

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

A Geração de Coque de Petróleo
Devido ao Processamento de Petróleos Pesados e
o Seu Uso na Produção de Clínquer de Cimento Portland

Autor: Aldo Ramos Santos

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva

Itajubá, Setembro de 2007.
MG - Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

A Geração de Coque de Petróleo
Devido ao Processamento de Petróleos Pesados e
o Seu Uso na Produção de Clínquer de Cimento Portland

Autor: **Aldo Ramos Santos**

Orientador: **Prof. Dr. Rogério José da Silva**

Curso: **Doutorado em Engenharia Mecânica**

Área de Concentração: **Conservação de Energia**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Itajubá, Setembro de 2007.
MG – Brasil.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro – CRB_6/1700

S237g

Santos, Aldo Ramos

A geração de coque de petróleo devido ao processamento de
petróleos pesados e o seu uso na produção de clínquer de cimento
Portland / Aldo Ramos Santos. – Itajubá (MG) : [s.n.]. 2007.
278 p. il.

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Petróleo. 2. Refino de petróleo. 3. Coqueamento. 4. Coque de
petróleo. 5. Fornos rotativos. I. Silva, Rogério José, orient. II Uni_
versidade Federal de Itajubá. III. Título.

CDU 665.777.4(043)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

A Geração de Coque de Petróleo
Devido ao Processamento de Petróleos Pesados e
o Seu Uso na Produção de Clínquer de Cimento Portland

Autor: **Aldo Ramos Santos**

Orientador: **Prof. Dr. Rogério José da Silva**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi - UTFPR

Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Jr – UNISANTA

Prof. Dr. Marco van Hombeeck – UERJ

Prof. Dr. Osvaldo José Venturini – IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Genésio José Menon - IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Rogério José da Silva, Orientador - IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Nelson Manzanares Filho, Presidente da Banca – IEM/UNIFEI

Dedicatória

Aos meus queridos e saudosos pais Helena Ramos Santos e Mário Santos aos quais devo tudo o que sou.

Ao meu querido netinho Mattheus como continuação da Vida.

Agradecimentos

A Deus por me ter permitido chegar até onde cheguei.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Rogério José da Silva por sua competência, dedicação, paciência, amizade e que não mediu esforços para a concepção, desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Estendo este agradecimento à sua esposa Cida e ao seu filho George pelo carinho com que sempre me acolheram em seu lar.

Ao Prof. Dr. José Juliano de Lima Júnior, mui digno Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica pelo grande apoio dado para que pudéssemos levar a bom termo este trabalho.

Ao insigne Prof. MSc Manuel da Silva Valente de Almeida por ter levado um grupo de excelentes professores da então EFEI – Escola Federal de Engenharia de Itajubá, para a UNISANTA – Universidade Santa Cecília, viabilizando o curso de pós-graduação *strictu sensu* que levou vários colegas a obter o título de mestre e que se transformou em fértil semente para a realização deste trabalho.

A todos os professores e, em especial, aos professores do curso de pós-graduação e funcionários da UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá, os quais muito contribuíram para a conclusão desta empreitada.

Aos colegas e amigos do mestrado, principalmente ao Marques com quem dividi longas e proveitosas horas nas idas de Santos a Itajubá.

Aos amigos biólogos do Laboratório de Ecotoxicologia da UNISANTA Augusto, Sérgio, Camilo e Fernando pelo constante estímulo, calor humano e pelo sempre presente e verdadeiro espírito de uma família unida.

Ao amigo e Coordenador do Curso de Engenharia Química da UNISANTA Luiz Renato pelo apoio sempre presente nos momentos de necessidade.

Aos meus familiares, em especial à minha filha Thais, e aos meus amigos que sempre souberam entender a minha constante ausência, devido à pouca disponibilidade de tempo, mas que também acreditaram no meu carinho por eles e, por isso, nunca deixaram de me apoiar.

À Alta Administração da UNISANTA pelo apoio dado e por ter celebrado, no passado, um convênio com a EFEI, dando oportunidade para a realização de um trabalho que, longe de terminar, é apenas o começo de uma nova etapa.

Resumo

SANTOS, A. R. (2006), A Geração de Coque de Petróleo Devido ao Processamento de Petróleos Pesados e o Seu Uso na Produção de Clínquer de Cimento Portland, Itajubá, 278p. Tese (Doutorado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Esta tese tem como objetivo apresentar as evidências de que a produção de coque de petróleo é crescente, devido ao aumento do processamento de petróleos pesados. Visando aumentar a produção de frações leves durante o refino, as frações pesadas são submetidas ao processo de coqueamento, produzindo o coque de petróleo, em cuja composição concentram-se os contaminantes do petróleo de origem. Discute-se a ocorrência de petróleos convencionais e não convencionais, cujas reservas igualam-se às reservas dos petróleos convencionais e que poderão suprir as necessidades futuras da indústria do petróleo. São estudados os vários tipos de processos que melhoram as qualidades dos petróleos não convencionais, permitindo a sua utilização industrial. Com os estoques crescentes de coque de petróleo torna-se imprescindível ampliar o seu mercado consumidor. Dentre os consumidores industriais do coque de petróleo, é realçada a potencialidade da indústria cimenteira. Foi feito um estudo provando que o sistema do forno rotativo, de fábricas de cimento, apresenta condições termodinâmicas favoráveis à ocorrência das reações químicas de absorção do dióxido de enxofre, gerando produtos que se incorporam ao clínquer sem prejuízo da sua especificação. Com o apoio do princípio da conservação da massa e da cinética química, no estudo da absorção do dióxido de enxofre, são calculados os rendimentos dessa absorção, permitindo a dedução de um equacionamento que relaciona o teor de enxofre na matéria-prima do clínquer com o teor de enxofre do coque de petróleo usado como combustível no processo. Assim, pode-se compatibilizar o uso dos diversos tipos de coque de petróleo com a matéria-prima e o controle de emissão de SOx..

Palavras-chave

Petróleo, Refino de Petróleo, Coqueamento, Coque de Petróleo, Fornos Rotativos.

Abstract

SANTOS, A. R. (2006), *Generation of Petroleum Coke in the Refine of Heavy Oils and Its Use in Rotary Kilns of Clinker Production*, Itajubá, 278p. DSc. Thesis - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

This thesis has as objective presents the evidences that the petcoke production is growing, due to the increase of the processing of heavy oils. Seeking to increase the production of light fractions during the refine, the heavy fractions are submitted to the coking process, producing the petroleum coke, on whose composition concentrates the pollutants of the origin petroleum. It is discussed the occurrence of conventional and non conventional oils , whose reservations are equaled to the reservations of the conventional oils and that can supply the future needs of the petroleum industry. They are studied the several types of processes that improve the qualities of the non conventional oils, allowing its industrial use. With the growing stocks of petcoke becomes indispensable to enlarge its consuming market. Among the industrial consumers of the petcoke, the potentiality of the cement industry is enhanced. It was made a study proving that the system of the rotary kiln, of cement industry, presents favorable thermodynamic conditions to the occurrence of the chemical reactions of absorption of sulfur dioxide, generating products that incorporate to the clinker without damage of its specification. With the support of the mass conservation principle and the chemical kinetics, in the study of the absorption of the sulfur dioxide, the incomes of that absorption are made calculations, allowing the deduction of an equation that relates the sulfur content in the raw material of the clinker with the petcoke sulfur content used as fuel in the process. Like this, it can to adapt the use of the petcoke several types with the raw material and the control of SO_x emission.

Keywords

Petroleum, Petroleum Refine, Coking, Petroleum Coke, Rotary Kilns.

Sumário

SUMÁRIO	i
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
SIMBOLOGIA	xiv
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	1
1.1 Generalidades -----	1
1.2 Justificativa do Trabalho-----	7
1.3 Objetivo e Contribuição do Trabalho -----	8
1.4 Revisão da Literatura-----	9
1.5 Estrutura do Trabalho -----	12
CAPÍTULO 2 - PETRÓLEO	14
2.1 Introdução -----	14
2.2 História do Petróleo -----	14
2.3 Exploração do Petróleo-----	21
2.4 Características e Tipos de Petróleo-----	22
2.4.1 Petróleos Convencionais e Petróleos não Convencionais -----	27
2.4.1.1 Reservas Mundiais de Petróleos Convencionais-----	30
2.4.1.2 Reservas Mundiais de Petróleos não Convencionais-----	31
2.5 Produção de Petróleo-----	32
2.5.1 Produção de Petróleo em Águas Profundas-----	34
2.6 Transporte de Petróleo -----	35
2.7 Processamento de Petróleo-----	36
2.7.1 Processamento de Petróleo Convencional-----	37

2.7.2	Processamento de Petróleo não Convencional-----	39
2.7.2.1	Processo para Conversão de Petróleos não Convencionais em Petróleos Sintéticos-----	41
2.7.3	Novas Tecnologias no Processamento de Petróleo -----	45
2.7.3.1	Processo RTP (“Rapid Thermal Process”) -----	46
2.7.3.2	Processo GTL (“Gas to Liquid”) -----	47
2.7.3.3	Processo de Craqueamento a Frio (“Cold Cracking”) -----	47
2.8	O Petróleo no Mundo-----	48
2.8.1	Petróleos Mexicanos -----	50
2.8.2	Petróleos Canadenses -----	51
2.8.3	Petróleos Chineses -----	53
2.8.4	Mercado para Petróleos Pesados Ácidos -----	56
2.9	O Petróleo no Brasil-----	59
2.9.1	A Produção Nacional de Derivados do Petróleo -----	63
2.9.2	O Biodiesel e o H-Bio -----	64
2.9.2.1	O Biodiesel -----	65
2.9.2.2	O H-Bio -----	68
CAPÍTULO 3 - COQUE DE PETRÓLEO _____		70
3.1	Introdução -----	70
3.2	Processo de Produção de Coque de Petróleo -----	72
3.2.1	Coqueamento Retardado-----	72
3.2.2	Coqueamento em Leito Fluidizado-----	74
3.2.3	Coqueamento em Leito Fluido com Gaseificador-----	75
3.2.4	Composição Comparativa dos Coques Produzidos nos Três Processos-----	76
3.3	Tipos de Coque de Petróleo -----	77
3.4	Coque Combustível-----	78
3.5	Unidade de Calcinação de Coque da Petrocoque S.A. -----	79
3.6	Produção Mundial de Coque de Petróleo-----	80
3.6.1	Produção de Coque de Petróleo nos Estados Unidos da América-----	81
3.7	Produção Brasileira de Coque de Petróleo -----	83
3.8	Preço do Coque de Petróleo -----	84
3.9	O Uso do Coque de Petróleo -----	88
3.9.1	Centrais Termelétricas-----	90
3.9.2	Produção de Clínquer de Cimento Portland-----	91

	iii
3.9.3 Siderurgia-----	93
3.9.4 Indústria do Alumínio-----	93
3.9.5 Produção de Titânio-----	94
3.10 Novas Tecnologias para Consumo de Coque de Petróleo -----	95
3.11 Restrições ao Uso de Coque de Petróleo de Alto Teor de Enxofre -----	96
CAPÍTULO 4 - CIMENTO PORTLAND _____	98
4.1 História do Cimento Portland -----	98
4.2 A Produção Mundial de Cimento Portland-----	101
4.3 A Produção Brasileira de Cimento Portland -----	105
4.4 O Processo de Produção de Cimento Portland-----	106
4.4.1 Produção de Cimento Portland em Fornos Verticais-----	109
4.4.2 Produção de Cimento Portland em Fornos Rotativos Horizontais----	110
4.5 O Sistema do Forno Rotativo com Pré-aquecimento e Precalcinador -----	111
4.6 Reações Químicas no Sistema do Forno Rotativo-----	115
4.6.1 Reações Químicas entre os Óxidos das Matérias-Primas Dentro do Forno Rotativo-----	115
4.7 Produto do Forno Rotativo -----	118
CAPÍTULO 5 - ASPECTOS TEÓRICOS DA ABSORÇÃO DO SO_x NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND _____	120
5.1 Introdução -----	120
5.2 Absorção do Dióxido de Enxofre no Sistema do Forno Rotativo -----	121
5.2.1 Energia Livre de Gibbs -----	121
5.2.2 Constante de Equilíbrio-----	125
5.2.3 Reações Simultâneas-----	127
5.2.4 Tempo de Residência para a Complementação de uma Reação Química-----	130
5.2.4.1 Ordem de uma Reação Química -----	130
5.2.4.1.1 Equações de Velocidade de Primeira Ordem -----	133
5.2.4.1.2 Equações de Velocidade de Segunda Ordem -----	134
5.2.4.1.3 Equações de Velocidades de Terceira Ordem -----	135
5.2.4.1.4 Equações de Velocidades de Enésima Ordem -----	135
5.2.4.2 Tempo de Residência para a Absorção do Dióxido de Enxofre (SO ₂) pelo óxido de cálcio (CaO)-----	136
5.2.5 Modelagem para o Comportamento do Dióxido de Enxofre no	

Sistema do Forno Rotativo-----	138
5.2.5.1 Reações Simultâneas no Forno Rotativo -----	140
5.2.5.2 Reações Simultâneas no Pré-calcinador -----	143
5.2.5.3 Reações Simultâneas no Pré-aquecedor -----	145
5.2.5.4 Reações Simultâneas no Moinho de Matérias-primas e Precipitador -----	146
5.2.5.5 Decomposição do CaSO_4 no Forno Rotativo -----	149
5.3 Legislação Ambiental -----	152
5.3.1 Legislação Ambiental no Brasil -----	153
CAPÍTULO 6 - ESTUDO DE CASO DE ABSORÇÃO DO SOX,	
NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA _____	156
6.1 Introdução -----	156
6.2 Balanço de Massa do Dióxido de Enxofre Produzido pelo Combustível no Sistema do Forno Rotativo -----	157
6.3 Balanço de Massa para as Correntes de Sólidos no Sistema do Forno Rotativo	159
6.4 Geração e Absorção do SOx no Sistema do Forno Rotativo-----	164
6.5 Agregação de Compostos Sulfurosos no Clínquer -----	173
6.6 Cálculo do Tempo de Residência para as Reações Químicas Formadoras dos Constituintes Fundamentais do Clínquer -----	175
6.6.1 Silicato Dicálcico (C_2S) -----	176
6.6.2 Silicato Tricálcico (C_3S)-----	176
6.6.3 Aluminato Tricálcico (C_3A)-----	177
6.6.4 Ferro Aluminato Tetracálcico (C_4AF) -----	178
6.7 Uso do Hidróxido de Cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] na Absorção de Dióxido de Enxofre (SO_2) -	179
6.8 Dedução da Equação que Relaciona o Teor de Enxofre do Coque de Petróleo com o Teor de Trióxido de Enxofre do Cru-----	179
6.8.1 Aplicação da Equação 6.42 para o Caso em Estudo neste Trabalho---	184
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS _____	188
7.1 Conclusões-----	188
7.2 Perspectivas Futuras-----	190
7.3 Sugestões de Trabalhos Futuros -----	191
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	192
APÊNDICE A - ENERGIA LIVRE DE GIBBS E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO	208
A.1 Cálculo da energia livre de Gibbs e constantes de equilíbrio -----	208

APÊNDICE B - QUANTIDADE DE MATÉRIA-PRIMA PARA A	
PRODUÇÃO DE CLÍNQUER	229
B.1 Cálculo da quantidade de matéria-prima para a produção de uma tonelada de clínquer	229
APÊNDICE C - EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS NO FORNO ROTATIVO	231
C.1 Cálculo da conversão das Equações 5.55, 5.56 e 5.57	231
APÊNDICE D - EQUAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA PIRITA	
NO PRÉ-AQUECEDOR	236
D.1 Cálculo da energia livre de Gibbs, constante de equilíbrio, conversão e tempo de residência para a oxidação da pirita	236
APÊNDICE E - ABSORÇÃO DE SO_x PELO CARBONATO DE CÁLCIO	
NO PRÉ-AQUECEDOR	242
E.1 Cálculo da energia livre de Gibbs, constante de equilíbrio e conversão para a absorção do SO _x pelo carbonato de cálcio	242
APÊNDICE F - DECOMPOSIÇÃO DO SULFATO DE CÁLCIO NO FORNO ROTATIVO	249
F.1 Cálculo da energia livre de Gibbs, constante de equilíbrio e conversão para a decomposição do sulfato de cálcio pelo monóxido de carbono no forno rotativo	249
APÊNDICE G - CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS	
DO COMBUSTÍVEL PRIMÁRIO (FORNO ROTATIVO)	
E COMBUSTÍVEL SECUNDÁRIO (PRÉ-CALCINADOR)	254
G.1 Cálculo da quantidade de reagentes e produtos do combustível primário e do combustível secundário, usando coque de petróleo	254
APÊNDICE H - TEMPO NECESSÁRIO PARA A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO CARBONATO DE CÁLCIO	260
H.1 Cálculo do tempo necessário para a decomposição térmica do carbonato de cálcio no pré-calcinador	260
APÊNDICE I - ABSORÇÃO DE SO₂ NO FORNO ROTATIVO	
E NO PRÉ-CALCINADOR	262
I.1 Cálculo da quantidade de SO ₂ absorvido no forno rotativo e no pré-calcinador	262

APÊNDICE J - RENDIMENTO DA ABSORÇÃO DE SO₂ NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO _____ **264**

J.1 Cálculo do rendimento da absorção do SO₂ no forno rotativo, no pré-calcinador e no pré-aquecedor ----- 264

APÊNDICE K - PRODUÇÃO DE SULFATO DE CÁLCIO NO FORNO ROTATIVO E NO PRÉ-CALCINADOR _____ **267**

K.1 Cálculo da massa de sulfato de calcio produzido pela absorção do dióxido de enxofre no forno rotativo e no pré-calcinador ----- 267

APÊNDICE L - TEMPO NECESSÁRIO PARA A COMPLEMENTAÇÃO DAS REAÇÕES QUÍMICAS FORMADORAS DOS COMPOSTOS FUNDAMENTAIS DO CLÍNQUER _____ **269**

L.1 Cálculo do tempo necessário para a formação do C₂S, C₃S, C₃A e C₄AF no forno rotativo ----- 269

APÊNDICE M - EQUAÇÃO QUE RELACIONA OS TEORES DE ENXOFRE NO COQUE DE PETRÓLEO E NO CRU _____ **274**

M.1 Aplicação da Equação 6.42 conforme o item 6.8.1 ----- 274

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Poço pioneiro de Drake-----	16
Figura 2.2 – Refinaria da Chevron em 1876	17
Figura 2.3 – Sir Frank Whittle operando uma turbina a gás em 1939	18
Figura 2.4 – Evolução da acidez dos petróleos brasileiros	25
Figura 2.5 – Evolução do grau API e teor de enxofre das cargas processadas pelas refinarias do EUA	26
Figura 2.6 – Classificação de petróleos convencionais e não convencionais, em função de viscosidade dinâmica e densidade API.	29
Figura 2.7 – Reservas mundiais de petróleo de países alinhados e não alinhados à OPEP em 2004.	31
Figura 2.8 – Distribuição mundial das reservas de petróleos convencionais e não convencionais, em bilhões de barris.	32
Figura 2.9 – Ilustração do processo SAGD, segundo WEC (2001).	34
Figura 2.10 – Esquema de refino	39
Figura 2.11 – Fluxograma simplificado de processamento de óleo não convencional, com produção de coque, enxofre e óleo sintético.	41
Figura 2.12 – Vista aérea do “upgrader” de Lloydminster, no Canadá	43
Figura 2.13 – Fluxograma simplificado de processamento de óleo não convencional, com produção apenas de óleo sintético	44
Figura 2.14 – Comparação entre as reservas de petróleo convencional e as areias betuminosas do Canadá.	51
Figura 2.15 – Dados do processo de produção de biodiesel.	67
Figura 2.16 – Fluxograma simplificado da produção de H-Bio.	69
Figura 3.1 – Fluxograma simplificado do processo de coqueamento retardado	74
Figura 3.2 – Fluxograma simplificado do processo de coqueamento em leito fluidizado	75
Figura 3.3 – Fluxograma simplificado do processo de coqueamento em leito fluido com gaseificação	76
Figura 3.4 – Armazenamento de coque verde de petróleo	78
Figura 3.5 – Evolução da produção de coque de petróleo nos EUA	81
Figura 3.6 – Produção brasileira de coque de petróleo	83
Figura 3.7 – Evolução do preço do coque de petróleo, do gás natural e do gás sintético derivado do coque de petróleo	84

