

AVALIAÇÃO DO PENEIRAMENTO DE AMOSTRAS DE CALCÁRIO PARA APLICAÇÃO EM LEITOS FLUIDIZADOS

Thereza Magnussen Fortes, thereza.fortes@unesp.br
Rubens Coutinho Toledo, rubens.c.toledo@unesp.br
Ivonete Ávila, ivonete.avila@unesp.br

Universidade Estadual Paulista, Campus Guaratinguetá – Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 - Portal das Colinas - Guaratinguetá/SP CEP: 12.516-410,

Resumo. *Calcium Looping é uma das tecnologias de captura e sequestro de carbono, conhecida pela sua sigla em inglês CCS (carbon capture and sequestration), que tem o propósito do controle de emissões de gases que causam o efeito estufa. Na aplicação em leitos fluidizados, o diâmetro das partículas é fundamental para o controle e previsão dos processos, sendo necessária devida criteriosidade na preparação das amostras. Entretanto, a técnica de peneiramento é conhecida pela dificuldade de repetibilidade de ensaios devido à criteriosa necessidade na preparação das amostras e execução do ensaio. As amostras de calcário dolomítico foram quarteadas em porções de 50 g, das quais foram investigados os efeitos do tempo de secagem, frequência de peneiramento e tempo de peneiramento na eficiência global do processo. Além disso, foi investigado o impacto de tempos maiores de peneiramento em cinco diâmetros de partícula. Resultados indicam a frequência do processo como fator significativo, sendo maiores frequências relacionadas com melhor peneiramento.*

Palavras chave: *Calcium looping. CCS. Calcário dolomítico. Leito fluidizado. Peneiramento.*

Abstract. *Calcium Looping is one of the carbon capture and sequestration (CCS) technologies to control greenhouse gas emissions. In the application of fluidized beds, the diameter of the particles is fundamental for the control and prediction of the processes, being necessary due diligence in the preparation of the samples. However, the sieving technique is known for the difficulty of test repeatability due to the judicious need in sample preparation and test execution. The dolomitic limestone samples were quartered into 50 g portions, from which the effects of drying time, sieving frequency, and sieving time on the overall efficiency of the process were investigated. In addition, the impact of longer sieving times on five particle diameters was investigated. Results indicate process frequency as a significant factor, with higher frequencies related to better sieving.*

Keywords: *Calcium looping. CCS. Dolomitic limestone. Fluidized bed. Sieving*

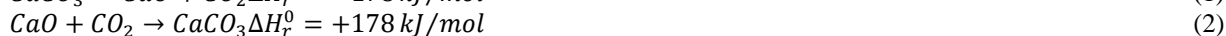
1. INTRODUÇÃO

A liberação de dióxido de carbono (CO₂), advinda da queima de combustíveis fósseis têm grande papel nas alterações dos estoques naturais de carbono, o que leva a efeitos fundamentais nas mudanças climáticas (Oka, 2003). Com a necessidade de aplacar as emissões de CO₂, é imprescindível o desenvolvimento das tecnologias envolvendo a captura do mesmo, sendo que na área técnica o processo de *Calcium Looping* (CaL) do inglês é considerado um dos mais promissores (Fuchs *et al.*, 2019). Estudos recentes mostram a comum utilização de leitos fluidizados (LF) devido ao elevado desempenho no processo de captura de carbono (Oka, 2003). Para a melhor aplicação e eficácia do processo, a amostragem de maneira correta tem grande impacto quanto aos resultados obtidos para evitar análises incorretas (Neto, 2010). Nosso propósito é avaliar um caminho mais eficaz da preparação do calcário dolomítico para melhor utilizar a tecnologia de *Calcium Looping* em leito fluidizado, descrevendo desde o processo de separação, secagem e peneiramento, este artigo tem como objetivo avaliar o tempo de secagem, a intensidade de peneiramento e o tempo na eficiência do processo. O trabalho propõe a utilização de um planejamento experimental do tipo fatorial 2³, para a verificação da significância dos parâmetros anteriores na repetibilidade e eficiência do processo de peneiramento. Posteriormente, é investigado o efeito de longos tempos de peneiramento na amostra de calcário utilizada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme Ortiz et al. (2016), o processo de CaL está no centro de uma tecnologia de segunda geração de potencial baixo custo para captura de dióxido de carbono. Este processo é baseado na reação reversível de carbonatação de óxido

de cálcio. A reação de calcinação é endotérmica e a carbonatação libera calor e produz CaCO_3 , fechando assim o ciclo, como mostrado nas equações (1) e (2) (Yuan, Li e Zhao, 2018).



