

MAGDZIARZ, A.; WILK, M. Thermal Characteristics of the Combustion Process of Biomass and Sewage Sludge. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. vol.114, p.519–529, 2013.

M.B. CONSULTORES.; Processo de fabricação de Ácido sulfúrico. H_2SO_4. 2010. ”http://www.h2so4.com.br/

MITOVSKI, A.; ŠTRBAC, N.; MANASIJEVIC, D.; SOKIĆ, M.; DAKOVIĆ, A.; ZIVKOVIC, D.; BALANOVIC, L.; Thermal Analysis and Kinetics of the Chalcopyrite-pyrite Concentrate Oxidation Process. Metallurgical. Vol.54, p. 311-314, 2015.

MOELLER, W.; WINKLER, K.; The Double Contact Process for Sulfuric Acid Prodution. Journal of the Air Pollution Control Association.18:5, p.324-325, 1968.

MOTHÉ, M.G.; CARVALHO C.H.M.; SÉRVULO, E.F.C.; MOTHÉ, C.G.; Kinetic Study of Heavy Crude Oils by Thermal Analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol.111, p.663-668, 2013.

NETTO, L.D.S.N.; ROCHA, L.F.M.; ROS, S.; BRANDÃO, A.L.T.; Estimação dos parâmetros cinéticos de degradação térmica do polietileno com complexo catalítico heterotrinuclear TI(IV)/NI(II)/TI(IV). 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15 CBPol). (2019).

OZAWA, T.; A new method of analyzing thermogravimetric data. Bulletin of Chemical Society of Japan. vol.38, p.1881–1886, 1965.

PAZ, E.I.L.; "Estudo em escala de laboratório de obtenção de anidrido sulfuroso a partir de rejeito sólido produzido na fabricação de ácido sulfúrico". XV p.109. EQ/UFRJ. Rio de Janeiro. 1996.

FONSECA, D.S..; Sumário Mineral. Brasília-DF: DNPM, 2016.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C.- Análise de dados experimentais, I: fundamentos de estatística e estimação de parâmetros. Rio de Janeiro; E-papers, 1 Edição, 2007.

SHREVE, R.N.; BRINK, J.A.; Indústrias de processos químicos. 4 ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1997.

SIMON, P.; Isoconversional Methods – Fundamentals, Meaning and Application. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. vol. 76, p. 123-132, 2004.

SOUZA, M.M.V.; Processos Inorgânicos, Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2 Edição, 2012.

VYAZOVKIN, S.; Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. Springer Internacional Publishing, Alabama, 1 Edição, 2015.