Figura 3.8 – Volatilidade relativa entre o preço do carvão e coque de petróleo	85
Figura 3.9 – Mercado consumidor de coque de petróleo	90
Figura 3.10 – Geração de energia elétrica (MWh) nos EUA, em 2002	91
Figura 3.11 – Evolução do consumo de combustíveis na produção de cimento	92
Figura 3.12 – Cuba eletrolítica de produção de alumínio, com ânodos de coque de petróleo	94
Figura 4.1 – Ruínas do Partenon na Grécia	99
Figura 4.2 – Farol de Eddystone	99
Figura 4.3 – Forno de Vicat -----	100
Figura 4.4 – Nódulos de clínquer produzidos por forno rotativo	101
Figura 4.5 – Consumo mundial de cimento per capita	103
Figura 4.6 – Produção mundial de cimento em 2004	104
Figura 4.7 – Vista esquemática de um forno vertical	107
Figura 4.8 – Vista esquemática do sistema de um forno rotativo horizontal	108
Figura 4.9 – Fotografia de um forno vertical mecanizado de produção de clínquer	110
Figura 4.10 – Processo de produção de cimento Portland, desde a mina de calcário até a expedição do cimento	112
Figura 4.11 – Forno rotativo, com pré-aquecedores e pré-calcinador	114
Figura 5.1 – Valores da energia livre de Gibbs para as reações químicas de absorção do SO ₂ no sistema do forno rotativo -----	125
Figura 5.2 – Valores das constantes de equilíbrio das reações químicas de absorção do SO ₂ no sistema do forno rotativo -----	128
Figura 5.3 – Energia de ativação do complexo ativado para reação exotérmica -----	133
Figura 5.4 – Energia de ativação do complexo ativado para reação endotérmica-----	133
Figura 5.5 - Variação da constante de equilíbrio com o grau de avanço para a Equação 5.55	141
Figura 5.6 - Variação da constante de equilíbrio com o grau de avanço para a Equação 5.56	142
Figura 5.7 - Variação do grau de avanço em função da temperatura para a Equação 5.57	143
Figura 5.8 – Variação da constante de equilíbrio da Equação 5.58 com a temperatura	144
Figura 5.9 – Variação da constante de equilíbrio da Equação 5.59 com a temperatura	145
Figura 5.10 – Variação da energia livre de Gibbs para a Equação 5.66 -----	147
Figura 5.11 – Variação da energia livre de Gibbs para a Equação 5.70 -----	150
Figura 5.12 – Variação da conversão da Equação 5.70 com a temperatura no forno rotativo	152
Figura 6.1 – Modelagem para o balanço de massa dos sólidos no sistema do forno rotativo-----	160
Figura 6.2 - Decomposição do carbonato de cálcio em função do tempo	168
Figura 6.3 – Corrente para balanço de enxofre no sistema do forno rotativo·	·171

Figura 6.4 – Balanço de massa produzindo sulfato de cálcio	174
Figura 6.5 – Fluxograma simplificado do sistema do forno rotativo	180
Figura 6.6 – Gráfico da função representada pela Equação 6.42	184
Figura 6.7 – Relação entre o teor de enxofre no coque de petróleo e o teor de trióxido de enxofre no cru	187

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Composição média do petróleo	22
Tabela 2.2 – Classificação dos petróleos quanto à base	24
Tabela 2.3 - Classificação dos petróleos	26
Tabela 2.4 – Variação porcentual do total de petróleo importado pelos Estados Unidos por grau API -----	27
Tabela 2.5 – Distribuição, por região, de reservas tecnicamente recuperáveis de petróleo pesado e betume em bilhões de barris (BBO)	32
Tabela 2.6 – Melhoria da viscosidade e grau API de petróleos e betume pelo Processo RTP	46
Tabela 2.7 – Relação dos 20 maiores países produtores e consumidores de petróleo	48
Tabela 2.8 – Produtores, exportadores e importadores de derivados de petróleo em 2000	49
Tabela 2.9 – Preço médio (US\$) do petróleo entre 1990 e 1999	49
Tabela 2.10 – Preço médio (US\$) do petróleo entre 2000 e 2006	49
Tabela 2.11 – Características do petróleo Maya	50
Tabela 2.12 – Composição típica do coque de petróleo mexicano	51
Tabela 2.13 – Comparação entre algumas propriedades de petróleos canadenses comparadas ao betume de Athabasca-----	52
Tabela 2.14 – Composição do coque obtido de betume de Alberta, no Canadá	52
Tabela 2.15 – Propriedades dos petróleos pesados chineses	53
Tabela 2.16 – Tendência à formação de resíduo carbônico pelas frações dos diversos tipos de petróleos	54
Tabela 2.17 – Composição comparativa de frações (PE >500 °C) de resíduos de várias origens	55
Tabela 2.18 – Teor de resíduo de carbono e metais em frações selecionadas de alguns petróleos	55
Tabela 2.19 – Teor de nitrogenados nos gasóleos derivados de petróleos Shengli e Califórnia	56
Tabela 2.20 – Evolução da venda de petróleo pesado, em milhões de barris/d	57
Tabela 2.21 – Produção e estimativa de produção de alguns petróleos ácidos -----	58
Tabela 2.22 – Suprimento e demanda de petróleos ácidos em 2002, em mil barris por dia	59
Tabela 2.23 – Rendimentos (%) por operação no parque mundial de refino, em 2002	59
Tabela 2.24 – Reservas provadas no Brasil, em bilhões de barris	61
Tabela 2.25 – Distribuição das reservas provadas no Brasil (%)	61
Tabela 2.26 – Principais características dos óleos pesados brasileiros	62

Tabela 2.27 – Características física e químicas do petróleo Marlim	62
Tabela 2.28 – Características comparativas entre o petróleo Marlim e misturas venezuelanas	63
Tabela 2.29 – Produção nacional de derivados de petróleo, em 2004	65
Tabela 2.30 – Consumo de biodiesel na Europa	66
Tabela 2.31 - Características do biodiesel produzido com óleos usados	67
Tabela 3.1 – Rendimentos percentuais típicos no coqueamento retardado, em relação ao grau API do resíduo de vácuo	73
Tabela 3.2 - Rendimento típico de petróleo pesado	73
Tabela 3.3 – Composição comparativa entre os coques dos processos citados	78
Tabela 3.4 – Comparação entre a especificação dos coques verde e calcinado	79
Tabela 3.5 - Produção mundial de coque de petróleo	80
Tabela 3.6 – Variação (%) do grau API no petróleo processado nos EUA	82
Tabela 3.7 – Origem dos petróleos processados nos EUA (10^3 barris/dia), de janeiro a novembro de 2004	82
Tabela 3.8 – Preços do coque de petróleo em função do teor de enxofre e dureza HGI	87
Tabela 3.9 – Valores relativos entre alguns combustíveis e o óleo A1	87
Tabela 3.10 – Preços médios do óleo combustível A 1, em R\$/kg	88
Tabela 3.11 - Principais insumos necessários para a produção de alumínio	94
Tabela 3.12. Resultados comparativos da geração de SO_2 pela queima de diesel metropolitano, Tipo D e, o coque de petróleo de alto teor de enxofre (6 a 7% de enxofre)	97
Tabela 4.1 – Produção mundial de cimento, em milhões de toneladas -----	102
Tabela 4.2 – Consumo mundial de cimento em 2003, em milhões de toneladas	103
Tabela 4.3 – Dados comparativos entre as cimenteiras da China e dos Estados Unidos	105
Tabela 4.4 – Produção de cimento Portland no Brasil, em milhões de toneladas	105
Tabela 4.5 – Consumo de cimento Portland no Brasil, em milhões de toneladas	106
Tabela 4.6 – Consumo específico de calor para vários sistemas de fornos rotativos	109
Tabela 4.7 – Composição do clínquer do Cimento Portland	118
Tabela 4.8 – Tipos de cimento Portland usados no Brasil	119
Tabela 5.1 - Reações de absorção do anidrido sulfuroso em função do local do sistema do forno rotativo	121
Tabela 5.2 - Valores dos coeficientes a, b, c (Perry et al 1999)	123
Tabela 5.3 – Coeficientes A, B, C e D (Carvalho et al 1977)-----	123
Tabela 5.4 – Entalpias e entropias de formação segundo Carvalho et al (1977) -----	124

Tabela 5.5 – Formação e absorção do SO _x no sistema do forno rotativo -----	139
Tabela 5.6 – Valores para aplicação nas Equações 6.13 a 6.15-----	140
Tabela 5.7 - Correlação entre x, K(T) e T, para a Equação 6.13 -----	141
Tabela 5.8 - Correlação entre x, K(T) e T, para a Equação 6.14 -----	142
Tabela 5.9 – Valores para aplicação nas Equações 6.16 e 6.18-----	144
Tabela 5.10 – Valores calculados para os parâmetros do processo de oxidação da pirita-----	146
Tabela 5.11 – Variação da constante de equilíbrio da Equação 6.24 com a temperatura -----	147
Tabela 5.12 – Valores das constantes de equilíbrio das Equações 6.25 e 6.26 -----	148
Tabela 5.13 – Variação da energia livre de Gibbs para a Equação 6.28-----	150
Tabela 5.14 – Cálculo da conversão da Equação 6.28 -----	151
Tabela 5.15 – Emissão de SO ₂ , pelos fornos rotativos da HOLCIM-----	153
Tabela 5.16 – Limites de emissão de SO ₂ , para 7% de O ₂ livre nos gases de exaustão em base seca, conforme resolução 041/02, no Estado do Paraná-----	154
Tabela 6.1 – Composição e PCI característicos do coque de petróleo-----	158
Tabela 6.2 – Composição da matéria-prima para a produção de clínquer-----	168
Tabela 6.3 – Identificação das correntes da Figura 44 -----	161
Tabela 6.4 – Identificação dos parâmetros para aplicar nos termos Equação 6.6 -----	162
Tabela 6.5 – Relação estequiométrica, em massa, para a Equação 6.8 -----	162
Tabela 6.6 – Relação estequiométrica, em massa, para a Equação 6.9 -----	163
Tabela 6.7 – Valores algébricos dos termos da Equação 6.6-----	163
Tabela 6.8 – Reagentes e produtos do combustível primário -----	165
Tabela 6.9 – Reagentes e produtos do combustível secundário -----	165
Tabela 6.10 – Valores gerados por 1,572 tCru/tCLQ, com a composição da Tabela 51 -----	165
Tabela 6.11 – Cálculos estequiométricos usando 0,058 kmolSO ₃ /tCLQ como base de cálculo -	166
Tabela 6.12 – Reações químicas com seus respectivos parâmetros cinéticos -----	167
Tabela 6.13 – Tempo de residência em função da temperatura-----	167
Tabela 6.14 – Moles reagentes dos componentes da Equação 6.15-----	168
Tabela 6.15 – Absorção de SO ₂ no forno rotativo (combustível primário) -----	169
Tabela 6.16 – Absorção de SO ₂ no pré-calcinador (combustível secundário)-----	170
Tabela 6.17 – Tempo necessário à realização da absorção do SO ₂ no sistema do forno rotativo	170
Tabela 6.18 – Tempo necessário à realização da absorção do SO ₂ no sistema do forno rotativo	171
Tabela 6.19 – Identificação e quantificação das correntes da Figura 46-----	171
Tabela 6.20 – Quantificação das correntes do sistema apresentado por Holaipe et al (1998)---	175
Tabela 6.21 – Comparação da absorção (%) nos componentes do sistema do forno rotativo ----	173

Tabela 6.22 – Produção de CaSO_4 no forno rotativo e nos pré-aquecedores -----	174
Tabela 6.23 – Reações químicas com seus respectivos parâmetros cinéticos -----	175
Tabela 6.24 – Tempo de residência em função da temperatura-----	176
Tabela 6.25 – Tempo de residência em função da temperatura-----	177
Tabela 6.26 – Tempo de residência em função da temperatura-----	178
Tabela 6.27 – Tempo de residência em função da temperatura-----	179
Tabela 6.28 identifica os elementos constantes da Figura 6.9 -----	180
Tabela 6.29 – Valores extremos de p1 e p4 -----	185
Tabela 6.30 – Valores de p1 em função dos valores de p4 -----	186

Simbologia

ΔG^0	Energia livre de Gibbs de uma reação química.
ΔG_P	Energia livre de Gibbs dos produtos de uma reação química.
ΔG_R	Energia livre de Gibbs dos reagentes de uma reação química.
A	Fator pré-exponencial na equação de Arrhenius.
Betume	Petróleo não convencional com grau API menor do que 10 e com viscosidade dinâmica, à temperatura do reservatório, maior do que 10.000 cP (centipoise).
C	Carbono.
Ca	Cálcio.
C_A	Concentração em dado instante de um composto A em um sistema reacional.
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio.
C_{AO}	Concentração inicial de um composto A em um sistema reacional.
CaO	Óxido de cálcio.
$CaSO_3$	Sulfito de cálcio.
$CaSO_4$	Sulfato de cálcio.
Cl_2	Cloro.
CO	Monóxido de carbono.
CO_2	Dióxido de carbono.
CP	Coque de petróleo.
CQ	Clínquer.
E_a	Energia de ativação da equação de Arrhenius.
GLP	Gás liquefeito do petróleo.
$^{\circ}API$	Densidade de um petróleo ou de derivado do petróleo (“American Petroleum Institute”).
GTL	Processo de síntese de substâncias líquidas a partir de substâncias gasosas (“Gas to Liquid”). A partir do gás natural produz frações leves da faixa da gasolina e diesel.
h	Entalpia específica de uma substância.
h_0	Entalpia específica padrão de uma substância.
H_2	Hidrogênio.
H_2O	Água.
H_2SO_4	Ácido sulfúrico.
HGI	Hardgrove Grindability Index - índice de moabilidade de carvões e coque de petróleo.

K	Constante de equilíbrio que relaciona quanto dos reagentes transforma-se em produtos em uma reação química.
K ₂ O	Óxido de potássio.
K ₂ SO ₄	Sulfato de potássio.
K _H	Fator de caracterização dos petróleos pesados chineses.
KOH	Hidróxido de potássio. A medida da acidez de um petróleo é expressa em mgKOH/g de petróleo.
K _{UOP}	Fator de caracterização de petróleos (“Universal Oil Products”).
Mg	Magnésio.
MgCl ₂	Cloreto de magnésio.
MgO	Óxido de magnésio.
N ₂	Nitrogênio.
Na ₂ O	Óxido de sódio.
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio.
n _{Pi}	Número de moles de determinado produto de uma reação química.
n _{Ri}	Número de moles de determinado reagente de uma reação química.
Offshore	Produção de petróleo em poço marítimo.
Onshore	Produção de petróleo em poço terrestre.
P _i	Pressão parcial de um componente de uma mistura gasosa.
PCI	Poder Calorífico inferior (kJ/kg)
R	Constante universal dos gases (8,314 kJ/kmol.K).
RTP	Processo rápido de craqueamento térmico, obtendo moléculas pequenas a partir de moléculas grandes (Rapid Thermal Process).
s	Entropia específica de uma substância.
S	Fórmula molecular do enxofre.
s ₀	Entropia específica padrão de uma substância.
SO ₂	Dióxido de enxofre.
T	Temperatura.
TiCl ₄	Tetra cloreto de titânio.
TiO ₂	Óxido de titânio.
UFCC	Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido
Upgrader	Processo de elevação do grau API de um petróleo não convencional.
y _i	Fração molar de um componente de uma mistura gasosa.
v	Coefficiente estequiométrico de um reagente ou produto em uma equação química.

II Produtório – representa a participação das espécies químicas em dada reação, na composição de equilíbrio químico.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 GENERALIDADES

A história do petróleo coincide com a história da Humanidade.

O petróleo é conhecido desde a Antiguidade, havendo relatos históricos e bíblicos de que o petróleo, na forma de betume, fora usado por Noé para calafetar a sua Arca (Gênesis 6:14) e que os egípcios usaram o petróleo no processo de mumificação. O petróleo também foi usado para fins bélicos. Há informações, também, de que os chineses obtinham petróleo por meio de encanamentos feitos de bambu (CEPA, 2006).

No Brasil, no Estado do Maranhão, era usada nos candeeiros uma espécie de lama escura, para fim de iluminação (Neiva, 1986).

Somente em 1859, o coronel Drake descobriu petróleo em Titusville, no Estado da Pensilvânia, nos Estados Unidos da América, perfurando um poço com aproximadamente 27 metros de profundidade. Este poço tinha mais ou menos a estrutura dos modernos poços de produção de petróleo. Nascia, assim, a indústria que hoje é conhecida como a Indústria do Petróleo (Pees, 2004).

As primeiras refinarias entraram em operação por volta de 1861 e destilavam o petróleo em colunas parecidas com os alambiques utilizados para produzir bebidas alcoólicas

(Chevron, 2005). Na época, só era aproveitado o querosene que era utilizado na iluminação, substituindo o óleo de baleia; os demais produtos obtidos, dentre eles a gasolina, eram simplesmente lançados no meio ambiente, causando poluição (OSHA, 2005).

Com o advento dos motores do Ciclo Otto, patenteado por Nikolaus Otto em 1876 iniciou-se a procura por gasolina, pois estas máquinas funcionavam com esse derivado como combustível, embora a quantidade de gasolina consumida fosse muito pequena, devido ao reduzido número de veículos existentes (Engineering, 2005).

Quando o norte-americano Thomas Alva Edison inventou a lâmpada elétrica em 1879, a iluminação dos ambientes passou a depender da energia elétrica e já não se necessitava tanto do querosene para a iluminação. Como o querosene produzido era na sua quase totalidade para a utilização em lampiões de iluminação e, com a abrupta queda no consumo deste então importante derivado, a indústria do petróleo correu o risco de extinção ainda nos seus primórdios (The Franklin Institute on Line, 2005).

Outro derivado, o óleo diesel, também passou a ter aplicação nos motores do Ciclo Diesel, patenteado por Rudolf Diesel em 1892, na Alemanha.

A partir de 1920, com o aumento massivo da produção de veículos automóveis, passaram a ser consumidas quantidades cada vez maiores de gasolina e diesel e a indústria do petróleo foi sendo fortalecida (HFMGV, 2005).

Com a instalação da Indústria Petroquímica, a partir de 1930, ficou definitivamente firmada a importância da Indústria do Petróleo no desenvolvimento e progresso da Humanidade (Copesul, 2005).

Em 1939, o inglês Sir Frank Whittle inventou a turbina a gás, para a qual o querosene era o combustível ideal, o qual voltou a ocupar lugar importante como derivado da destilação do petróleo (Warbirdforum, 2005).

Assim, foi aumentando a extração do petróleo e os poços foram fornecendo petróleos cada vez mais pesados, pois os petróleos mais leves eram os que mais facilmente eram extraídos. À medida que os petróleos vão se tornando mais pesados, normalmente aumentam os teores de contaminantes, mormente dos compostos do enxofre.

No processamento do petróleo há a produção das suas mais variadas frações como frações gasosas (GLP, que é o gás liquefeito do petróleo), líquidas leves (como a nafta petroquímica, a gasolina, o querosene, o diesel e o gasóleo leve), líquidas pesadas (como gasóleo pesado e óleo combustível) e sólidas (como o coque de petróleo) (OSHA, 2005).

Processando petróleo pesado, mais óleo combustível é produzido e, como é mais vantajoso queimar gás nos fornos e caldeiras, ocorreu a substituição do óleo combustível pelo

gás natural que se tornou abundante. De um lado aumentou a oferta de gás natural e, do outro lado aumentou a oferta de petróleo pesado. Esta configuração forçou o processamento de petróleos pesados, gerando maior produção de óleo combustível e, ao mesmo tempo, diminuindo o consumo deste derivado.

Assim, para absorver o excesso de óleo combustível produzido, os refinadores de petróleo tiveram que aumentar o número das unidades produtoras de coque de petróleo.

Historicamente, o coqueamento de petróleo surgiu como um fato indesejável no processamento do petróleo, pois, como as primitivas colunas de destilação eram aquecidas por chama direta, no local de concentração térmica mais elevada, o petróleo sofria craqueamento, gerando depósitos com alto teor de carbono surgindo, desta forma, o coque de petróleo (Ellis e Paul, 1998).

Com a evolução dos sistemas de destilação, as colunas passaram a receber calor por meio de serpentinas no interior das quais fluía vapor de água saturado que, ao se condensar, cedia energia à massa de petróleo, criando as condições térmicas para a separação das diversas frações do petróleo.

Ao longo do tempo, foram sendo desenvolvidos processos para craquear mais controladamente não o petróleo, mas os seus derivados mais pesados, como o gasóleo pesado e o óleo combustível para a obtenção de gasolina, surgindo as unidades de produção de coque de petróleo.