Para aplicações de pós-combustão, um gás de combustão contendo CO_2 é posto em contato com partículas de CaO para formar CaCO_3 no reator de carbonatação (carbonatador) até um certo nível de conversão. As partículas de CaO no reator de calcinação (calcinador) estão continuamente entrando no carbonator na corrente de sólidos. Um fluxo de contínuo de calcário é introduzido no calcinador (ou em qualquer outro ponto no sistema) e isso é equilibrado em estado estacionário por um fluxo idêntico de CaO (misturado com cinzas e outros sólidos, se presente) deixando o sistema. A reação de carbonatação resultante ocorre a temperaturas de cerca de 650°C . Acima de 900°C a carbonatação ocorre no calcinador, como resultado do qual o CaO é regenerado e uma corrente de CO_2 concentrada é obtida (Hornberger et al., 2021).

Recentemente, diversas investigações têm aplicado reatores de leito fluidizados para a captura de CO_2 utilizando a tecnologia de CaL . Com o desenvolvimento da energia contemporânea entre todas as pesquisas feitas somente a de combustão em leito fluidizado (CLF) tornou-se comercialmente disponível, sendo capaz de combinar na parte técnica e econômica com as tecnologias convencionais de energia e oferecer muitos recursos superiores, especialmente em termos de emissões e flexibilidade de combustível (de Oka, 2003).

O escoamento gás-sólido em leitos fluidizados circulantes são de natureza instável e caracterizada por grande complexidade hidrodinâmica, influenciando profundamente os processos de transporte de massa e energia nos reatores. A distribuição espacial de sólidos é altamente não uniforme, e há grandes velocidades de deslizamento entre gás e partículas. Diferentes fluxos de gás e partículas geram diferentes gradientes de pressão e retenção de sólido na coluna. Há grande recirculação de particulado, notadamente em estruturas coerentes e em escoamento descendente nas paredes da coluna. Os padrões de estruturas coerentes mudam consideravelmente com a escala do processo, alterando completamente as condições de transporte, e conseqüentemente a performance dos reatores (Milioli, 2006). De modo que é imprescindível a discriminação da partícula de maneira correta para verificar a eficácia com relação as condições de transporte e do processo em geral.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Caracterização do material

Neste estudo o calcário dolomítico proveniente da região Piracicaba - SP, obtido pela moagem de rochas calcárias sedimentares que tem em sua composição cerca de 25% CaO e 17% MgO , possui uma granulometria de 100% na peneira 10 ABNT, 93% na peneira 20 ABNT e 68% na peneira 50 ABNT. A massa específica da partícula conforme Oates (2008) é uma função da porosidade, da massa específica do cristal e da quantidade de água nos poros. Valores típicos são de 2,7 a 2,9 g/cm^3 para dolomita.

As amostras foram separadas, pesadas (balança SHIMADZU - BL3200H) e secadas individualmente conforme a norma ABNT - NBR 6457 para "Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização" na qual descreve a necessidade de secagem prévia de amostras de solo a serem peneiradas. A secagem foi realizada em uma estufa microprocessada da marca QuimisTM modelo 03117M-33 na qual foi aplicado os tempos de 2 e 24 h com uma temperatura de 100°C para eliminar a umidade que possa ser contida nas amostras.

Ao final desta etapa, as amostras foram deixadas em dessecador por um período de 30 min para que pudessem retornar a temperatura ambiente. Finalmente, as amostras foram pesadas e a umidade de cada amostra registrada.

3.2. Quarteamento

O erro ocasionado pela segregação do material pode ser diminuído por meio de um processo de homogeneização seguido de uma operação de quarteamento que envolve a preparação de uma amostra primária. O quarteamento é a operação de redução do tamanho da amostra até a obtenção da amostra final com massa maior ou igual à massa mínima desejada (Luz et al., 2010).

O procedimento de quarteamento seguiu conforme descrito na norma ABNT NBR 10007 para amostragem de resíduos sólidos que indica que no processo de divisão em quatro partes iguais de uma amostra pré-homogeneizada, sendo tomadas duas partes opostas entre si para constituir uma nova amostra e descartadas as partes restantes. As partes não descartadas são misturadas totalmente e o processo de quarteamento é repetido até que se obtenha a quantidade desejada.

Para dimensionar a massa mínima deve-se levar em conta a quantidade necessária para o peneiramento, que de acordo com Allen (1981) para a escolha do tamanho da amostra deve-se levar em consideração o tamanho da massa específica da partícula demonstrado com a Tabela.1

Tabela 1. Quantidade de amostra requerida para peneiramento baseado na densidade da partícula. (Allen,1981)

Massa específica [g cm ⁻³]	1,5	1,5-3,0	+3
Massa da amostra [g]	25	50	100

3.3. Peneiramento

O peneiramento foi feito em um agitador de peneiras Bertel™ que pode conter até 6 peneiras mais o fundo. Devido à dificuldade de fluidização das partículas finas, os diâmetros para ensaios foram previamente determinados como maiores que 355 µm, obtendo-se granulometrias médias estreitas entre duas peneiras consecutivas da série ASTM. Foram selecionadas as granulometrias médias de 390 (355 µm < Φ < 425 µm), 462,5 (425 µm < Φ < 500 µm), 550 (500 µm < Φ < 600 µm), 655 (600 µm < Φ < 710 µm), 780 (710 µm < Φ < 850 µm).

O agitador permite o controle do tempo de peneiramento e a intensidade. Foram aplicados tempos de peneiramento de 3 e 15 min e intensidades de 20% e 80%. Para reduzir os erros e incertezas no experimento as peneiras tiveram a orientação das tramas mantidas para todos os ensaios e somente um operador realizou o procedimento.

3.3.1 Efeito de tempos longos de peneiramento

No planejamento, foi considerado como peneiramento eficiente aquele que possuir maior massa no fundo. De forma que um peneiramento menos eficiente implicaria em diâmetros menores de amostras retidos em peneiras superiores por peneiramento incompleto. O efeito do tempo e o atrito das partículas - como reportado por Gupta et. al.,1974 - na efetividade do processo de peneiramento foi avaliado.

Devido ao processo de peneiramento e o atrito inerente, a deformação das partículas para tempos maiores de peneiramento causa a mudanças no diâmetro e forma. Assim, partículas que possuíam quinas e cantos vivos passam a possuir pontas arredondadas. Como reportado por Riley (1969), a geometria da partícula possui grande influência no processo. Na Figura 1 é analisado que o tempo necessário para cada geometria ser peneirada em um mesmo setup de peneiramento, sendo possível concluir que a geometria é fator crucial no processo.

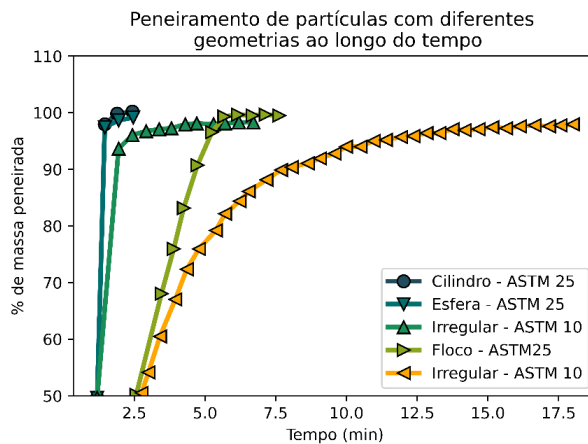


Figura 1. Efeito de diferentes geometrias de partículas no processo de peneiramento (Adaptado de Riley, 1969).