Nestas unidades, que operavam em batelada, a carga era aquecida em fornos, onde sofria craqueamento térmico e o produto do craqueamento fluía para um equipamento, em forma de tambor, onde o coque era formado e, quando o tambor ficava cheio, a batelada era encerrada. Como o coque era formado com retardo, isto é, após o craqueamento no forno, o processo passou a ser conhecido como Processo de Coqueamento Retardado. O coque era removido por operários usando pás e picaretas e o trabalho era extremamente árduo, pois o coque ficava altamente compactado.

Estas unidades, além do coque, produziam também gases e derivados líquidos, da faixa da nafta, da gasolina e do gasóleo. Com o decorrer do tempo, a remoção do coque passou a ser feita por guincho que tracionava e removia uma corrente, bem mais comprida que a altura do tambor de coque e que era previamente enrolada no interior desse equipamento (Ellis e Paul, 1998).

Mais tarde foi desenvolvido o processo hidráulico de corte e remoção do coque formado, usando-se uma longa haste mais comprida que o tambor de coqueamento, com ferramenta perfurada na extremidade que, com a vazão de água em alta pressão, imprime

movimento giratório à haste, cortando os blocos de coque com o jato de água. Com adição de um segundo tambor de coque à unidade de produção, a operação passou a ser contínua, embora os tambores operem em batelada, pois enquanto um tambor está sendo descarregado, o outro está recebendo a corrente efluente do forno.

A carga da unidade de produção de coque de petróleo passou a ser o resíduo de vácuo, por apresentar melhores características à formação de coque.

Além do processo de coqueamento retardado, há mais dois processos de produção de coque, os quais operam de maneira contínua: o Coqueamento com Leito Fluidizado e o Coqueamento com Leito Fluidizado e Gaseificação. Em ambos, o coque é formado continuamente em leito fluidizado e removido sob a forma de grânulos. No processo com gaseificação, é produzida uma corrente gasosa combustível com aplicação posterior, inclusive para a queima em caldeiras de geração de vapor de água (Speight, 2004).

Com a diminuição de oferta dos petróleos leves, com a maior oferta de gás natural e com a descoberta no Canadá e na Venezuela de óleos mais pesados ainda, os chamados “óleos não convencionais” contrapondo-se aos petróleos tradicionais, agora chamados de “óleos convencionais”, a perspectiva é de que haja um acréscimo bastante sensível na produção de coque de petróleo com maior teor de enxofre.

Em média, os óleos pesados e os óleos não convencionais têm maior acidez e maior viscosidade que os óleos convencionais. Esses óleos causam problemas desde a sua produção, transporte e até o seu processamento. Para transportar esses óleos por oleodutos torna-se necessária a utilização de um solvente, para diminuir a viscosidade da mistura de modo a atender a especificação dos componentes do sistema de oleoduto (USGS, 2003).

Nas refinarias esses óleos tendem a provocar o aumento da taxa de corrosão nos equipamentos das unidades de destilação e sobrecarregam o sistema de fundo das colunas de destilação, devido ao aumento da quantidade de produtos pesados. Algumas soluções paliativas são tomadas, como a mistura com óleos mais leves (“blending”), para poderem ser processados pelas refinarias tradicionais, as quais não foram projetadas para operar com esses óleos atualmente em maior oferta no mercado (ANP, 2003).

Uma tecnologia, surgida na década de 90, gerou um processo que aparece como uma boa solução para a utilização dos óleos não convencionais, alterando o grau API desses óleos para valores mais favoráveis às operações de transporte e processamento (CAPP, 2006).

O grau API (“American Petroleum Institute”) é um fator que indica se o petróleo é leve, médio ou pesado. Como o grau API varia inversamente com a massa específica, quanto menor o valor do grau API de um petróleo, maior será a sua densidade. Para se ter uma idéia

comparativa, se a densidade da água fosse expressa em grau API, ela apresentaria grau API 10; assim, um petróleo com grau API menor do que 10 teria densidade maior que a da água e nela não flutuaria. Em termos operacionais, isto causa muitos problemas no processo de separação da água do petróleo, operação indispensável em todo o segmento do processamento do petróleo.

O processo de modificar o grau API consiste em dissolver o petróleo com um solvente obtido do condensado de gás natural (ou outra fração similar, derivada do petróleo) logo após a extração do poço, ainda no campo de produção, de modo a poder utilizar o oleoduto, que levará a mistura (petróleo mais solvente) à uma instalação de grande porte, formada por várias unidades de processamento (OTS, 2006).

Na unidade de destilação, o solvente é separado e retorna ao campo de produção por um oleoduto paralelo àquele em que veio para o processamento; na mesma unidade são obtidas várias correntes que são tratadas cataliticamente com hidrogênio e das quais será obtido o enxofre; a corrente mais pesada sofre coqueamento, produzindo coque de petróleo e correntes mais leves que também são encaminhadas para tratamento catalítico com hidrogênio, produzindo mais enxofre; as correntes tratadas formam uma mistura chamada de “petróleo sintético” (“Syncrude”), com menor teor de enxofre e agora com grau API em torno de 25, com características adequadas para processamento em refinarias convencionais.

Como o grau API é aumentado, este processo recebe o nome de “upgrade” e a instalação onde ele ocorre chama-se “upgrader”. Deste modo, os óleos não convencionais produzem no “upgrader” coque de petróleo e o processamento do óleo sintético produzirá mais coque de petróleo na refinaria convencional.

Como os óleos não convencionais são considerados um fator importante para a continuidade do fornecimento de petróleo ao mercado mundial, com certeza a produção de coque de petróleo, com maior teor de enxofre, tenderá a aumentar ainda mais no mercado internacional.

O coque de petróleo tem muitas aplicações industriais, dentre elas a utilização como combustível. Na combustão do coque de petróleo há a formação de dióxido de enxofre (SO_2). Deste modo, os consumidores de coque de petróleo com alto teor de enxofre dividem-se entre os que necessitam de tratamento posterior dos gases exaustos e os que não necessitam desse tratamento, devido às condições de operação (Borges, 2003).

Dentre os processos que não necessitam de tratamento posterior dos gases de combustão encontram-se as caldeiras de leito fluidizado, empregando calcário como parte integrante do leito e a indústria de produção de clínquer de cimento Portland, cujo processo

apresenta condições químicas e termodinâmicas favoráveis à absorção do dióxido de enxofre que, transformado em sulfato, será incorporado ao clínquer, cujas propriedades não são alteradas negativamente por esta adição.

O teor de dióxido de enxofre nos gases exaustos tem o seu teor máximo controlado pela Legislação Ambiental, mas não há consenso nem a nível mundial nem a nível nacional.

O limite máximo de SO₂ nos EUA para fornos de produção de clínquer depende da localização, condições de dispersão e proximidade com núcleos populacionais.

Na União Européia os padrões variam de país para país (PA, 2005).

No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA fixa limites em função do emissor ser fonte fixa ou móvel. Na Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Paraná fixa limites de emissão de SO₂ em função da potência gerada pela fonte poluidora (SEMA-PR, 2002). No Estado de São Paulo a CETESB estabelece nos gases exaustos o limite de 350 mgSO₂/Nm³ (7% oxigênio livre, na base seca) para a emissão de SO₂ (Busato, 2004).

Seja nos EUA, na União Européia ou no Brasil, os limites de emissão de SO₂ sempre são fixados para um determinado porcentual de oxigênio livre nos gases exaustos.

Com a evolução do perfil operacional das refinarias de petróleo, novos processos estão sendo desenvolvidos. Dentre eles, o Processo GTL (“Gas to Liquid”), que produz derivados leves a partir do gás natural e o Processo de Gaseificação do Coque de Petróleo, que produz gases que poderão ser usados para síntese de hidrocarbonetos ou para alimentar usinas termelétricas (Ferreira et al, 2003).

Na área de gás natural, há o processo de produção do Gás Natural Liquefeito (GNL), que pode ser transportado por oleodutos ou navios, mas que necessita de unidades de liquefação e gasificação e, atualmente, pensa-se no processo do Gás Natural Comprimido que poderia ser transportado e distribuído no estado gasoso, sem necessitar de unidades de liquefação e gasificação.

A granulometria do coque de petróleo é um fator importante na utilização deste derivado do petróleo como combustível. Se muito finamente dividido, há a necessidade de grande dispêndio de energia e alto tempo de moagem, o que congestionaria o sistema do moinho; se o coque estiver dividido em partículas grandes, haverá dificuldade na queima desse material. Assim, deve-se buscar a granulometria ideal para que a combustão ocorra de maneira constante, mantendo-se o ar de combustão em vazão tal que o teor de oxigênio livre nos gases exaustos esteja em valor aceitável, normalmente no entorno de 2% (IEA-COAL, 2004).

A tendência é de aumento na produção global de coque de petróleo e também de aumento global é a tendência na produção de clínquer de cimento Portland. Assim, torna-se importante compatibilizar o coque produzido com o consumido, visando a manutenção de um meio ambiente equilibrado, pelo menos no tocante à emissão de dióxido de enxofre para a atmosfera.

1.2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Conforme apresentado neste capítulo, vê-se que a tendência é cada vez mais a utilização de petróleos pesados e com maior teor de enxofre.

O mercado consumidor apresenta tendência de aumento de consumo de derivados leves, da faixa da gasolina e do diesel e a produção destes derivados é menor quando as cargas refinadas são formadas por petróleos pesados; além disso, as cargas pesadas produzem mais resíduo de vácuo, que normalmente é utilizado para a produção de óleo combustível, mas o consumo de óleo combustível diminuiu, devido à utilização do gás natural; assim, a configuração do quadro geral de refino apresenta-se com deficiência de produção de leves e excesso de produção de resíduo de vácuo.

Para aumentar a produção de frações leves e diminuir os estoques de resíduo de vácuo, uma boa opção operacional é aumentar o número de unidades de coqueamento no esquema de refino.

A unidade de coqueamento produz as tão necessárias frações leves, como GLP, gasolina e diesel à custa da geração de um resíduo sólido, o coque de petróleo.

A qualidade do coque de petróleo depende, quanto ao teor de enxofre e outros contaminantes, da qualidade do petróleo de origem.

Como os petróleos estão apresentando maior teor de enxofre, maior teor de enxofre também terá o coque produzido. Deste modo a produção de coque torna-se crescente e também crescente deverá ser a tendência do mercado consumidor de coque, seja ele de baixo ou alto teor de enxofre.

Na combustão do coque de petróleo o seu conteúdo de enxofre gera o dióxido de enxofre (SO_2) que participa da composição dos gases exaustos e, nestes, deve estar em concentração tal que respeite a Legislação Ambiental.

Por este motivo, os processos industriais consumidores de coque de petróleo dividem-se em duas categorias: os que só podem utilizar coques com baixo teor de enxofre e os que

podem usar coque com alto teor de enxofre. Os que só podem usar coques com baixo teor de enxofre podem também utilizar misturas, devidamente dosadas, de coque de petróleo com alto teor de enxofre e carvão mineral, de baixo teor de enxofre.

Dentre os que podem usar coque com alto teor de enxofre há os processos que necessitam de tratamento de dessulfurização para manter os gases exaustos dentro dos padrões de emissão.

Por outro lado, há os processos que podem usar coque com alto teor de enxofre, sem necessitar de dessulfurização dos gases exaustos porque, devido às condições químicas e termodinâmicas do processo há a possibilidade de captura do SO_2 .

O processo de produção de clínquer de cimento Portland apresenta condições químicas e termodinâmicas de absorver o SO_2 , transformando-o em produtos que podem ser incorporados ao clínquer sem lhe causar problemas de especificação.

Assim, o processo de produção de clínquer apresenta-se com grande potencial de consumo de coque de petróleo com alto teor de enxofre. Deve-se levar em consideração que estão sendo descobertas novas reservas de petróleos não convencionais e que há fortes indícios de que estes petróleos serão importantes para a continuidade da operação da indústria do petróleo.

Uma forte indicação dessa tendência é a aplicação da tecnologia do “upgrade” que eleva o grau API de um petróleo não convencional, produzindo um “petróleo sintético” com grau API adequado à operação de uma refinaria convencional.

Todavia, a operação de “upgrade” gera coque de petróleo como subproduto e este coque deve ser somado àquele que o “petróleo sintético” produzirá na refinaria tradicional. Assim, a produção de coque de petróleo tende a aumentar, mas, por outro lado, as estatísticas sinalizam o aumento também da produção de cimento.

Deste modo, fica reforçada a justificativa deste trabalho.

1.3 OBJETIVO E CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO

São objetivos deste trabalho mostrar que:

a) Os petróleos apresentados ao mercado consumidor estão ficando cada vez mais pesados e que, para poder atender ao mercado consumidor dos derivados leves e, considerando a substituição do óleo combustível pelo gás natural, o número de unidades de

coqueamento tem aumentado no esquema de refino, aumentando a produção de coque de petróleo.

b) Com a descoberta de grandes reservas de óleos não convencionais no Canadá e na Venezuela, a perspectiva de oferta desses óleos tenderá a aumentar.

c) Como os óleos não convencionais necessitam da operação de “upgrade”, mais coque de petróleo será produzido e será necessário expandir o mercado consumidor de coque de petróleo.

d) A partir de dados existentes na literatura, busca-se o estudo das características termodinâmicas das reações químicas entre o dióxido de enxofre e alguns componentes, existentes ou derivados, das matérias-primas para a produção de cimento e a retenção dos reagentes no clínquer.

São contribuições deste trabalho:

a) Disponibilizar informações das condições termodinâmicas no processo de produção de clínquer de cimento Portland, para justificar a ocorrência das reações químicas que absorvem o dióxido de enxofre, em cada um dos componentes do sistema do forno rotativo.

b) Apresentar as condições termodinâmicas, mostrando que a presença de pirita nas matérias-primas é mais limitante que o uso de coque de petróleo com alto teor de enxofre, na produção de clínquer de cimento Portland.

c) Mostrar que, no sistema do forno rotativo, há uma relação entre o teor de pirita no cru e o teor de enxofre no coque de petróleo, permitindo a seleção do coque de petróleo quanto ao teor de enxofre em função da quantidade de pirita nas matérias-primas.

1.4 REVISÃO DA LITERATURA

A literatura consultada visou a obtenção de informações sobre os temas básicos abrangidos por este trabalho, como o petróleo, o coque de petróleo, o cimento Portland, os processos de combustão do coque de petróleo, a termodinâmica e cinética química das reações de absorção do dióxido de enxofre pelos derivados das matérias-primas do cimento Portland, bem como as reações de formação dos constituintes básicos do cimento Portland e os processos de dessulfurização.

A pesquisa bibliográfica abrangeu artigos publicados em revistas de cunho científico, em artigos apresentados em congressos, em livros sobre temas específicos e em publicações tecnológicas de autores que trabalham na indústria, em entidades governamentais e de

iniciativa privada com respeitabilidade na área de atuação. Este procedimento foi adotado devido ao caráter científico-tecnológico deste trabalho.

Sobre o tema petróleo foram pesquisados os seguintes itens:

a) a sua história e o desenvolvimento dos processos de refinação, para atender as necessidades crescentes do mercado consumidor; as características, tipos e a evolução da acidez dos petróleos.

b) a diminuição da produção de petróleos leves e o aumento da oferta de petróleos mais pesados no mercado mundial originaram a necessidade de estudar os óleos ultrapesados e os betumes o que levou a serem criadas as expressões de “petróleos convencionais” e “petróleos não convencionais”.

c) a exploração e produção de petróleo em campos “onshore” e “offshore” e os problemas provocados pelos “petróleos não convencionais”, motivaram o surgimento de novas tecnologias para a extração e transportes desses petróleos.

d) os problemas relacionados ao processamento de “petróleos não convencionais” originaram pesquisas para o desenvolvimento dos processos de elevação do grau API (“upgrade”) dos “petróleos não convencionais”.

A pesquisa bibliográfica sobre o tema coque de petróleo abrangeu os seguintes tópicos:

a) conceito e história do coque de petróleo;

b) a importância da existência da unidade de coque, devido à necessidade de aumentar a produção de gasolina e diesel;

c) os tipos de processo que produzem coque de petróleo e a comparação entre eles;

d) os tipos produzidos de coque de petróleo: o coque verde e o coque calcinado;

e) a produção mundial e brasileira de coque de petróleo e a evolução do preço do coque de petróleo no mercado internacional;

f) os usos do coque de petróleo em função do seu teor de enxofre; os processos de dessulfurização; processos de gaseificação de coque e as novas tecnologias para o consumo de coque de petróleo.

Em relação ao tema cimento Portland, foram pesquisados os seguintes tópicos:

a) a história do cimento desde a Antiguidade, passando pelos pesquisadores ingleses e franceses, culminando com o pedido de patente por Joseph Aspdin e o aperfeiçoamento do processo de produção;

b) a produção e o consumo mundiais de cimento, por país, fazendo comparações entre grandes produtores de cimento; produção e consumo no Brasil, citando os grandes grupos produtores;

c) a composição das matérias-primas do cimento e as tecnologias de produção, empregando fornos verticais e rotativos horizontais;

d) a adoção do processo com forno horizontal rotativo pela indústria cimenteira européia e americana e o estudo dos equipamentos integrantes do sistema do forno rotativo;

e) o estudo das reações químicas em cada uma das seções do sistema do forno rotativo, culminando com as reações de clinquerização e confirmação do ambiente alcalino no sistema de produção de cimento Portland.

Sobre os processos de combustão do coque, foram estudados os seguintes tópicos:

a) composição do coque verde e do coque calcinado e o índice de moabilidade (Hardgrove Grindability Index -HGI) dos coques de petróleo;

b) parâmetros da combustão dos vários tipos de coque de petróleo;

c) relação entre granulometria e desempenho da combustão do coque e as misturas (“blends”) de coque de petróleo com alto teor de enxofre e carvões minerais com baixo teor de enxofre;

d) processos industriais que podem queimar coque com alto teor de enxofre, sem necessitar de tratamento complementar dos gases exaustos e processos que necessitam de tratamento posterior dos gases exaustos.

O estudo da termodinâmica e da cinética química das reações de absorção do dióxido de enxofre pelos derivados das matérias-primas do cimento Portland desenvolveu-se conforme a seqüência:

a) com a utilização de livros e artigos sobre os conceitos de: energia livre de Gibbs, para verificação de que as principais reações de absorção do dióxido de enxofre, por compostos das matérias-primas, realmente ocorriam;

b) uso do conceito de energia livre de Gibbs para identificar a faixa de temperatura em que pode ocorrer a absorção do dióxido de enxofre, comparando com o perfil de temperatura de cada seção do sistema do forno rotativo;

c) cálculo da constante de equilíbrio de cada reação de absorção do dióxido de enxofre, para verificação da seção do forno que apresenta maior eficiência para as reações de absorção e uso do conceito de tempo de residência de uma reação química para comparar com o tempo de passagem dos reagentes pelas seções do forno rotativo.

Quanto aos processos de dessulfurização foram consultadas bibliografias sobre os equipamentos utilizados, principais reações químicas e sistemas de leito fluidizado em caldeiras, bem como sobre os mais diversos materiais que têm condições de formar um leito fluidizado para ser empregado em dessulfurização.

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

A estrutura do trabalho foi feita na seqüência de capítulos relativos a cada um dos segmentos industriais envolvidos (petróleo, coque de petróleo e cimento Portland), estudo e apresentação de conceitos teóricos, usando tópicos de termodinâmica e equilíbrio químico, para a absorção de dióxido de enxofre produzido pela queima do coque de petróleo e aplicação desses conceitos na obtenção de resultados teóricos, com vista a uma futura verificação experimental. Os apêndices apresentam o resultado de cálculos necessários à quantificação de vários itens abordados ao longo dos capítulos do presente trabalho.

O Capítulo 1 apresenta as generalidades, a justificativa, o objetivo e contribuições, a estrutura do trabalho, a revisão da literatura e faz a introdução dos demais Capítulos.

O Capítulo 2 versa sobre petróleo, apresentando sua utilização desde os primórdios da História, o surgimento e evolução dos vários segmentos da indústria do petróleo, as características, tipos e reservas de petróleo. É feita uma abordagem sobre a exploração, produção, transporte e processamento de petróleo convencional e são apresentadas novas tecnologias para a industrialização dos petróleos ditos não convencionais. São apresentados valores tabelados, mostrando que os petróleos estão ficando cada vez mais pesados. Complementando o capítulo, é feita uma abordagem sobre combustíveis alternativos, citando-se um breve estudo sobre o biodiesel.

O Capítulo 3 abrange o tema coque de petróleo, relatando as ocorrências operacionais indesejáveis que levaram ao surgimento deste derivado de petróleo, apresentando os processos de produção, os tipos, as propriedades e a evolução da produção de coque de petróleo. O capítulo apresenta informações de que, devido ao processamento de petróleos cada vez mais pesados, cada vez mais aumenta a produção de coque de petróleo. É discutido o tipo de consumidor em função do teor de enxofre e são apresentadas, também, as atuais aplicações industriais e novas tecnologias para o consumo de coque de petróleo.

O Capítulo 4 refere-se ao cimento Portland. O capítulo apresenta a evolução do cimento através das várias civilizações, referenciando pesquisadores e o então detentor da

patente do processo de fabricação. É citada a produção de cimento e os maiores grupos produtores desse material. O capítulo finaliza com informações sobre os tipos de processos de produção de clínquer de cimento Portland, apresentando as matérias-primas, reações químicas, equipamentos do sistema do forno rotativo e os tipos produzidos de cimento Portland.

O Capítulo 5 faz uma abordagem teórica da absorção do dióxido de enxofre no sistema do forno rotativo de produção de clínquer de cimento Portland. Para tanto, o capítulo apresenta um estudo, e mostra o resultado de cálculos que são citados nos apêndices, sobre a possibilidade de ocorrência e conversão das várias reações de absorção de dióxido de enxofre no sistema do forno rotativo. O capítulo finaliza apresentando aspectos da Legislação Ambiental em relação ao dióxido de enxofre.

O Capítulo 6 apresenta o estudo de um caso específico de produção de clínquer de cimento Portland, usando determinada matéria-prima e coque de petróleo como combustível. O capítulo apresenta um balanço de massa e de energia para calcular o rendimento da absorção de dióxido de enxofre no sistema do forno rotativo e mostra a dedução de uma equação que relaciona os teores de enxofre da matéria-prima e do coque de petróleo.

O Capítulo 7 apresenta as conclusões e perspectivas futuras para o trabalho desenvolvido.

Os apêndices apresentam os cálculos necessários à explicação das quantificações apresentadas ao longo dos capítulos.

Capítulo 2

PETRÓLEO

2.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo faz um breve relato da história do petróleo, o desenvolvimento da indústria do petróleo, os diversos tipos de petróleo e suas composições, os vários esquemas de processamento de petróleo e a situação mundial dos exportadores e importadores de petróleo.

2.2 HISTÓRIA DO PETRÓLEO

O petróleo é um líquido escuro, viscoso e de cheiro característico. É uma mistura multicomponente, formada por hidrocarbonetos, resinas e asfaltenos, apresentando impurezas tais como compostos sulfurosos, nitrogenados e metálicos dentre outros (Ellis e Paul, 1998).

As resinas e asfaltenos são compostos que apresentam alta massa molecular, formados por hidrocarbonetos cíclicos apresentando hetero-átomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre combinados com alguns metais como vanádio, níquel etc.

O petróleo é conhecido desde a Antigüidade, devido a exsudações e afloramentos freqüentes no Oriente Médio. Há indícios de que o petróleo é utilizado há quase seis mil anos. A Arca de Noé teria sido calafetada com betume (Gênesis 6:14) e o berço de Moisés teria sido impermeabilizado com betume antes de ser deixado nas águas do Nilo (Êxodo 2:3).

No início da era cristã, os árabes davam ao petróleo fins bélicos e de iluminação. O petróleo de Baku, no Azerbaijão, já era produzido em escala comercial, para os padrões da época, quando Marco Polo viajou pelo norte da Pérsia, em 1271 (CEPA, 2006).

O betume era largamente utilizado no Mundo Antigo e teria sido empregado na fabricação de esquifes, cisternas e na iluminação noturna; as tochas que ardiam nas residências, ou mesmo nas ruas das cidades egípcias, eram constituídas de feixes de palha embebida no petróleo.

Na cremação dos mortos, os corpos eram untados com betume, facilitando a queima dos tecidos. Feiticeiros faziam augúrios inspirados nas estranhas figuras formadas pelo óleo disperso na superfície das águas (Neiva, 1986).

Em 1556, tornou-se conhecido o Manual sobre Minas e Metalurgia, chamado em latim de “De Re Metallica”, de autoria de Georgius Agricola, onde há citações sobre o petróleo; a obra continha doze livros, cada qual descrevendo um determinado grupo de assuntos.

No Livro XII, o último da série, era estudada uma variedade de sais, solventes, soluções, vidro fundido, betume, petróleo e enxofre, bem como todas as tecnologias, conhecidas na época e relacionadas à extração e preparação desses materiais (Berkeley, 2004).

Na América Latina, há citações do uso do uso medicinal e bélico do betume por parte dos incas e do uso de asfalto do lago do piche de Trinidad, em 1595, por Sir Walter Raleigh, para calafetar navios de sua frota (Petroleumworld, 2004).

Todavia, coube ao americano de New Haven, Edwin Laurentine Drake, a ousadia da perfuração de poços de petróleo, utilizando instrumentos primitivos e praticamente inadequados.

Após dois meses de perfuração, Drake, perfurando um poço terrestre com cerca de 27 metros de profundidade, conseguiu encontrar, em agosto de 1859, o precioso líquido. O poço de Drake localizava-se no fundo do Vale Oil Creek em Titusville, na Pensilvânia. A Figura 2.1 ilustra o poço pioneiro de Drake. Nascia, assim, a indústria que hoje conhecemos como a indústria do petróleo (Pees, 2004).

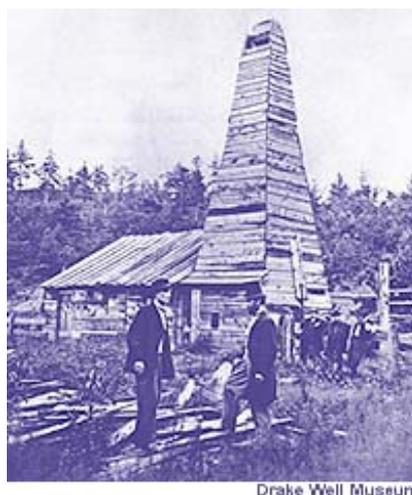


Figura 2.1 – Poço pioneiro de Drake.

Fonte (Pees, 2004).

A primeira refinaria, aberta em 1861, produzia querosene através de destilação atmosférica simples. Seus subprodutos incluíram piche e nafta. Os destiladores eram primitivos, aquecidos com chama direta, formados por um vaso horizontal, tendo um tubulão como elemento resfriador dos vapores produzidos.

Era comum processar até 100 barris de petróleo por dia. Eram produzidos querosene, nafta e um resíduo pesado. Porém, por cerca de 30 anos, o querosene permaneceu como produto desejado, com uso exclusivo na iluminação, em substituição ao óleo de baleia (OSHA, 2005).

Em 1862 John D. Rockefeller construiu sua primeira refinaria. Em 1870, A Standard Oil Co, fundada por ele, tornou-se o maior truste petrolífero dos Estados Unidos (Educaterra, 2005).

Em 1876, a Chevron construiu uma refinaria para processar 60 barris de petróleo por dia, em Newhall, Califórnia, nos Estados Unidos da América. A Figura 2.2 apresenta uma vista dessa refinaria, mostrando a bateria de destiladores em primeiro plano (Chevron, 2005).



Figura 2.2 – Refinaria da Chevron, em 1876.

Também em 1876, Nikolaus August Otto construiu uma máquina de combustão interna que utilizava o ciclo em quatro tempos e operava com combustível líquido. Esse sistema passou a ser conhecido como Ciclo Otto (Engineering, 2005).

Com o desenvolvimento tecnológico no campo da eletricidade, o querosene, usado na iluminação, foi substituído pelas lâmpadas de filamento inventadas por Thomas Alva Edison em 1879 (The Franklin Institute Online, 2005), as quais utilizavam a energia elétrica para produzir luz através da incandescência do filamento.

Deste modo, o principal derivado do petróleo na época, o querosene, passava a ter o seu valor comercial bastante reduzido, pondo em risco o futuro da indústria do petróleo. Se o querosene perdia valor comercial, a gasolina, outrora produto indesejável, passou a valorizar-se com a utilização de motores de ciclo Otto, para o acionamento dos veículos automóveis.

A partir de 1920, com o aumento massivo da produção de veículos automóveis, passaram a ser consumidas quantidades cada vez maiores de gasolina e diesel (HFMGV, 2005).

Em 1930 surgiu a indústria petroquímica tendo como base alguns derivados do petróleo, chamados de petroquímicos básicos, como a nafta petroquímica e os BTX (benzeno, tolueno e xileno), para produzir os petroquímicos secundários, como as olefinas (eteno, propeno, etc) matérias-primas para a produção de produtos, objetos e equipamentos (Copesul, 2005).

Apenas com o advento dos aviões a jato, em 1939, cuja turbina queima querosene, esse combustível voltou a ser amplamente consumido. Além da aplicação militar, as turbinas a gás passaram a ser utilizadas pela aviação civil, fonte segura de consumo de querosene (ALLSTAR, 2004).

A Figura 2.3 apresenta Sir Frank Whittle operando uma turbina a gás, em 1939, conforme quadro pintado por Rod Lovesey, existente no Midland Air Museum (Warbirdforum, 2005).

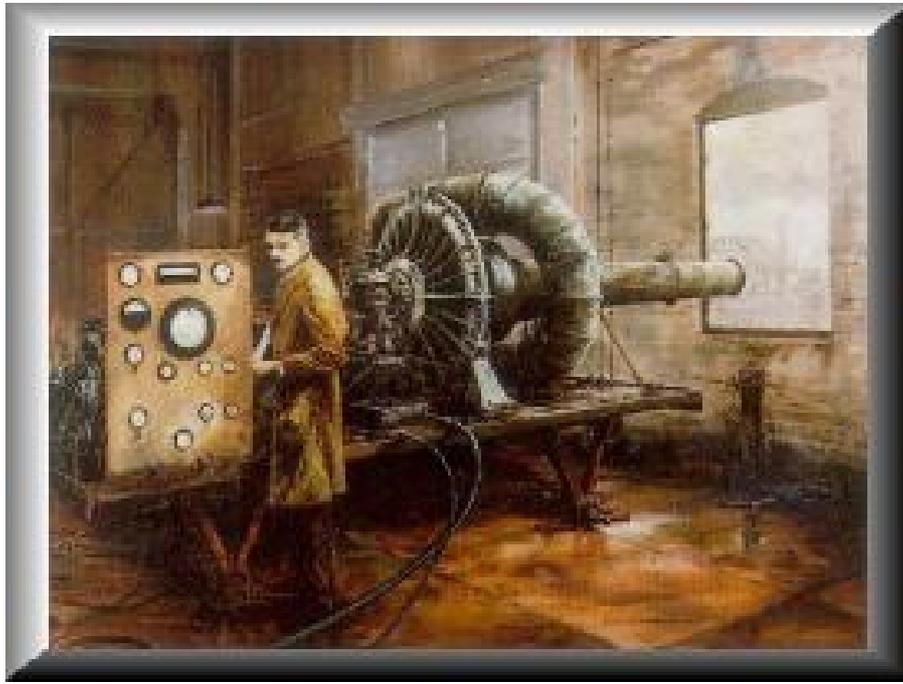


Figura 2.3 - Sir Frank Whittle operando uma turbina a gás em 1939.

Em 1947, a produção mundial diária de petróleo foi de 9 milhões de barris e, em crescimento constante, atingiu 57 milhões de barris/d em 1974, caindo para 53 milhões de barris/d em 1975 e alcançando o valor de 62 milhões de barris/d em 1979; em 1984, a produção caiu para 52 milhões, chegando a 65 milhões de barris/d em 2000 (Adelman, 2002). Em 2006, a produção mundial de petróleo atingiu o valor de 84,2 milhões de barris/d, segundo IEO (2007).

Dessa forma, a indústria de refino teve um impulso fenomenal, garantindo o abastecimento de milhares de veículos e o funcionamento dos parques industriais. A gasolina passou a ser o principal derivado do petróleo, enquanto ocorria uma ampliação do sistema de estradas, exigindo mais asfalto (CEPA, 2003).

À medida que o mercado consumidor foi necessitando de derivados com especificação variada ou novos derivados, os processos de refinação foram evoluindo e, até, surgindo novos processos.

Segundo OSHA (2005), o desenvolvimento histórico da refinação de petróleo, ocorreu conforme o desenvolvimento cronológico a seguir:

- 1862: iniciou-se o processo da destilação atmosférica que destilava o petróleo para obter o querosene, muito utilizado na iluminação; o processo apresentava como subprodutos a nafta e o resíduo pesado, que eram descartados no meio ambiente;

- 1870: como consequência da destilação atmosférica, surgiu o processo de destilação a vácuo, cujo objetivo era produzir óleos lubrificantes, apresentando asfalto e coque residual como subproduto;

- 1913: surgiu o craqueamento térmico que, com a utilização de temperatura, quebrava as moléculas maiores do petróleo, produzindo moléculas menores, visando produzir mais gasolina e tendo óleo residual como subproduto;

- 1916: com o desenvolvimento da química do petróleo, surgiu o processo chamado de adoçamento, que reduzia o odor e o teor de enxofre dos derivados do petróleo, produzindo enxofre como subproduto;

- 1930: surgiu o processo da reforma térmica, que produzia hidrocarbonetos cíclicos a partir de hidrocarbonetos de cadeia aberta, gerando produtos que melhoravam o índice de octano nas gasolinas e gerando um óleo residual;

- 1932: com o desenvolvimento de catalisadores surgiu o processo de hidrogenação, com o objetivo de remover os compostos sulfurosos, melhorando as propriedades das correntes tratadas e tendo enxofre como subproduto;

- 1932: iniciou-se a operação do processo de coqueamento térmico de frações intermediárias do petróleo, buscando aumentar a produção de gasolina à custa da geração de coque como subproduto;

- 1933: teve início o processo de extração com solvente, removendo determinados compostos dos óleos para melhorar o índice de viscosidade dos lubrificantes; hidrocarbonetos aromáticos constituem os subprodutos gerados neste processo;

- 1935: iniciou-se o processo de desparafinação a solvente, visando melhorar o ponto de névoa de derivados do petróleo e tendo compostos graxos como subproduto;

- 1937: com o desenvolvimento dos catalisadores, surgiu o processo de craqueamento catalítico que produz gasolina de alto índice de octano gerando um óleo residual de alta massa molecular com aplicações na indústria petroquímica;

- 1939: desenvolveu-se o processo de viscoredução para reduzir a viscosidade de petróleos, preparando cargas para o processo de destilação atmosférica;

- 1940: inicia-se o processo de alquilação que produz hidrocarbonetos de cadeias ramificadas, para elevar a produção de gasolinas com alto índice de octano, com aplicação, principalmente, na produção de gasolina de aviação;

- 1942: a partir do processo de craqueamento catalítico surge o processo de craqueamento catalítico fluido, no qual o catalisador comporta-se como fluido, que circula continuamente entre o reator e o regenerador, quebrando cadeias longas e produzindo cadeias da faixa do gás liquefeito de petróleo (GLP) e gasolina de alta octanagem; o produto da regeneração do catalisador, o monóxido de carbono (CO) é utilizado como combustível em uma caldeira recuperadora;

- 1950: inicia-se o processo de desasfaltação a propano que, pela remoção dos asfaltenos, propicia o aumento de cargas para o processo de craqueamento; o subproduto gerado é o asfalto, com aplicação nos cimentos asfálticos para pavimentação;

- 1952: entra em operação o processo de reforma catalítica em que hidrocarbonetos de cadeias abertas são transformados em hidrocarbonetos de cadeias cíclicas, sofrendo a seguir desidrogenação, convertendo naftas em compostos aromáticos para a produção de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) que constituem os petroquímicos básicos;

- 1954: surge o processo de hidrodessulfurização, com catalisador seletivo para a remoção do enxofre das frações leves do petróleo, produzindo gás sulfídrico que gera enxofre pelo processo Claus;

- 1956: surge o processo do adoçamento que opera a transformação de mercaptans em dissulfetos, diminuindo o teor de enxofre em correntes leves de derivados de petróleo, em particular para o melhoramento das características do querosene de aviação;

- 1957: entra em operação o processo de isomerização catalítica para a produção de frações com alto índice de octano, preparando cargas para a unidade de alquilação;

- 1960: com a produção de catalisadores adequados, entra em operação o processo de hidrocraqueamento que transforma frações pesadas do petróleo em frações leves, removendo o enxofre e melhorando a qualidade das frações produzidas preparando cargas para o processo de alquilação;

- 1974: surge o processo de desengraxe catalítico que melhora o ponto de névoa das frações médias do petróleo, gerando graxa como subproduto;

-1975: com o aumento da severidade operacional, surge o hidrocraqueamento de resíduos, que transforma frações pesadas em frações da faixa de GLP, gasolina e gasóleo leve e gerando um resíduo pesado.

Com o aumento da extração de petróleo, os poços produtores foram ficando com óleos cada vez mais pesados.

As descobertas de campos de óleos pesados no Canadá e na Venezuela aumentaram as reservas de uma matéria-prima com propriedades diferentes das jazidas consideradas tradicionais.

Para tornar viável o aproveitamento desses óleos pesados, foram surgindo novas tecnologias que ultrapassam os processos acima citados.

2.3 EXPLORAÇÃO DO PETRÓLEO

Na indústria do petróleo, a exploração é a investigação que utiliza métodos geológicos e geofísicos sobre certas áreas terrestres, para a realização de um ou muitos poços exploratórios de pesquisa, em local selecionado, para a avaliação da viabilidade comercial da jazida.

As jazidas petrolíferas têm idades que podem ser contadas em milhões de anos; as jazidas mais novas têm por volta de dez milhões de anos e, as mais antigas, cerca de quatrocentos milhões de anos; uma jazida formada num período de dez a quarenta milhões de anos, pode exaurir-se em um prazo de 75 anos; mantidos os níveis de consumo atuais, o

petróleo que a natureza levou cerca de quatrocentos milhões de anos para formar, poderá esgotar-se em dois ou três séculos (Neiva, 1986).

A perfuração pode ser feita em terra (“onshore”) ou no mar (“offshore”). Na perfuração em terra, a torre de perfuração ocupa o primeiro plano e os equipamentos são dispostos em volta do poço. Na perfuração no mar, os equipamentos são dispostos em uma plataforma, cujas características são função da profundidade local, chamada de lâmina d’água (distância entre a superfície e o fundo do mar, no local da operação da plataforma) e das condições marítimas. Concluída a fase de prospecção e se o poço for considerado de valor comercial, a fase seguinte é a da produção (Thomas, 2001).

Há determinadas zonas sedimentares da Terra, em que as condições mostram-se verdadeiramente favoráveis à existência de petróleo; dentre elas, uma das mais ricas é a bacia sedimentar do Oriente Médio, nas proximidades do Mar Mediterrâneo, Golfo Pérsico, Mar Vermelho, Mar Cáspio e Mar Negro; nelas estão os ricos depósitos do Irã, Iraque, do sudoeste da Rússia, da Arábia Saudita e do Kuwait.

2.4 CARACTERÍSTICAS E TIPOS DE PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, apresentando também outros elementos, como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais, cujas concentrações variam de um campo de óleo para outro. A composição média dos petróleos é apresentada na Tabela 2.1 (OSHA, 2005).

Tabela 2.1 – Composição média do petróleo.

Componente	Quantidade (%)
Carbono	84 – 87
Hidrogênio	11 - 14
Enxofre	0 – 6
Nitrogênio	< 1
Oxigênio	< 1
Metais	< 1
Sais	< 1

Fonte: Adaptado de OSHA (2005).

Segundo Ellis e Paul (1998), o petróleo apresenta três partes diferentes:

a) o óleo, formado pelos hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, podendo conter, ainda, compostos nitrogenados e sulfurosos;

b) as resinas, que envolvem os asfaltenos de modo tal que podem ficar dispersos na fase oleosa; as resinas são formadas por cadeias complexas de radicais de hidrocarbonetos policíclicos, de cor marrom e que apresentam nitrogênio, oxigênio e enxofre; são solúveis em n-pentano mas insolúveis em propano, apresentando altas massas molares, da ordem de 3000 kg/kmol;

c) os alfaltenos são radicais formados por hidrocarbonetos que apresentam compostos combinados com metais, dentre eles o vanádio, níquel e, mais raramente, cálcio; contêm, também, enxofre, oxigênio e nitrogênio; são insolúveis em alcanos leves, mas precipitam com n-hexano (Garcia, 2002).

Várias classificações para os diversos tipos de petróleos têm sido propostas, com objetivos muito distintos e, conseqüentemente, com diferentes parâmetros físicos e químicos usados.

Enquanto refinadores estão mais interessados na quantidade das sucessivas frações de destilação e na composição química ou propriedades físicas destas frações, geólogos e geoquímicos têm mais interesse em identificar e caracterizar os petróleos, para relacioná-los à rocha geradora e medir seu grau de evolução.