Assim, para a amostra de calcário analisada foi verificado a influência do atrito na distribuição acumulativa das peneiras. O calcário na condição de baixo tempo de secagem foi submetida a intensidade de 80% durante os tempos de 15, 30, 45 e 60 min.

3.4. Planejamento experimental

O método escolhido para a análise de dados foi o fatorial completo. O número de ensaios necessários para se fazer um planejamento fatorial 2k, sendo k o número de fatores investigados, refere-se à oito combinações de amostras. Usando a codificação ortogonal “-” e “+” para representar os níveis baixos e altos dos fatores conforme aplicado por Douglas (2009). Na Tabela 2 mostram-se os fatores com os parâmetros aplicados em seus respectivos níveis.

Nos três fatores investigados sendo estes: tempo de secagem, intensidade de vibração durante o peneiramento e tempo

de peneiramento. Os testes foram aplicados em triplicata de amostras para uma melhor conformidade de dados. Na Tabela 3 apresenta-se a matriz do experimento conforme indicado por Neto (2010) com relação a validação dos experimentos e o resultado da aplicação dos efeitos de primeira ordem (A, B e C), de segunda ordem (AB, AC e BC) e de terceira ordem (ABC).

Tabela 2. Fatores aplicados no calcário dolomítico com os respectivos valores de níveis aplicados nas amostras

Fatores		Níveis	
Real	Codificado	-	+
Tempo de secagem (h)	A	2	24
Intensidade de vibração (%)	B	20	80
Tempo de peneiramento (min)	C	3	15

Tabela 3. Resultados de um planejamento fatorial 2³ completo, realizado para estudar a ação das variáveis no processo de peneiramento, conforme os efeitos

Amostras	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Efeitos
1	-	-	-	+	+	+	-	-1
2	+	-	-	-	-	+	+	A
3	-	+	-	-	+	-	+	B
4	+	+	-	+	-	-	-	AB
5	-	-	+	+	-	-	+	C
6	+	-	+	-	+	-	-	AC
7	-	+	+	-	-	+	-	BC
8	+	+	+	+	+	+	+	ABC

Os efeitos dos fatores são calculados com as somas dos parâmetros positivos menos os parâmetros negativos dividido por quatro que é o número da quantidade de níveis “+” e “-” em cada efeito.

Para se verificar a relevância dos efeitos obtidos foi aplicado um teste de significância (T) que é a comparação entre o T gerado e o t de *student*, onde o T gerado é resultado dos efeitos divididos pelo erro experimental e o t de *student* é o nível tabelado de significância de 95% que é 2,31, que é considerado o T crítico. Qualquer valor abaixo deste número é considerado como não significativo e qualquer valor acima será significativo.

O erro experimental é medido pela variância (s²), calculada conforme Equação 3.

$$s^2 = \frac{\sum(Xi-\mu)^2}{n-1} \tag{3}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O valor médio da umidade das amostras é de 1,05% ± 0,48% em peso para ambas as amostras de 24 e 2 h de tempo de secagem. Não foi possível verificar diferença entre a umidade medida para ambos os tempos de secagem.

Na Tabela 4 apresenta-se a matriz experimental junto com os resultados das réplicas de cada um dos ensaios realizados. É possível observar que as amostras que tem a média acima de 60% de massa no fundo demonstrou uma característica em comum que no caso é a intensidade de peneiramento igual a 80%. Em acordo com está observação anterior, a variância para as intensidades de peneiramento de 20% mostrou valores muito superiores em 75% dos casos. Sendo este um indicativo de baixa uniformidade que pode ser explicado pelo peneiramento incompleto.