A classificação que tem sido mais utilizada para os petróleos, em especial pelos refinadores, foi estabelecida pelo “United States Bureau of Mines” e a ferramenta usada para identificá-los é o fator de caracterização K_{UOP} (“Universal Oil Products”), que é um indicativo da origem e natureza de um petróleo. O Método UOP 375-59(1), embora não sendo uma norma, é utilizado pela indústria do petróleo (Zílio e Pinto, 2002).

O fator de caracterização K_{UOP} pode ser calculado pela Equação 2.1 (Nelson, 1949).

$$K_{UOP} = \frac{(T_B)^{1/3}}{d} \quad (2.1)$$

sendo:

T_B : a temperatura de ebulição média do petróleo em estudo (K);

d : a densidade relativa do petróleo a 15,6°C.

Para os refinadores, em função do valor do fator K_{UOP} , os petróleos podem ser classificados como apresentando base parafínica, mista, naftênica ou aromática, conforme indicado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Classificação dos petróleos quanto à base.

Valor do fator K_{UOP}	Base do petróleo
13	Parafínica
12	Mista
11	Naftênica
10	Aromática

Fonte - UBA (2004).

Zhao et al (2004), mesmo usando o fator K_{UOP} corrigido, conforme a Equação 2.2, após várias experiências, concluíram que o fator K_{UOP} não é aplicável aos pesados petróleos chineses, motivo pelo qual estão desenvolvendo nova ferramenta de caracterização, baseada no conceito de extração e fracionamento de fluido supercrítico.

Assim, para os petróleos pesados chineses, o fator de caracterização desenvolvido apresenta a expressão matemática indicada na Equação 2.2.

$$K_H = 10 \cdot \frac{H/C}{M_n^{0,1236} \cdot \rho} \quad (2.2)$$

sendo:

M_n a massa molar média do petróleo;

ρ a massa específica a 20°C (g/ml);

H/C a relação entre os átomos de hidrogênio e de carbono.

O fator K_H , definido na Equação 2.2, classifica adequadamente os petróleos chineses, mas apresenta variações para petróleos oriundos de outros países.

Nos petróleos parafínicos predominam os hidrocarbonetos de cadeia aberta (normal e ramificada), as parafinas, cuja fórmula geral é representada por C_nH_{2n+2} .

Os petróleos naftênicos caracterizam-se por apresentar, predominantemente, hidrocarbonetos de cadeia fechada (cicloalcanos), com fórmula geral C_nH_{2n} .

Já os petróleos aromáticos apresentam maior concentração de hidrocarbonetos aromáticos, portadores do núcleo formado pelo anel benzênico e a fórmula geral dos hidrocarbonetos aromáticos é C_nH_{2n-2} . Usualmente, apresentam compostos cíclicos de enxofre.

Os petróleos de base mista apresentam hidrocarbonetos das três espécies citadas.

Os metais pesados, como vanádio, níquel e cobre, bem como parte do ferro, encontram-se nas estruturas porfirínicas dos alfatenos (Garcia 2002).

As estruturas porfirínicas são estruturas complexas formadas por radicais cíclicos, constituídos por hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e metais.

Os petróleos também são classificados em “doces” (não ácidos) e ácidos. A acidez de um petróleo é medida pelo índice de acidez (“Total Acid Number” - TAN) e a sua unidade é mgKOH/g de óleo. Óleos ácidos têm TAN > 1,0 mgKOH/g de óleo e óleos não ácidos apresentam TAN < 1,0 mgKOH/g de óleo (Szklo, 2005).

A acidez é provocada pela presença de ácidos naftênicos, os quais, normalmente, participam em maior teor nos óleos pesados.

A acidez dos petróleos brasileiros tem evoluído conforme mostrado na Figura 2.4.

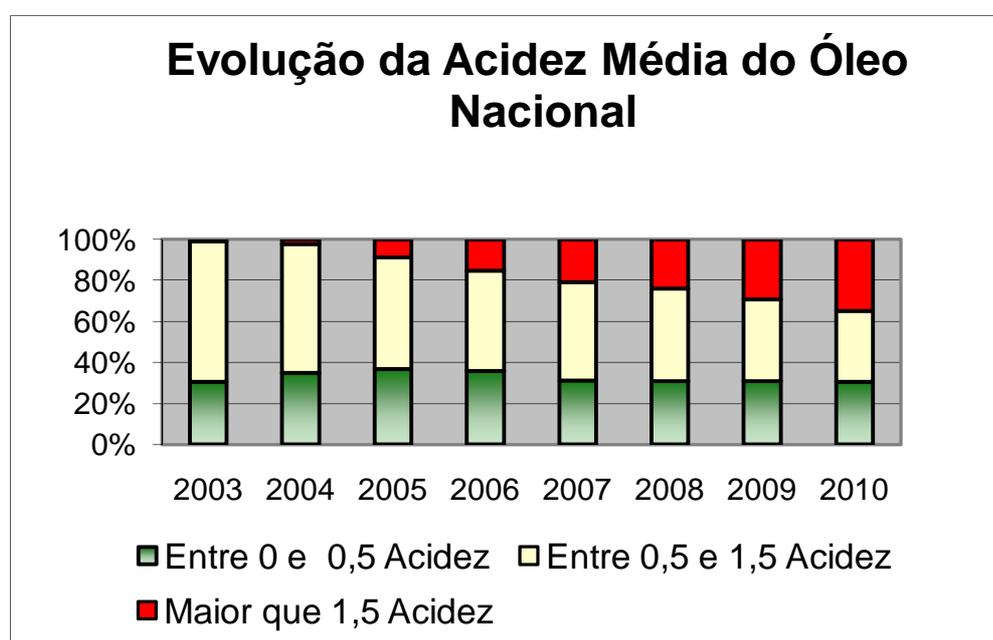


Figura 2.4 – Evolução da acidez dos petróleos brasileiros (Bria, 2005).

Outro índice de caracterização dos petróleos é a sua densidade, normalmente expressa em grau API.

Conforme Himmelblau (1984) a densidade em grau API é definida pela Equação 2.3, na qual d representa a densidade relativa do hidrocarboneto a 15,6 °C (60 °F).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (2.3)$$

Da Equação 2.4 observa-se que, quanto maior a densidade relativa do petróleo, menor é o valor da sua densidade em grau API.

Os petróleos, quanto à densidade em grau API (“American Petroleum Institute”), classificam-se conforme a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Classificação dos petróleos.

Petróleo	Massa específica (g/cm ³)	Densidade grau API
Extrapesado	>1.0	<10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Médio	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Leve	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superleve	< 0.83	> 39

Fonte: IMP (2004) e Petrobras/Glossário (2005).

Devido à própria composição da jazida de petróleo, à medida em que a extração aumenta, mais pesado o óleo vai ficando; com o aumento da densidade, aumenta, também, o teor de alguns contaminantes, dentre eles o enxofre (Swain, 1997).

A Figura 2.5 mostra a evolução do grau API e do teor de enxofre das cargas de petróleo processadas pelas refinarias norte-americanas (EIA, 2002).

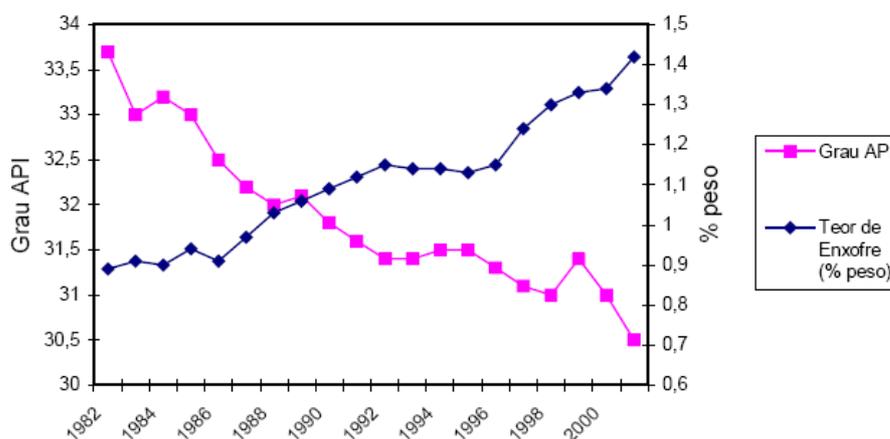


Figura 2.5 - Evolução do grau API e teor de enxofre das cargas processadas pelas refinarias dos EUA. Fonte: EIA (2002).

A Tabela 2.4 mostra a evolução do grau API das cargas de petróleo processadas pelas refinarias norte-americanas (EIA, 2007). Com a diminuição do grau API, aumenta a possibilidade de os petróleos apresentarem teores mais elevados de alguns contaminantes, dentre eles o enxofre (Swain, 1997).

Tabela 2.4 – Variação percentual do total de petróleo importado pelos Estados Unidos por grau API.

Ano	<20,0	20,1 a 25,0	25,1 a 30,0	30,0 a 35,0	35,1 a 40,0	40,1 a 45,0	>45,1
1978	1,26	3,57	7,93	38,79	31,66	13,48	3,31
1980	1,70	6,18	9,25	38,43	27,02	13,56	3,85
1985	7,62	20,46	11,19	27,14	24,93	4,02	4,65
1990	3,64	14,96	18,13	34,44	23,21	2,94	2,67
1995	4,52	18,38	17,04	31,51	23,81	2,98	1,76
2000	6,21	18,88	13,41	36,90	19,83	3,44	1,35
2001	7,97	20,78	11,60	36,10	19,63	2,71	1,21
2002	8,28	22,29	11,44	35,28	18,29	2,67	1,75
2003	8,29	24,25	9,97	35,60	17,19	2,70	1,9
2004	11,13	23,70	8,18	34,57	17,68	2,10	2,64
2005	11,94	22,83	10,20	31,87	16,92	3,68	2,55
2006	13,10	23,40	11,13	28,32	15,60	5,69	2,76

Fonte: EIA (2007).

A Tabela 2.4 mostra que a participação dos petróleos pesados apresentou um forte acréscimo enquanto que a participação dos petróleos médios e leves apresentou um claro declínio.

Atualmente, as refinarias dos EUA processam um valor médio de 14,8 milhões de barris de petróleo por dia, dos quais cerca de 10,2 milhões de barris de petróleo por dia são importados (DOE/EIA, 2007).

Do petróleo importado, 33% vêm dos países da OPEP (menos Arábia Saudita), 15% vêm da Arábia Saudita, 36% vêm dos países não OPEP (menos Canadá) e 16% vêm do Canadá. Portanto, com base nesses dados, fica evidenciado o aumento da oferta de petróleos pesados no mercado internacional (USC, 2006).

Assim, os refinadores estão sendo forçados a processar crus mais pesados, que dificultam a extração a partir do poço de produção, causam problema no transporte pelos oleodutos; os refinadores precisam, também, de novos equipamentos para o processo de separação água-óleo e produzem mais de 50% de frações residuais, causando problemas às refinarias convencionais (Zhao et al, 2004).

Como os EUA importam petróleo de vários países, fica caracterizado que os petróleos estão ficando cada vez mais pesados.

2.4.1 Petróleos Convencionais e Petróleos não Convencionais

Outra caracterização consiste em considerar os petróleos como convencionais e não convencionais (USGS, 2003).

Os óleos convencionais apresentam grau API mínimo de 22 e viscosidade, à temperatura do reservatório, de até 100 cP (centipoise), segundo USGS (2003).

Segundo Mandil (2002) os óleos não convencionais são todos os crus com grau API abaixo de 20.

Óleos pesados têm grau API entre 10 e 20. Óleos extra pesados e betumes têm grau API abaixo de 10 e a diferença entre eles está nas respectivas viscosidades à temperatura do reservatório: maior do que 10.000 cP para os betumes e menor do que 10.000 cP para os óleos extra pesados.

Os óleos não convencionais freqüentemente resultam de oxidação bacteriana de óleos convencionais, dentro da rocha reservatório, influenciando nas propriedades físicas e químicas, as quais são geralmente degradadas, diminuindo o grau API, aumentando a viscosidade e tornando mais elevados os teores de metais pesados, enxofre e nitrogênio.

Estas propriedades fazem com que sejam necessárias soluções específicas para a produção, transporte e refinação.

Tais soluções já existem, mas necessitam de inovações tecnológicas para tornarem-se mais atrativas, economicamente, a exploração destes crus não convencionais e reduzir substancialmente os problemas ambientais associados.

A Figura 2.6 ilustra a caracterização dos petróleos pesados, extrapesados e betume quanto à densidade API e viscosidade dinâmica em centipoise (Saniere *et al*, 2004).

Existem grandes jazidas de óleos não convencionais no Canadá e na Venezuela, que atingem uma cifra total entre 3 a 4 trilhões de barris, com potencial de recuperação da ordem de 600 bilhões de barris, podendo atender, satisfatoriamente, as futuras necessidades de derivados para consumo mundial (USGS, 2003 e Hirsh *et al*, 2005).

Os óleos de Athabaska (Canadá) e o óleo Boscan (Venezuela) possuem um alto teor de enxofre (4,27 e 5,27% respectivamente, em massa).

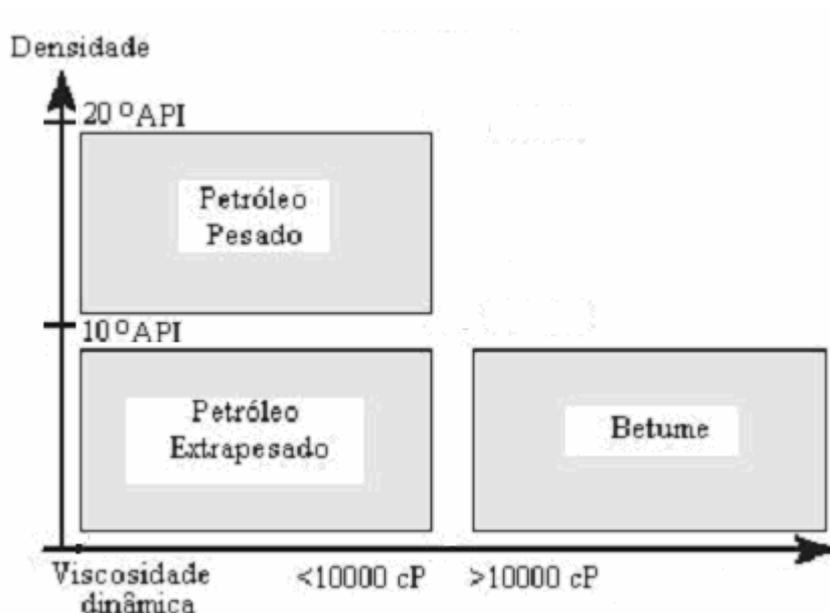


Figura 2.6 – Classificação de petróleos convencionais e não convencionais em função da viscosidade dinâmica e densidade API.

Os petróleos pesados estão amplamente distribuídos em todo o mundo. Metade das reservas mundiais de petróleo é representada pelos petróleos pesados e materiais betuminosos.

A biodegradação é apenas um dos diversos processos que podem alterar as propriedades de um reservatório de petróleo.

Este processo é causado por bactérias que ganham acesso ao reservatório através do fluxo de água de percolação. Estima-se que cerca de 10% das reservas mundiais de petróleo têm sido perdidas por biodegradação e cerca de 10% têm sua composição alterada.

Além da biodegradação, durante o processo de maturação, as rochas matrizes podem gerar petróleo com diferentes propriedades, o que depende do ambiente sedimentar do reservatório.

Durante o processo de migração e acumulação, pode ocorrer a separação das diversas frações do petróleo, semelhantes às operações de desasfaltação e fracionamento por evaporação, por causa do fluxo do óleo pela rocha porosa, originando mudanças na composição do petróleo, produzindo, algumas vezes, os petróleos pesados (Dou et al, 1998).

No Brasil há óleos pesados, tais como:

- 1) o óleo Marlim que apresenta baixo teor de enxofre (0,78 %), é pesado (grau API 19,2) e ácido (1,2 mg KOH/g), sendo produzido em campos “offshore”, na Bacia de Campos;
- 2) o petróleo Jubarte, com grau API 17, é extraído da parte norte da Bacia de Campos;
- 3) o petróleo Siri, com grau API 13, na parte “onshore” da Bacia do Espírito Santo.

Das reservas provadas da Petrobras, 3 bilhões de barris são de óleos com densidade abaixo de 19° API (Revista Petro & Química, 2005).

Na área de óleo pesado, as pesquisas visam tornar viável a exploração de acumulações offshore por seu menor valor agregado e pelo fato de não existir, em nível mundial, tecnologia para extração.

A pesquisa que está dando resultados mais promissores é a do escoamento bifásico em dutos do tipo “coreflow”. Esta estratégia tem a função de resolver um dos problemas que mais inviabilizam a produção do óleo pesado: a dificuldade de escoamento nos dutos, em função da sua viscosidade.

Pelo método normal, o óleo e a água produzida no poço se misturam nos dutos. Já o “coreflow” tem um dispositivo difusor da água, que é orientada para a parede do tubo, deixando o óleo circular pelo meio.

Resultado: o coreflow reduz em até 225 vezes a perda de carga provocada pelo atrito do óleo com o tubo (Obregón, 2001 e UNICAMP, 2006).

2.4.1.1 Reservas Mundiais de Petróleos Convencionais

De acordo com as últimas estimativas, mais de três quartos das reservas mundiais de petróleo estão localizados nos países pertencentes à OPEP.

Grande parte das reservas da OPEP encontra-se no Oriente Médio, na Arábia Saudita, Irã e Iraque os quais contribuem com 57% das reservas totais da OPEP.

Atualmente, as reservas da OPEP atingem a cifra de 900 bilhões de barris (OPEC, 2005).

A Figura 2.7 mostra a relação das reservas de petróleo, em 2004, entre os países pertencentes à OPEP, detentores de 78% das reservas petrolíferas mundiais e os países não participantes da OPEP, os quais contribuem com 22%. Na mesma Figura vê-se a contribuição de cada país participante da OPEP.

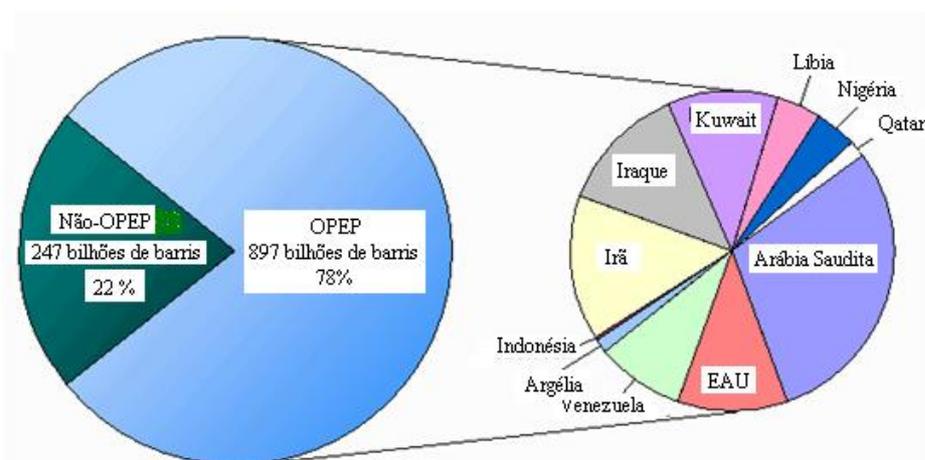


Figura 2.7 – Reservas mundiais de petróleo de países alinhados e não alinhados à OPEP em 2004. EAU é a abreviação de Emirados Árabes Unidos.

2.4.1.2 Reservas Mundiais de Petróleos não Convencionais

O Ocidente tem 69% das reservas mundiais, tecnicamente recuperáveis, de petróleo pesado e 82% das reservas mundiais de betume, também tecnicamente recuperáveis. O Oriente, por sua vez, conta com 85% das reservas mundiais de petróleo leve.

Os petróleos pesados e o betume estão presentes em todo o mundo, conforme apresentado na Tabela 2.5 (Meyer et Attanasi, 2003).

As grandes acumulações de petróleo pesado encontram-se na região do Orinoco, na Venezuela, que contém 90% do total mundial de petróleo extrapesado.

Oitenta por cento das reservas conhecidas de betume encontram-se na região de Alberta, no Canadá. Juntos, esses dois depósitos de hidrocarbonetos contêm cerca de 3.600 bilhões de barris.

O volume tecnicamente recuperável estimado de petróleo pesado (434 bilhões de barris) e betume (651 bilhões de barris), em acumulações conhecidas é aproximadamente igual às reservas de petróleos convencionais, remanescentes na Terra, conforme Tabela 2.5 e Figura 2.8.

Tabela 2.5 – Distribuição, por região, de reservas tecnicamente recuperáveis de petróleo pesado e de betume em bilhões de barris (BBO).

Região	Petróleo pesado		Betume	
	Fator de Recuperação ⁽¹⁾	Tecnicamente Recuperável (BBO)	Fator de Recuperação ⁽¹⁾	Tecnicamente Recuperável (BBO)
América do Norte	0,19	35,3	0,32	530,9
América do Sul	0,13	265,7	0,09	0,1
Ocidente	-	301,7	-	531,0
África	0,18	7,2	0,10	43,0
Europa	0,15	4,9	0,14	0,2
Oriente Médio	0,12	78,2	0,10	0,0
Ásia	0,14	29,6	0,16	42,8
Rússia	0,13	13,4	0,13	33,7
Oriente	-	133,3	-	119,7
Total Mundial	-	869,3	-	1301,4

(1) Fatores de recuperação baseados em estimativas técnicas, publicadas por produtores de petróleos pesados e betume. Quando indisponíveis, foram considerados valores, para o fator de recuperação, da ordem de 10% e 5% para petróleo pesado e betume em reservatórios formados por arenito ou por carbonato, respectivamente (Meyer et Attanasi, 2003).

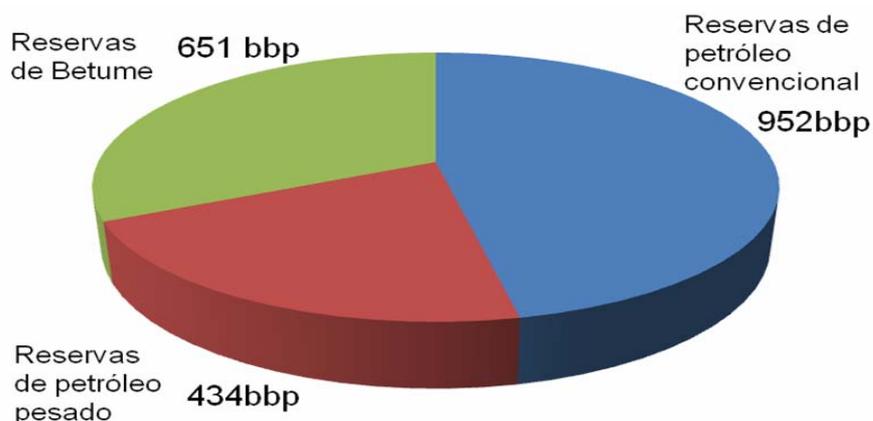


Figura 2.8 – Distribuição mundial das reservas de petróleos convencionais e não convencionais, em bilhões de barris.

Fonte: Meyer et Attanasi, 2003.

2.5 PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

As jazidas petrolíferas estão sujeitas à pressão, seja da água que se encontra abaixo delas, seja do gás que se encontra sobre elas ou dissolvido no petróleo; desse modo, a pressão tende a forçar a subida naturalmente do petróleo à superfície e o escoamento continua

enquanto o gradiente de pressão entre a jazida e o exterior, seja suficiente para manter a operação, neste caso chamada de produção por surgência; à medida que o gradiente de pressão vai diminuindo, também vai diminuindo a produção de petróleo; para que a produção por surgência não se torne antieconômica, o petróleo deverá ser impulsionado artificialmente até a superfície (Szklo, 2005).

Embora a ocorrência de betume e óleo extrapesado seja mundial, em Alberta, no Canadá é onde ocorrem as maiores jazidas, representando 85% do total mundial; as estimativas apontam para a existência de 1,7 trilhões de barris. Semelhantemente, os depósitos de óleo extrapesado do Orinoco, na Venezuela, representam, aproximadamente, 90% do total do óleo encontrado no mesmo local; as reservas desse óleo alcançam o montante em torno de 3,6 trilhões de barris, apresentando condições economicamente favoráveis de produção (WEC, 2001).

Devido à composição química do óleo não convencional, devem ser adotados métodos diferentes para a produção desse tipo de cru. Em alguns casos, é injetado um diluente no poço e utilizado vapor de água para deslocar o material diluído, tornando possível a recuperação do óleo. Outro processo adotado, fruto do desenvolvimento tecnológico, é o processo SAGD (Steam-Assisted Gravity Drainage) que, utilizando vapor de água, diminui a viscosidade do óleo pelo aumento da temperatura de parte do reservatório, permitindo a drenagem por gravidade para poços operados por sondas horizontais, conforme Figura 2.9. Outra tecnologia, para retirar dos poços os crus extrapesados, consiste na utilização de um diluente, como o condensado de gás natural, para melhorar a mobilidade do cru; o diluente é recuperado e reutilizado (WEC, 2001).

Estes crus pesados normalmente são melhorados, do ponto de vista de viscosidade e densidade, em instalações industriais próximas ao campo de produção, pelo processo RTP (Rapid Thermal Process), que é um tipo brando de pirólise, obtendo-se um óleo sintético com densidade de 21° API, aceitável como carga para uma refinaria projetada para processar óleo convencional (Freel e Graham, 2000; Ensyn, 2002).

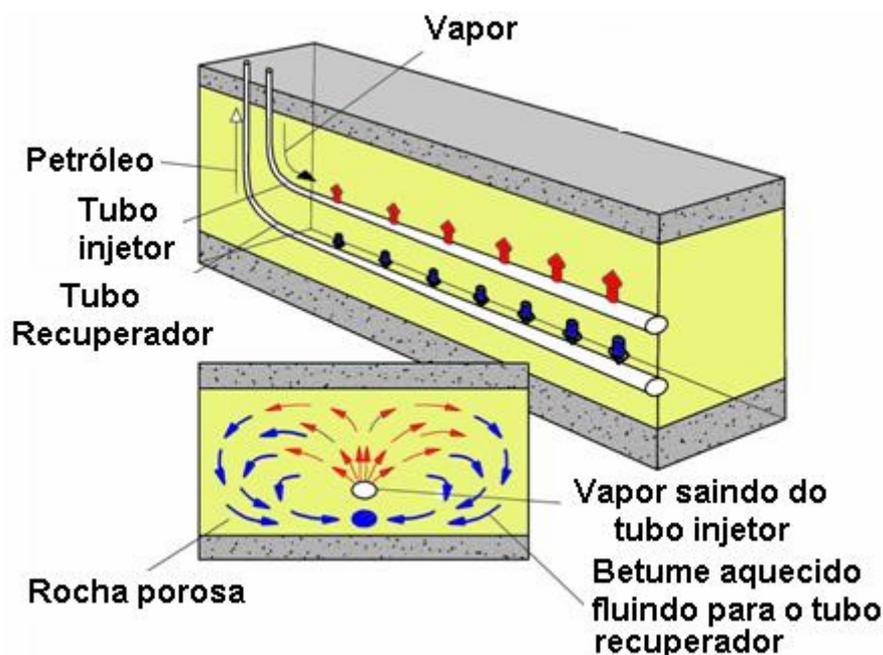


Figura 2.9 – Ilustração do processo SAGD, segundo WEC (2001).

Segundo CHOA (2006), utilizando o processo RTP da Ensyn, o betume do Athabasca, com densidade API entre 7,8 a 8,2, teve a sua viscosidade cinemática reduzida de 40.000 cSt (centi Stokes) a 40 °C, para 120 cSt a 40 °C. O teor de frações residuais passou de 46 a 52%, no óleo bruto, para 27 a 29% no óleo após o tratamento com o processo RTP.

Ali (2003) afirma que a produção de óleo pesado com injeção de vapor é uma realidade, mas a combustão in situ é um processo especial, que pode ser utilizado nos casos em que não é possível o uso do vapor de água.

Segundo Hirsch et al (2005) os óleos não convencionais apresentam potencial para satisfazer as necessidades mundiais futuras de derivados de petróleo.

2.5.1 Produção de Petróleo em Águas Profundas

Conforme Milani et al (2000), a partir de 1985 ocorreu uma acelerada busca pelas riquezas petrolíferas situadas em águas rasas, profundas e ultraprofundas (lâminas d'água até 600 m, de 600 a 2000 m e superiores a 2000 m, respectivamente) e dos taludes e sopés das margens continentais de determinadas regiões do planeta. Esta corrida, motivada pelos contínuos aumentos do preço do petróleo impostos pelo mercado internacional, pelo decréscimo das reservas e produções de petróleo dos países industrializados e economicamente emergentes (USA, Canadá, Reino Unido, França, Itália, Brasil) e pela instabilidade política das principais regiões exportadoras de petróleo, trouxe consigo um

desenvolvimento tecnológico sem paralelo na indústria petrolífera. Atualmente, a exploração e a produção de petróleo em águas profundas merecem um capítulo à parte na história da indústria petrolífera mundial.

A indústria petrolífera, liderada pela Petrobras, lançou-se de maneira maciça na prospecção de petróleo nas águas profundas. Cerca de 12 bilhões de barris de reservas foram encontradas pela Petrobras na Bacia de Campos (Guardado et al., 1990, apud Milani et al 2000). Esta bacia foi o laboratório mundial do desenvolvimento tecnológico, que nos últimos quinze anos permitiu a entrada em produção de campos situados em lâminas d'água desde 400m (Campo de Marimbá) até 1900m (Campo de Roncador). O Golfo do México, liderado pela Shell, participou desta “corrida”, fornecendo um grande número de descobertas que, embora apresentassem volumes significativamente inferiores aos da Bacia de Campos (cerca de 3 bilhões de barris de reservas), puderam ser colocados em produção pelo imenso mercado faminto de energia situado em suas adjacências e pela gigantesca infra-estrutura já existente em suas águas rasas. Vinte campos de petróleo situados, em lâminas d'água entre 600 e 1600m já entraram em produção no Golfo do México.

A costa oeste da África, notadamente nas águas profundas de Angola (delta do Congo) e Nigéria (delta do Niger), completam o chamado “triângulo dourado das águas profundas”. Uma série impressionante de descobertas feitas por companhias como a Elf e a Total (hoje TotalFinaElf), Esso (hoje ExxonMobil), British Petroleum (hoje BP-Amoco) e Texaco já somam cerca de 8 bilhões de barris de reservas.

2.6 TRANSPORTE DE PETRÓLEO

Quando a produção é em terra (“onshore”), o petróleo é transportado, através de oleodutos, para o parque de armazenamento constituído por tanques normalmente de teto flutuante, devido à presença de compostos leves no petróleo. Quando a produção é no mar (“offshore”), as operações de transporte são mais complexas, necessitando de navios petroleiros adaptados para receber a produção das plataformas e toda uma infraestrutura própria, na qual navios petroleiros recebem a carga do navio tanque cisterna, com segurança operacional e sistemas de proteção ambiental, ou através de dutos. Os navios petroleiros transferem a sua carga para os terminais de armazenamento, que são parques de tancagem em terra; dos terminais o petróleo é enviado às refinarias, através de oleodutos (Neiva, 1986).

Devido à sua alta viscosidade, os petróleos extrapesados geram atrito extremamente alto com a parede dos tubos do oleoduto, produzindo grandes perdas de carga durante o escoamento. A grande perda de carga do escoamento tem significativa importância no dimensionamento do diâmetro e espessura dos tubos, da especificação das bombas e da quantificação da energia necessária ao transporte do cru pelo oleoduto (Mandil, 2002)

Para o transporte de óleos não convencionais (extrapesados e betume) por oleodutos, há duas opções: ajustar a viscosidade, utilizando um solvente adequado, que deve ser reciclado ou usar um dos processos que modificam a qualidade do óleo, como a conversão parcial *in situ* (“upgrading”); a outra opção é aumentar o aquecimento da linha do oleoduto, de modo a garantir que a viscosidade do óleo, esteja dentro dos limites exigidos pela operação do oleoduto, sendo esta opção amplamente conhecida e bastante utilizada, mas com a desvantagem de apresentar altos custos devido ao uso de vapor de água, aumento da corrosividade do óleo e custos de instalação e manutenção do isolamento térmico (Gupta e Bruijn, 2000 e Mandil, 2002); esta opção torna-se impossível nas operações “offshore”.

2.7 PROCESSAMENTO DE PETRÓLEO

As refinarias, normalmente, processam misturas de petróleo, convenientemente dosadas em função da composição do cru. Processar petróleo significa submetê-lo a diversas operações unitárias e conversões químicas, para a obtenção das mais diferentes frações do petróleo, as quais são chamadas de derivados do petróleo; os derivados do petróleo apresentam-se na forma gasosa, líquida e sólida (CEPETRO, 2005).

As operações unitárias são processos nos quais não ocorrem reações químicas, isto é, não há mudança na estrutura da matéria, aplicando-se a qualquer tipo de indústria; como exemplos temos os processos de bombeamento, aquecimento (sem decomposição do material), destilação fracionada do petróleo, resfriamento de correntes de processo industrial, produção de misturas homogêneas ou heterogêneas, dissoluções, etc (Gomide, 1980).

Por outro lado, nas conversões químicas, as substâncias sofrem transformações quantificadas através das reações químicas, aplicando-se o conceito, também, para qualquer tipo de indústria; como exemplo de conversão química, temos a polimerização do eteno, o craqueamento do petróleo para a produção de coque, o craqueamento catalítico fluido do gasóleo, para a produção de gasolina etc.

2.7.1 Processamento de Petróleo Convencional

Dos terminais, o petróleo é transportado por oleodutos para as Refinarias de Petróleo, onde o petróleo fica armazenado em grandes tanques, de teto flutuante, integrantes do parque de tancagem; nestes tanques, após o devido repouso, ocorre a primeira separação da água que acompanha o petróleo.

Há vários esquemas de processamento de petróleo, mas a primeira etapa do processamento ocorre nas unidades de destilação, nas quais os principais equipamentos são as colunas de fracionamento que apresentam uma linha de carga e tem correntes de saída no topo, meio e fundo, por onde saem as diversas frações do petróleo, sem sofrer transformação química (ANP, 2003).

Como um dos esquemas, pode ser citado que, dos tanques de armazenamento, o petróleo é bombeado para a unidade de destilação atmosférica, na qual o petróleo passa pelo processo de dessalgação, para remoção dos sais e da água que acompanham o petróleo desde o poço de produção; a seguir, o petróleo é pré-aquecido pela corrente de fundo da coluna e aquecido em fornos, a cerca de 380 °C, bombeado para alimentar a coluna de fracionamento; nesta coluna, que opera à pressão atmosférica, o petróleo é separado em gases, GLP (gás liquefeito de petróleo), nafta, gasolina de destilação direta, querosene e óleo diesel; o produto de fundo da coluna de destilação é chamado de cru reduzido e, após trocar calor com a corrente de alimentação dos fornos, constitui a matéria-prima para a Unidade de Destilação a Vácuo.

Na unidade de destilação a vácuo, o cru reduzido é aquecido a cerca de 480 °C e alimenta a coluna de destilação a vácuo, a qual opera com pressão de cerca de 70 mmHg; esta coluna separa os gases, gasóleo leve e gasóleo pesado, produzindo pelo fundo uma corrente chamada de resíduo de vácuo, matéria-prima para a fabricação dos diversos tipos de óleo combustível, asfalto e para alimentar a unidade de coque de petróleo.

O gasóleo produzido na unidade de destilação a vácuo serve como matéria-prima para a unidade de craqueamento catalítico fluido (UCCF ou UFCC – “Fluid Catalytic Cracking Unit”). Nesta unidade a carga, após aquecimento em forno, a cerca de 480 °C, é alimentada ao conversor, misturando-se ao catalisador (em geral de platina / alumina, bentonita ou sílica). Este catalisador, que se comporta como fluido circulante, é formado por pequenas esferas, onde se localizam os centros ativos que promovem o craqueamento, isto é, a quebra das grandes moléculas dos hidrocarbonetos formadores do gasóleo. O craqueamento produz novos hidrocarbonetos da faixa dos gases, GLP, nafta e gasolina, que são separados na coluna

fracionadora da unidade; algumas moléculas sofrem polimerização, dando origem ao chamado óleo decantado, produto de fundo da fracionadora. Os gases e a gasolina são tratados em sub-unidades de remoção de compostos sulfurosos e bombeados para os seus respectivos sistemas de armazenamento. O catalisador fica impregnado de carvão e, após separação da corrente de processo, é regenerado para manter o nível adequado de conversão, retornando a seguir ao processo; nessa regeneração forma-se um gás rico em monóxido de carbono, que é queimado em uma caldeira recuperadora. Assim, a UFCC aumenta o rendimento do barril de petróleo em relação à produção de gasolina.

A Unidade de Coque de Petróleo tem como carga o resíduo de vácuo que, juntamente com um reciclo de gasóleo, alimenta a coluna fracionadora da unidade; desta fracionadora saem gases, gasolina, gasóleo e um produto de fundo que é aquecido a cerca de 580 °C, em fornos que operam em paralelo; nestes fornos ocorre o craqueamento das moléculas dos hidrocarbonetos pesados; a corrente efluente dos fornos, através de uma válvula controladora, alimenta um dos dois tambores de coque, onde o coque vai se depositando, no sentido do fundo para o topo do tambor; a corrente do topo do tambor retorna à fracionadora da unidade e é a responsável pela produção dos gases, gasolina e gasóleo. A unidade possui dois tambores de coque, pois, enquanto um está acumulando coque, o outro está em operação de descarregamento do coque anteriormente produzido.

O coque produzido é chamado de coque verde, devido ao seu teor de voláteis.

Este coque é matéria-prima para outra unidade de processamento, que normalmente não integra o sistema de processamento de petróleo e que produz o coque calcinado.

O esquema de processamento de petróleo pode também apresentar unidades de tratamento de querosene, para produzir querosene de aviação, unidade de remoção de enxofre do óleo diesel e unidade de produção de gasolina de aviação.

A Figura 2.10 apresenta um fluxograma simplificado de um modelo de processamento de petróleo (ANP, 2003).

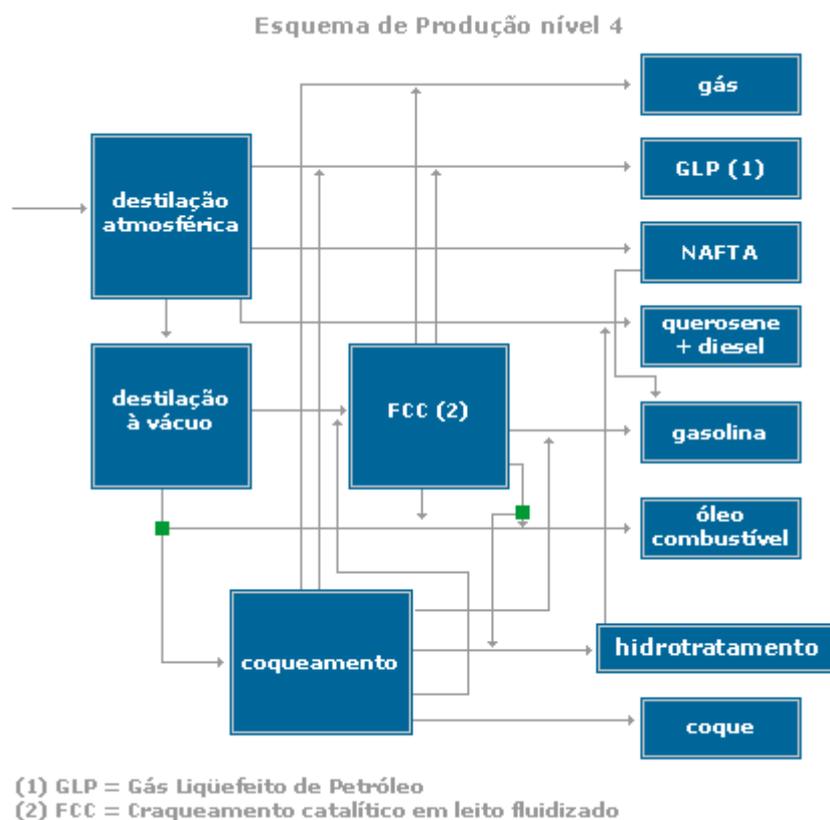


Figura 2.10 – Esquema de refino.

2.7.2 Processamento de Petróleo não Convencional

O “upgrading” do produto do fundo de barril é um dos mais importantes desafios no processamento de petróleos pesados. A composição e a diferente estrutura molecular dos petróleos pesados, em relação aos demais tipos de petróleo, consiste predominantemente na alta concentração de hetero-átomos (dentre eles o oxigênio, o nitrogênio, o enxofre e alguns metais), variando muito em função da origem do petróleo pesado. Os metais, como vanádio (V) e níquel (Ni) são frequentemente os hetero-átomos mais abundantes, causadores de impurezas nos petróleos pesados. Em geral, as metaloporfirinas concentram-se nas resinas e, principalmente, nos asfaltenos, integrantes dos blocos das pirrolidinas. O nitrogênio está presente na forma de radicais nitrogenados fixados no núcleo das pirrolidinas. Assim, a elevada massa molecular apresentada pelos petróleos pesados, origina-se das pirrolidinas que apresentam o níquel e o vanádio na forma de complexos metálicos. Além destas estruturas que apresentam metais, há outras estruturas pirrolíticas que se associam com outros hidrocarbonetos, tais como os asfaltenos (Rana et al, 2005).