Tabela 4. Porcentagem de massa do fundo

Amostra	Tempo de secagem (h)	Intensidade de peneiramento (%)	Tempo de Peneiramento (min)	% de massa do fundo			Média (%)	(s ²)
				1	2	3		
1	2	20	3	55,2	60,6	58,7	58,2	7,5
2	24	20	3	58,1	54,5	51,4	54,7	11,1
3	2	80	3	61,7	61	61,8	61,5	0,2

4	24	80	3	60,2	60,1	61,2	60,5	0,3
5	2	20	15	55,8	58,1	59,7	57,9	3,7
6	24	20	15	56,1	56,3	55,7	56	0,1
7	2	80	15	62,3	61,6	61,9	62	0,1
8	24	80	15	61,8	61,2	61,9	61,6	0,1

Na Tabela 5 apresentam-se os resultados dos efeitos dos fatores do processo e suas combinações (A, B, C, AB, AC, BC, ABC) calculados em relação a eficiência do peneiramento. De forma geral a combinação dos fatores apresentou pouca significância se comparado com os fatores individuais. A Tabela 6 mostra o teste de significância dos fatores e suas combinações em relação ao T crítico. Neste caso, somente o fator T-B mostrou significativa no planejamento executado. Esse resultado indica que é possível que os demais fatores sejam pouco efetivos para a homogeneidade do processo.

Tabela 5. Efeitos de primeira, segunda e terceira ordem

Efeito de Primeira Ordem – A	Efeito de Primeira Ordem - B	Efeito de Primeira Ordem – C
-1,68	4,72	0,65
Efeito de Segunda Ordem - A, B	Efeito de Segunda Ordem – A, C	Efeito de Segunda Ordem - B, C
1,00	0,59	0,12
Efeito de Terceira Ordem - A, B, C		
-0,26		

Tabela 6. Teste de significância *t* de *student*

Teste de significância		
T-A	0,99	Não Significante
T-B	2,77	Significante
T-C	0,38	Não Significante
T-A, B	0,59	Não Significante
T-A, C	0,35	Não Significante
T-B, C	0,07	Não Significante
T-A, B, C	0,15	Não Significante

A Figura 2 mostra a porcentagem de massa acumulada por granulometria média para quatro diferentes tempos de peneiramento (15, 30, 45 e 60 min). É possível observar um comportamento linear para as peneiras mais finas (entre 355 μm - 600 μm) indicando uma distribuição mais homogênea para essa faixa granulométrica o que não é observado nas granulometrias seguintes. É possível observar o efeito da fragmentação das partículas conforme o estreitamento do diâmetro das partículas. O aumento gradual indica que a fragmentação pode sim ocorrer, entretanto mesmo para a maior diferença avaliada (45 min, quadrado e triângulo inverso) foi notado baixa influência para o material estudado.

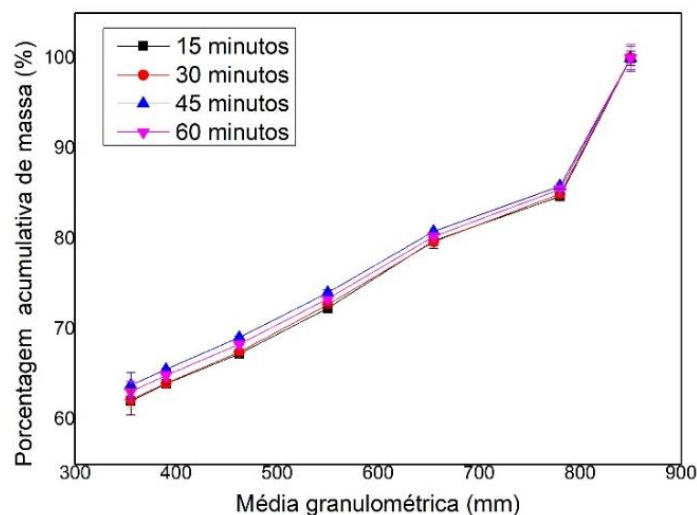


Figura 2. Porcentagem acumulativa de massa (%) por média granulométrica (mm). (Grupo LC3)