Devido à sua maior viscosidade, a operação de dessalgação de óleos pesados exige mudanças no projeto da dessalgadora, face à dificuldade de coalescência das gotículas de água dispersas no petróleo, prejudicando a remoção dos sais contidos na massa do petróleo.

As colunas de destilação, atmosférica e a vácuo, devem ser redimensionadas para aumentar a capacidade de fundo, face à maior vazão de frações pesadas que são retiradas pela base dessas colunas.

O processamento de óleos pesados gera mais resíduo de vácuo, tornando necessária a inclusão de mais unidades de craqueamento (térmico e catalítico) e coqueamento no esquema de refino, para manter a produção de frações leves (GLP, gasolina e diesel) em nível adequado ao atendimento crescente do mercado consumidor.

Para processar os petróleos cada vez mais pesados e com maior teor de contaminantes, mormente os compostos sulfurosos, torna-se necessário que no esquema de refino seja aumentado o número de unidades de hidrotratamento, o que implica em demanda considerável de hidrogênio.

Além disso, o maior teor de metais nesses petróleos eleva a taxa de desativação dos catalisadores usados nas unidades que operam com transformações químicas, quais sejam craqueamento catalítico fluido, reforma catalítica, hidrotratamento etc. (Afonso et al, 2004).

O processamento de petróleos ácidos obriga o refinador a adotar algumas medidas para minimizar a taxa de corrosão dos equipamentos, principalmente nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo, pois no processo destas unidades há a liberação de compostos ácidos. Para evitar altas taxas de corrosão dos equipamentos, são propostas algumas soluções clássicas: a) diluição: mistura com outros petróleos menos ácidos (limitada); b) uso de inibidores de corrosão (temporário); c) adequação metalúrgica das unidades de destilação (Bria, 2005).

Como será visto no item seguinte (2.7.2.1) uma tendência que está mostrando grande possibilidade de permitir o uso de refinarias tradicionais, projetadas para processar óleos convencionais, é o processo de conversão do óleo não convencional em cru sintético, com características operacionais semelhantes às dos óleos convencionais.

2.7.2.1 Processo para Conversão de Petr6leos n6o Convencionais em Petr6leos SInt6ticos

O processo de converter 6leo pesado e betume, considerados 6leos n6o convencionais, em 6leo cru sInt6tico 6 chamado de Processo de Eleva76o do Grau API (“Upgrading”). (CAPP, 2006).

Dois processos distintos s6o usados para converter 6leo pesado e betume (Oballa e Oballa, 1994):

- rejei76o do carbono atrav6s dos processos de coqueamento retardado ou de coqueamento com leito fluidizado;
- hidrocraqueamento via hidrogena76o catal6tica em leito expandido.

O processo com rejei76o de carbono, segundo OTS (2006), tem o seu fluxograma simplificado apresentado na Figura 2.11.

O processo inicia-se com a adi76o do diluente, normalmente condensado de g6s natural (C_{5+}), ao 6leo pesado ou ao betume, para possibilitar o bombeamento do material dilu6do pelo oleoduto, desde o campo de produ76o at6 a planta de atualiza76o (“Upgrader”).

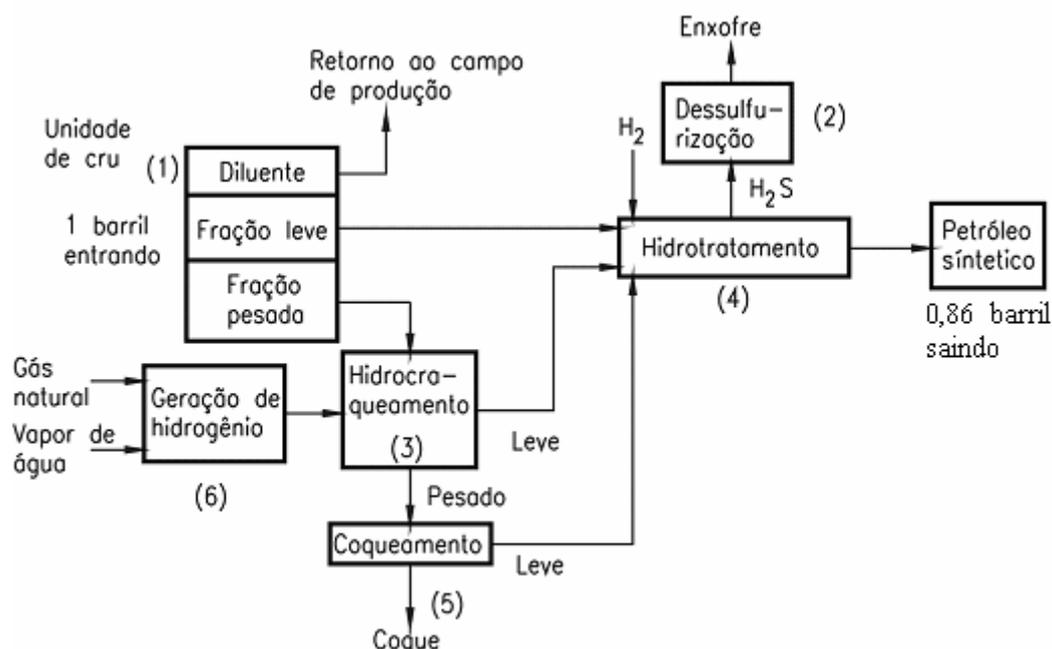


Figura 2.11 – Fluxograma simplificado de processamento de 6leo n6o convencional, com produ76o de coque, enxofre e 6leo sInt6tico.

Na Unidade de Cru (unidade 1), a carga é submetida a uma destilação fracionada, gerando as seguintes correntes;

- o diluente é separado e retorna ao campo de produção por um oleoduto paralelo ao oleoduto anteriormente usado para transportar o material diluído;
- as frações leves são encaminhadas para a Unidade de Hidrotratamento (unidade 4);
- as frações pesadas vão alimentar a Unidade de Hidrocraqueamento (unidade 3);

Na Planta de Geração de Hidrogênio (unidade 6), o hidrogênio é produzido pela reforma de gás natural com vapor de água; a corrente de hidrogênio alimenta a Unidade de Hidrocraqueamento (unidade 3).

Na Unidade de Hidrocraqueamento as moléculas grandes da corrente são quebradas cataliticamente pelo hidrogênio, gerando duas correntes:

- uma corrente de frações leves que, juntamente com as frações leves das unidades 1 e 5, alimentam a Planta de Enxofre (unidade 2);
- uma corrente de frações pesadas que alimenta o Processo de Coqueamento (unidade 5).

O Processo de Coqueamento (unidade 5) pode ser o coqueamento retardado ou o coqueamento em leito fluidizado; desta unidade saem duas correntes:

- a corrente formada pelas frações leves produzidas no processo e que vão alimentar a Unidade de Hidrotratamento;
- a corrente formada pelo coque de petróleo.

A Unidade de Hidrotratamento (unidade 4) recebe hidrogênio da Planta de Hidrogênio e trata, cataliticamente, as correntes leves das unidades (1), (3) e (5), produzindo duas correntes:

- a corrente de H_2S (gás sulfídrico) que alimenta a Planta de Enxofre;
- a corrente desejada do processo, que é o óleo cru sintético, com baixo teor de enxofre e densidade API com valor adequado para ser utilizado por uma refinaria projetada para processar óleo convencional.

A Planta de Enxofre (unidade 2) é alimentada pela corrente de H_2S e, pelo Processo Claus (Marques, 2004), produz enxofre na forma livre.

Assim, este tipo de processamento de óleos não convencionais, além de produzir óleo sintético, produz também coque de petróleo e enxofre. Como o coque é produzido pela fração pesada efluente do hidrocraqueamento, é de se esperar que o coque apresente teor de enxofre

menor do que o teor de enxofre do coque de petróleo produzido diretamente do resíduo de vácuo em uma refinaria tradicional.

Em Lloydminster, no Canadá, a planta que opera com esse processo é alimentada com 8.440 m³/d de cru diluído, produzindo 7.300 m³/d de cru sintético, 400 t/d de coque de petróleo e 235 t/d de enxofre; para ser reaproveitado como diluente, retornam 1.840 m³/d do solvente por um oleoduto paralelo ao que transporta o cru diluído (OTS, 2006). Considerando-se que dos 8.440 m³/d de cru diluído contêm 1.840 m³/d de solvente, então de cru haverá 6.600 m³/d; como o cru tem aproximadamente densidade igual a 1,0, então a produção de coque representará 6% em massa e a produção de enxofre, 3,5% também em massa. A Figura 2.12 mostra uma vista aérea das instalações do “upgrader” de Lloydminster.

Uma planta, com este tipo de tecnologia, opera em Saskatchewan, no Canadá, desde 1988, processando 55.000 barris/d de betume. Outra planta, semelhante à anterior, opera na mesma localidade desde 1992, transformando 68.000 barris/d de betume em óleo sintético (IR, 2006).



Figura 2.12 – Vista aérea do “upgrader” de Lloydminster, no Canadá (ISL, 2006).

O processo de hidrocrackeamento via hidrogenação catalítica em leito expandido, tem o seu fluxograma simplificado apresentado na Figura 2.13, conforme informação em WOS (2006).

Este processo conta com três unidades principais:

a) Uma Planta de Destilação a Vácuo, que recebe o betume diluído e gera 3 correntes:

uma corrente de destilado ácido, uma corrente de gasóleo ácido de vácuo e uma corrente de resíduo pesado de vácuo; essas 3 correntes são conduzidas para a Unidade de Processamento de Betume.

b) Uma Unidade de Processamento de Betume que realiza o hidrotreatamento catalítico, separadamente, de cada uma das correntes recebidas da Planta de Destilação a Vácuo. Também pode ser tratada uma carga originária de outra área, como gasóleo pesado de vácuo. O hidrogênio é fornecido por outra unidade, à semelhança do processo apresentado na Figura 2.11.

c) As 3 correntes efluentes da Unidade de Processamento de Betume são conduzidas a uma Planta de Mistura de Cru Sintético.

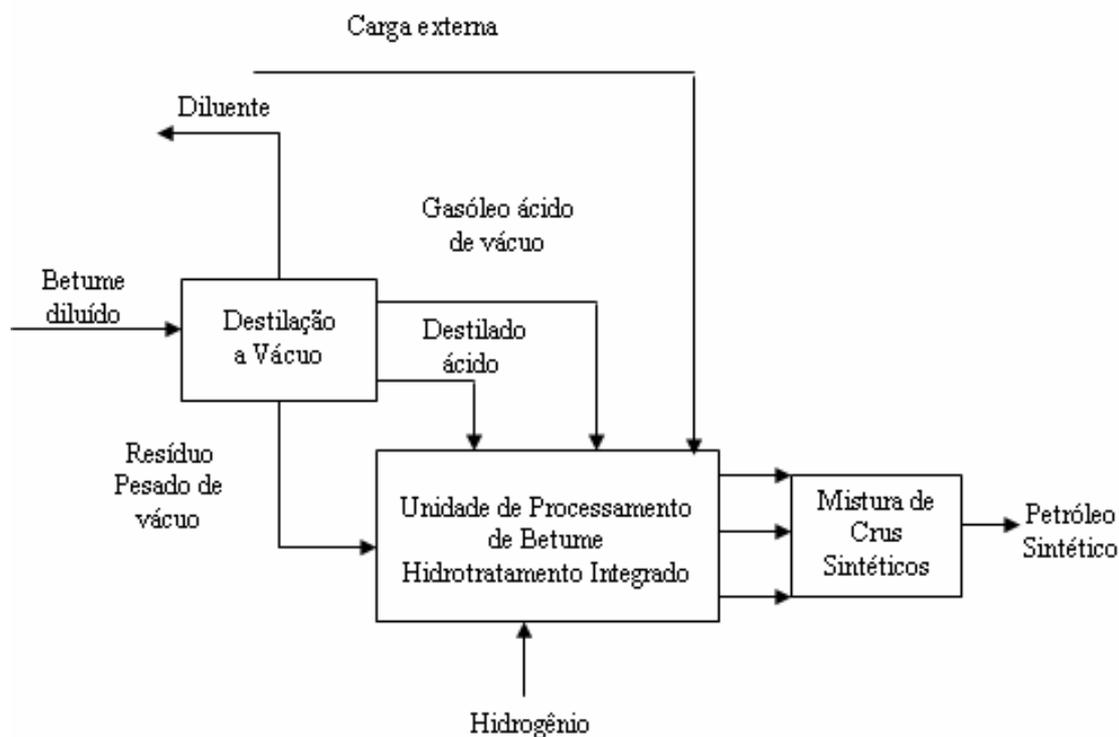


Figura 2.13 – Fluxograma simplificado de processamento de óleo não convencional, com produção apenas de óleo sintético.

O efluente da Planta de Mistura de Cru Sintético é o produto desejado, qual seja, uma mistura formadora do cru sintético, pronto para ser processado por refinarias convencionais.

Neste processo, não são produzidos nem o coque de petróleo nem o enxofre.

Uma planta com este tipo de processo opera no Canadá desde abril de 2003, projetada para produzir 130.000 barris/d de cru sintético e 60.000 barris/d de resíduo de vácuo, tendo como carga 155.000 barris/d de betume mais cargas não betuminosas, adquiridas de outras refinarias.

Na área de Hamaca, na Venezuela, óleos extra-pesados com densidade entre 8° a 10° API são transformados em óleos sintéticos com 26° API, pelo Processo de Elevação do Grau API. Em 2003, foram produzidos 500.000 barril/d de óleo sintético, tendo como subprodutos coque de petróleo e enxofre. Para 2005 estava previsto produzir 600.000 barril/d de óleo sintético (HT, 2006).

2.7.3 Novas Tecnologias no Processamento de Petróleo

Segundo Furimsky (1999), a oferta de óleos pesados tem aumentado no mercado mundial. O processamento desses óleos tem gerado menos produtos leves e mais resíduos. Assim, haverá uma tendência dos refinadores para a utilização de processos de gaseificação de resíduos nas próprias refinarias de origem, produzindo correntes gasosas que servirão de matéria-prima para outros processos.

Tendo como matéria-prima o produto da gaseificação do carbono (CO e H₂), conforme indicado pela Equação 2.4, enriquecido com H₂, pode-se citar a universalmente conhecida produção de hidrocarbonetos pelo processo de Fischer-Tropsch (Wittcoff et al, 2004), cujas principais reações estão indicadas pelas Equações 2.5 e 2.6.



sendo C_nH_{2n} e C_nH_(2n+2), respectivamente, hidrocarbonetos das séries dos alcenos (insaturados) e dos alcanos (saturados).

A refinaria do futuro poderá ter como matéria-prima além do petróleo, também o gás natural e a biomassa.

O futuro tecnológico do processamento de petróleo deverá envolver o desenvolvimento de catalisadores e de processos menos energo-intensivos de separação baseados, por exemplo, em membranas.

Poderá ocorrer, ainda, a transformação da refinaria num complexo energético, realizando não apenas as atividades de refinação do petróleo, mas também a geração de eletricidade, através da gaseificação de resíduos e oxidação parcial de combustíveis sólidos como o carvão, o coque de petróleo ou a biomassa. Essa energia elétrica será usada para consumo próprio e venda para as concessionárias de energia. Deverá, ainda, produzir petroquímicos básicos (benzeno, tolueno e xileno) e outros não energéticos, como lubrificantes (Szklo, 2005).

2.7.3.1 Processo RTP (“Rapid Thermal Process”)

Segundo Freel e Graham (2000), o Ensyn Group Inc. desenvolveu um processo de craqueamento térmico rápido – RTP (“Rapid Thermal Process) que eleva o grau API de um petróleo, tornando-o mais leve e, portanto, passível de ser processado nas refinarias projetadas para “óleos convencionais”.

O processo RTP é um tipo brando de pirólise, na qual o tempo de residência no reator e o resfriamento dos gases é da ordem de 2 (dois) segundos, produzindo óleos leves e com alto rendimento. O processo pode converter óleo pesado e betume em instalações construídas próximas ao campo de produção, reduzindo a necessidade do uso de diluentes (Ensyn, 2002).

A Tabela 2.6 apresenta a melhoria do grau API e da viscosidade cinemática em centistokes (cSt) de três petróleos pesados canadenses (Belridge, Midway Sunset e San Ardo) e do betume de Athabasca, também do Canadá, após duas passagens pelo reator do processo RTP, segundo WHOC (2006).

Tabela 2.6 – Melhoria da viscosidade e grau API de petróleos e betume pelo Processo RTP.

Alimentação	In natura		1ª Passagem pelo reator		2ª Passagem pelo reator	
	API	Viscosidade (cSt a 40 °C)	API	Viscosidade (cSt a 40 °C)	API	Viscosidade (cSt a 40 °C)
Belridge	13,4	750	16	100	19	35
Midway Sunset	11	2500	15	120	20	50
San Ardo	10,4	11000	16,9	92	18,5	45
Betume	8	40000	14	150	19	60

Fonte: WHOC (2006)

2.7.3.2 Processo GTL (“Gas to Liquid”)

A tecnologia GTL – “Gás to Liquid” representa uma nova trajetória tecnológica que pode responder às novas exigências da indústria de petróleo e gás, utilizando os princípios do processo de Fischer-Tropsch. Ao converter gás natural em combustíveis sintéticos, a tecnologia GTL transforma um produto com poucos compradores potenciais, num produto cujo mercado é global (Ferreira et al, 2003).

No Qatar, país do Oriente Médio, foi projetada uma Unidade GTL para produzir 24.000 barril/d de diesel, 8.000 barril/d de nafta e 1.000 barril/d de GLP (QP, 2006).

2.7.3.3 Processo de Craqueamento a Frio (“Cold Cracking”)

O processo consiste em bombardear o petróleo pesado ou o betume, em um reator químico convencional, com um feixe de elétrons, produzido por um acelerador linear de elétrons.

É chamado de craqueamento a frio porque ocorre a temperaturas na faixa de 350 a 420 °C e à pressão praticamente atmosférica, enquanto o craqueamento térmico ocorre a temperaturas na faixa de 450 a 550 °C e à pressão em torno de 20 bar.

Embora o processo esteja na fase experimental, o seu princípio é conhecido desde a década de 60. A energia irradiante rompe algumas ligações entre os átomos das moléculas, produzindo moléculas menores, melhorando as propriedades do material irradiado. Assim, há um aumento do grau API e redução da viscosidade.

Se o bombardeamento ocorrer em atmosfera contendo hidrogênio, haverá a formação de compostos sulfurosos separáveis no processamento subsequente, porque o material irradiado torna-se um petróleo sintético, que será submetido ao processamento convencional de refinação de petróleo (Mirkin et al apud USDE, 2006).

Todavia, o processo de craqueamento a frio não está devidamente estudado, apresentando poucas informações e há pontos obscuros sobre as vantagens em relação ao craqueamento térmico convencional (USDE, 2006).

No atual estágio tecnológico, o processo GTL é mais atrativo que o processo de craqueamento a frio, embora este apresente excelentes perspectivas.

2.8 O PETRÓLEO NO MUNDO

Em setembro de 1960, em Bagdá ocorreu a Primeira Conferência reunindo representantes do Irã, Iraque, Kuwait, Arábia Saudita e Venezuela; a partir desta data, foi considerada a criação da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEC, 2004).

Mais tarde, outros países juntaram-se aos países fundadores e a OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) passou a ter onze países membros.

De acordo com PDVSA (2004), são os seguintes os membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), juntamente com as respectivas datas de adesão à organização: Irã (1960), Iraque (1960), Kuwait (1960), Arábia Saudita (1960), Venezuela (1960), Qatar (1961), Líbia (1962), Indonésia (1962), Emirados Árabes Unidos (1967), Argélia (1969) e Nigéria (1971).

O petróleo é essencial para todos os países do mundo. O petróleo é produzido em 123 países, com diferentes níveis de reserva, e consumido em 194. Os maiores produtores e consumidores mundiais de petróleo encontram-se listados na Tabela 2.7, conforme Hirsch et al (2005).

Tabela 2.7 – Relação dos 20 maiores países produtores e consumidores de petróleo.