5. CONCLUSÃO

Foi avaliado o processo de peneiramento no calcário dolomítico para uso em leitos fluidizados. Dos resultados apresentados pelo planejamento experimental e demais observações, é possível concluir que:

1. A umidade das amostras de calcário em natura apresentaram uma média de $1,05\% \pm 0,48\%$ em peso de forma que não foi possível observar diferença na umidade para longos tempos de secagem.
2. Dentre os parâmetros analisados pelo planejamento experimental foi observado como significativo somente o efeito da intensidade de vibração (B) que apresentou T gerado (2,77) > t student (2,31). Sendo este o fator indicado como maior influente no processo com uma confiança de 95%.
3. Os resultados de longos tempos de peneiramento indicam a existência do processo de fragmentação das partículas para tempos maiores de peneiramento, entretanto para tempos de até 60 min foi verificado baixo impacto no processo sendo este maior para as peneiras mais finas.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a empresa Calcário Diamante que forneceu o calcário dolomítico para a pesquisa. Assim como à Bolsa PIBITI, Capes e FAPESP (2019/16966-8)

7. REFERÊNCIAS

- Allen, T. (1981). Particle size, shape and distribution. In *Particle size measurement* (pp. 103-164). Springer, Boston, MA.
- Borgwardt, R. H. "Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles." *AICHE Journal* 31.1 (1985): 103-111.
- Calcário Diamante. Disponível em: < <https://calcariodiamante.com.br/> > Acesso em: 05 de jan. de 2022
- Campos-M, M., & Campos-C, R. (2017). Applications of quartering method in soils and foods. *International Journal of Engineering Research and Application*, 7(1), 35-39.
- DouglasC, Montgomery. "Design and analysis of experiments. Douglas C. Montgomery." (2009).
- Fuchs, J., Schmid, J. C., Müller, S., & Hofbauer, H. (2019). Dual fluidized bed gasification of biomass with selective carbon dioxide removal and limestone as bed material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 212-231.
- Guardiola, J., Rojo, V., & Ramos, G. (1996). Influence of particle size, fluidization velocity and relative humidity on fluidized bed electrostatics. *Journal of Electrostatics*, 37(1-2), 1-20.
- Gupta, V. S., D. W. Fuerstenau, and T. S. Mika. "An investigation of sieving in the presence of attrition." *Powder Technology* 11.3 (1975): 257-271.

- Hornberger, M., Moreno, J., Schmid, M., & Scheffknecht, G. (2021). Experimental investigation of the calcination reactor in a tail-end calcium looping configuration for CO₂ capture from cement plants. *Fuel*, 284, 118927.
- Luz, A. B. D., Sampaio, J. A., & França, S. C. A. (2010). Tratamento de minérios.
- Milioli, Christian Léa Coelho da Costa. *Simulação de escoamentos gás-sólido reativos em leitos fluidizados circulantes*. Diss. Universidade de São Paulo, 2006.
- Neto, B. B., Scarminio, I. S., & Bruns, R. E. (2010). *Como Fazer Experimentos-: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Bookman Editora.
- Oates, Joseph AH. Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses. John Wiley & Sons, 2008.
- Oka, S. (2003). *Fluidized bed combustion*. CRC press.
- Ortiz, C., Valverde, JM, & Chacartegui, R. (2016). Consumo de energia para captura de CO₂ por meio do processo de looping de cálcio: uma análise comparativa usando calcário, dolomita e escória de aciaria. *Energy Technology*, 4 (10), 1317-1327.
- Góes, M. A. C., Luz, A. B. e Possa, M. V. Amostragem. In: Tratamento de Minérios. Luz, A. B, Sampaio, J. A., Almeida, S. L. M. CETEM-MCT, Rio de Janeiro, p. 37-51, 2004.
- Riley, G. S. "An examination of the separation of differently shaped particles." *Powder Technology* 2.6 (1969): 315-319.
- Yuan, Y., Li, Y., Zhao, J. (2018). Development on Thermochemical Energy Storage Based on CaO-Based Materials: A Review. *Sustainability*, 10, 2660.