Produtores				Consumidores			
Posição	País	10 ⁶ b/d	%	Posição	País	10 ⁶ b/d	%
1	Estados Unidos	9,0	11,7	1	Estados Unidos	19,8	25,3
2	Arábia Saudita	8,7	11,3	2	Japão	5,3	6,8
3	Rússia	7,7	10,0	3	China	5,2	6,6
4	México	3,6	4,7	4	Alemanha	2,7	3,5
5	Irã	3,5	4,6	5	Rússia	2,6	3,3
6	China	3,5	4,6	6	Índia	2,2	2,8
7	Noruega	3,3	4,3	7	Coréia do Sul	2,2	2,8
8	Canadá	2,9	3,8	8	Brasil	2,2	2,8
9	Venezuela	2,9	3,8	9	Canadá	2,1	2,7
10	Reino Unido	2,6	3,3	10	França	2,0	2,5
11	Emirados Árabes Unidos	2,4	3,1	11	México	2,0	2,5
12	Nigéria	2,1	2,8	12	Itália	1,8	2,4
13	Iraque	2,0	2,7	13	Reino Unido	1,7	2,2
14	Kuwait	2,0	2,6	14	Arábia Saudita	1,5	1,9
15	Brasil	1,8	2,3	15	Espanha	1,5	1,9
16	Argélia	1,6	2,0	16	Irã	1,3	1,7
17	Líbia	1,4	1,8	17	Indonésia	1,1	1,4
18	Indonésia	1,4	1,8	18	Taiwan	0,9	1,2
19	Cazaquistão	0,9	1,2	19	Países Baixos	0,9	1,1
20	Omã	0,9	1,2	20	Austrália	0,9	1,1
103 outros países		12,6	16,3	194 outros países		18,4	23,3

Adaptado de Hirsh et al (2005).

Nessa tabela observa-se que, embora os Estados Unidos da América tenham sido o segundo maior produtor de petróleo, contribuindo com 11,7% da produção mundial, são os maiores importadores dessa fonte de energia.

A Tabela 2.8 relaciona a movimentação dos derivados de petróleo entre os países produtores, exportadores e importadores, durante o ano de 2000.

Tabela 2.8 – Produtores, exportadores e importadores de derivados de petróleo em 2000.

Produtores	10 ⁶ t	% Mundial	Exportadores	10 ⁶ t	Importadores	10 ⁶ t
Estados Unidos	823	23,7	Países Baixos	63	Estados Unidos	74
Japão	207	6,0	Rússia	54	Japão	51
China	196	5,6	Arábia Saudita	53	Países Baixos	45
Rússia	174	5,0	Estados Unidos	49	Alemanha	42
Coréia	122	3,5	Singapura	41	Singapura	39
Alemanha	116	3,3	Coréia	40	França	27
Índia	101	2,9	Venezuela	37	China	24
Itália	95	2,7	Kuwait	36	Coréia	23
Canadá	94	2,7	Argélia	21	Itália	20
França	89	2,6	Reino Unido	21	Espanha	20
Demais Países	1458	42,0	Demais Países	352	Demais Países	319
Total mundial	3475	100	Total mundial	757	Total mundial	684

Fonte – BEN (2004).

Na Tabela 2.8 verifica-se que os Estados Unidos da América são os maiores produtores de derivados de petróleo e também os maiores consumidores, no ano de 2000.

O preço médio do petróleo, entre 1990 a 2006 (25 de abril) variou conforme apresentado nas Tabelas 2.9 e 2.10.

Tabela 2.9 – Preço médio (US\$) do petróleo entre 1990 e 1999.

Tipo de Petróleo	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
WTI	24,53	21,54	20,56	18,43	17,20	18,43	22,12	20,61	14,42	19,34
BRENT	23,76	20,04	19,32	17,03	16,55	17,02	20,63	19,11	12,76	17,90

Fonte: EIA.DOE (2006).

Tabela 2.10 – Preço médio (US\$) do petróleo entre 2000 e 2006.

Tipo de Petróleo	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006*
WTI	30,38	25,98	26,18	31,08	41,51	56,86	62,30
BRENT	28,66	24,46	24,99	28,85	38,26	54,36	61,81

* Até 25 de abril de 2006.

Fonte: EIA.DOE (2006).

Segundo o glossário do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural (ANP, 2004), os petróleos WTI e BRENT são assim definidos:

a) West Texas Intermediate (WTI): petróleo com grau API entre 38° e 40° e aproximadamente 0,3% de enxofre, cuja cotação diária no mercado “spot” reflete o preço dos barris entregues em Cushing, Oklahoma, nos EUA;

b) Petróleo Brent: mistura de petróleos produzidos no mar do Norte, oriundos dos sistemas petrolíferos Brent e Ninian, com grau API de 39 e teor de enxofre de 0,34%.

A seguir, são apresentadas as características e algumas propriedades de alguns petróleos originários do México, Canadá, China e Brasil, para comparação entre eles.

2.8.1 Petróleos Mexicanos

Segundo o IMP (2006) o petróleo Maya é uma mistura de petróleos pesados, representando cerca de 40% do total de petróleo produzido pelo México.

A Tabela 2.11 apresenta algumas características (propriedades e composição) do petróleo Maya.

Tabela 2.11 – Características do petróleo Maya.

Características	Quantidade	Características	Quantidades
Análise elementar (% massa)		Metais (ppm em massa)	
C	86,9	Ni	49,5
H	5,3	V	273,0
N	0,3	Ca	11,26
S	3,52	Na	44,83
-	-	Mg	2,04
-	-	K	20,25
-	-	Fe	2,16
Asfaltenos (% massa, insolúveis em nC ₅)			
12,7			
Propriedades físicas			
Densidade relativa (20/4 °C)	0,9251 g.cm ⁻³	Densidade API	21,31
Ponto de névoa (°C)	- 30	Viscosidade (g.cm ⁻¹ .s ⁻¹)	
Carbono Ramsbotton (% massa)	10,87	50 (°C)	3,08
-	-	100 (°C)	9,45

A Tabela 2.12 apresenta a análise típica do coque de petróleo mexicano (Pálido e Fernández, 2005).

Tabela 2.12 – Composição típica do coque de petróleo mexicano.

Parâmetro	Composição (%massa)
Enxofre	5,7
Matéria volátil	5,34
Umidade	1,07
Cinzas	0,378
Carbono	88,3 a 92,5
Hidrogênio	1,6 a 2,4
Poder calorífico inferior	31234 kJ/kg

2.8.2 Petróleos Canadenses

A Figura 2.14 apresenta uma comparação entre os dez países com as maiores reservas mundiais de petróleo convencional e as reservas de petróleo não-convencional em areia betuminosa no Canadá. As estimativas indicam que o Canadá alcançará a produção de 3,6 milhões de barris/dia de petróleo não-convencional em 2018 e 5 milhões de barris/dia em 2020 (Söderbergh et al, artigo no prelo).

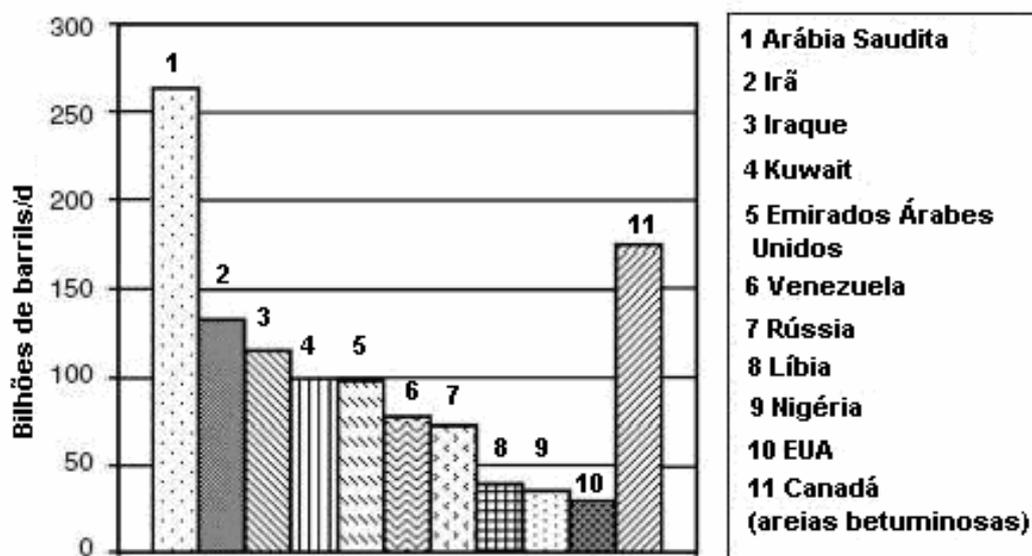


Figura 2.14 – Comparação entre as reservas de petróleo convencional e as areias betuminosas do Canadá.

Fonte: Söderbergh et al (artigo no prelo).

As areias betuminosas são formadas por rochas friáveis, contendo de 75 a 80% de areia, silte e argila, impregnadas com betume. Minerais pesados como ilmenita (formado por titanato ferroso), rutilo (formado por óxido de titânio), zirconita (silicato de zircônio),

turmalina (silicato complexo de boro, ferro, alumínio e magnésio) e pirita (sulfeto de ferro) encontram-se também presentes.

O betume é uma substância escura e pegajosa, frequentemente contendo enxofre e metais pesados. Apresenta alta massa específica, na faixa de 970 a 1015 kg/m³ (8 – 14 °API) e viscosidade da ordem de 50000 cP (centipoise) à temperatura do reservatório. Por apresentar baixo teor de hidrogênio, o betume deve sofrer “upgrading”, produzindo petróleo sintético de alta qualidade, para ser processado em refinarias projetadas para operar com petróleos convencionais.

A Tabela 2.13 fornece algumas características de alguns petróleos canadenses, comparando-os com o betume originário de Athabasca (Canadá) (ETC 2006).

Tabela 2.13 – Comparação entre algumas propriedades de petróleos canadenses comparadas ao betume de Athabasca.

Petróleo	Densidade API	Viscosidade dinâmica	S (% massa)
Alberta	36,8	5 cP a 20 °C	ND
Alberta sweet blend	35,1	7 cP a 15 °C	0,65
Atkinson	23,7	533 cP a 15°C	1,07
Avalone	36,0	83 cP a 15 °C	0,86
Athabasca bitumen	7,7 a 9,0	9.000 cP a 15 °C	ND

Fonte: ETC (2006).

A Tabela 2.14 fornece a composição típica do coque produzido a partir do betume das areias betuminosas de Alberta, no Canadá (Pálido e Fernández, 2005).

Tabela 2.14 – Composição do coque obtido de betume de Alberta, no Canadá.

Parâmetro	Quantidade (% em massa)
Enxofre	6,8
Matéria volátil	7,1
Umidade	1,8
cinzas	6,0
Carbono	85,1
Hidrogênio	2,1

2.8.3 Petróleos Chineses

Na China, os principais campos produtores de petróleo localizam-se nas depressões de Anan, Abei, Bayindulan, Wuliyasitai, Honghaorsute, Jirgalantu, Saihantala, Erennaor e Bayinchagan (Wu et Chen, 1999).

As principais propriedades físicas e químicas dos petróleos pesados chineses constam da Tabela 2.15.

Tabela 2.15 – Propriedades dos petróleos pesados chineses.

Nome do campo	Shengli		Xinjiang		Liaohe			Dagan	Huabe	“Offshore”
	Gudao blend	Gudong 1 – 19	Wuerhe pesado-1	Jiuqu mistura	Gaosheng	Jin-16	Huan-17	Yangsanmu	Jin-7	Chengbei
Grau API	17,01	16,2	15,2	20,5	17,3	19,8	17,9	17,0	7,7	16,6
Massa específica (kg/m ³) 20 °C	949,5	954,6	960,9	927,3	947,2	931,2	943,3	949,2	1013	952,2
Viscosidade cinemática (mm ² /s) 50 °C	333,7	548	-	381,3	2101	69,7	96,4	6,38	-	615
70 °C	-	-	-	-	583	-	-	-	-	-
100 °C	-	-	405	-	-	-	-	-	1090	-
Asfaltenos (%) (insolúveis em heptano)	2,9	0	0	0	0	0	0	0	3,4	0
Resina (%)	26,8	27,3	33,6	21,4	36,8	11,8	15,9	24,3	-	25,0
Parafina	4,9	3,4	4,7	7,4	5,8	3,1	2,2	5,6	0	6,3
Resíduo carbônico (%)	7,4	8,3	8,4	5,4	10,7	4,8	4,8	6,7	14,1	8,5
S (%)	2,09	0,42	0,38	0,15	0,56	0,21	0,26	0,33	1,18	0,41
N (%)	0,43	0,46	0,65	0,35	1,06	0,37	-	0,31	0,59	0,52
Ni ppm	21,1	21,3	110	15,4	122,5	31,7	-	25	20	36,2
V ppm	2,0	0,9	<0,1	0,66	3,1	0,7	-	0,92	4	1,8

Além da alta viscosidade e alta densidade, os petróleos pesados chineses apresentam características especiais, tais como pouco ou nenhum teor de asfaltenos insolúveis no heptano, grande quantidade de resinas, baixo teor enxofre, alto teor de nitrogênio e moderado conteúdo de níquel (Ni) e muito pouco vanádio (V).

Os petróleos pesados chineses apresentam baixo rendimento em derivados leves (com ponto de ebulição abaixo de 350 °C), da ordem de 10 a 20% e a maior parte dos derivados

pesados apresentam ponto de ebulição acima de 500 °C. Assim, do ponto de vista econômico, esses petróleos devem ser tratados por diferentes processos.

O craqueamento catalítico é um dos mais importantes processos para os petróleos pesados chineses, aumentando o rendimento em derivados leves.

Os petróleos pesados com teor de carbono Conradson entre 5 a 10% e teor de metais abaixo de 30 ppm (em termos de Ni e V) podem ser processados diretamente pelo craqueamento catalítico enquanto que, os petróleos com teor de carbono Conradson maior 20% e teor de metais pesados maior do que 150 ppm, por interferirem negativamente na eficiência do catalisador, sofrem primeiramente um “upgrading” com hidrogenação, sendo posteriormente processados no hidrocraqueamento catalítico para a produção de derivados leves.

A formação do resíduo carbônico está diretamente ligada à composição dos petróleos pesados, principalmente ao teor de asfaltenos.

A Tabela 2.16 lista a tendência à formação de resíduos carbônicos pelas frações (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) de alguns petróleos pesados; verifica-se, claramente, que os asfaltenos apresentam maior tendência à formação de resíduo carbônico, secundados pelas resinas.

A Tabela 2.17 apresenta dados dos resíduos (com ponto de ebulição – PE - maior que 500 °C) de petróleos pesados chineses, para comparação com petróleos de outros países (Wu et Chen, 1999).

Tabela 2.16 – Tendência à formação de resíduo carbônico pelas frações dos diversos tipos de petróleos.

Petróleo	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
Maya	1,00	0,33	13,9	44,8
Árabe pesado	0,41	0,68	13,2	46,0
Beta	1,13	0,58	21,3	39,0
Blend (*)	0,45	0,81	14,4	47,5
Kern river	0,47	0,45	9,91	42,6

(*) Mistura, em volume 1 para 1, de petróleo Árabe pesado e petróleo Maya.

O teor de Ni e V é um fator que influi na seleção do esquema de processamento dos petróleos, pois são conhecidos os efeitos danosos desses metais na atividade dos catalisadores de craqueamento.

O Ni deposita-se na superfície do catalisador realçando a capacidade de desidrogenação dos hidrocarbonetos, incrementando a produção de hidrogênio, a deposição de coque nos centros ativos do catalisador e diminuindo a produção de frações líquidas.

Tabela 2.17 – Composição comparativa de frações (PE >500 °C) de resíduos de várias origens.

Petróleo	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
Wuerhe pesado-1	17,1	26,0	56,5	0,4
Yangsangmu	17,3	34,8	47,9	0
Gudong – 19 (490 °C)	18,7	32,7	48,6	0
Jiuqu	32,9	25,3	41,8	0
Gudao	12,7	30,7	52,5	4,1
Gaosheng	12,1	30,4	57,5	0
Irã	6,0	52,2	33,7	8,1
Kwait	5,9	53,2	31,0	9,9

Já o V pode destruir a estrutura do catalisador e reduzir a atividade de desidrogenação.

A Tabela 2.18 apresenta uma comparação entre o teor de metais dos petróleos pesados chineses e dos petróleos pesados Árabe e Maya.

Tabela 2.18 – Teor de resíduo de carbono e metais em frações selecionadas de alguns petróleos.

Frações selecionadas	Resíduo de carbono (%)	Teor de metais (ppm)	
		Ni	V
Wuerhe pesado-1 (>370 °C)	10,3	130	0,2
Gudao (>350 °C)	10,0	26,4	2,4
Gudong 1 – 19 (>350 °C)	9,7	31,5	1,5
Árabe pesado (>370 °C)	14,2	32,0	105
Maya (>360 °C)	17,7	73,0	376

Os compostos nitrogenados presentes no petróleo produzem efeitos negativos nos catalisadores dos diversos processos, tais como, craqueamento catalítico, hidrotratamento e reforma catalítica.

Além disso, os compostos nitrogenados são instáveis, provocando alteração na cor dos derivados e propiciando a formação de depósitos insolúveis.

Para melhorar a qualidade dos petróleos com alto teor de nitrogênio, é necessário incluir no processamento desses petróleos, unidades de hidrogenitrogenação.

A Tabela 2.19 apresenta uma comparação, em relação ao teor de compostos nitrogenados, entre os gasóleos derivados dos petróleos Shengli e Califórnia.

Tabela 2.19 – Teor de nitrogenados nos gasóleos derivados dos petróleos Shengli e Califórnia.

Composto nitrogenado	Gasóleo (Shengli)		Gasóleo (Califórnia)	
	204 – 360 °C (ppm)	360 – 482 °C (ppm)	204 – 360 °C (ppm)	360 – 482 °C (ppm)
alquilpiridinas	62,3	350	183	500
tetrahydroquinoleínas	130	815	370	1190
dihidroquinolonas	183	329	332	514
alquilquinoleínas	372	805	755	1670
cicloalcaquinoleínas	58,7	250	83,3	512
benzoquinoleínas	149	733	95	1380

A maioria dos petróleos pesados chineses contém baixo teor de enxofre e alto teor de nitrogênio, às vezes maior do que 0,3% em massa.

2.8.4 Mercados para Petróleos Pesados Ácidos

Este item objetiva mostrar possíveis mercados para petróleos pesados ácidos, principalmente os produzidos no Campo de Marlim. Analisa, também, os petróleos pesados produzidos na Venezuela, Oeste da África, no Mar do Norte e na China (Szklo et al, 2006).

Recentes estudos sugerem que a produção de petróleo convencional está próximo ao seu limite, embora haja estimativas de reservas em torno de um trilhão de barris.

Por outro lado, uma das principais fontes mundiais de petróleo pesado são as Américas (Venezuela, México e Canadá). Os petróleos pesados venezuelanos incluem o Bachaquero, Menemota, Pilon, Merrey e Laguna, cujas densidades estão na faixa de 14,5 a 22 °API e os extra-pesados do Orinoco têm densidade entre 7 a 9,5 °API, enquanto que a mistura Mexicana chamada Maya apresenta densidade de 22 °API.

Os petróleos pesados canadenses, com densidade entre 10 e 20 °API, estão se tornando importante fonte de matéria-prima para os Estados Unidos da América. A Tabela 2.20 mostra claramente esta tendência (Szklo et al, 2006).

Tabela 2.20 – Evolução da venda de petróleo pesado, em milhões de barris/d.

Petróleo pesado/ comprador	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Canadense						
EUA	ND	ND	0,78	0,79	0,72	0,80
Outras regiões ^(*)	ND	ND	0,02	0,03	0,03	0,04
Venezuelano						
EUA	0,41	0,44	0,51	0,50	0,38	0,50
Europa	0,09	0,08	0,07	0,08	0,05	0,06
Pacífico	0	0	0	0	0	0
Mexicano – Maya						
EUA	0,53	0,68	0,80	0,62	0,53	0,66
Europa	0,13	0,11	0,14	0,15	0,14	0,17
Pacífico	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02

^(*) Basicamente Europa e Pacífico. ND: não disponível

Entre os petróleos não-convencionais, os petróleos ácidos têm ganhado terreno nas vendas no mercado internacional. Estima-se que os petróleos com alta acidez chegarão a representar 10% do suprimento internacional até 2010; a Tabela 2.21 apresenta a produção de petróleos ácidos em 2002 e 2004 e estima essa produção em 2006, 2008 e 2010. Esses petróleos caracterizam-se pelo seu teor de ácidos orgânicos leves e ácidos naftênicos, medidos em termos de TAN (“Total Acid Number”).

Tabela 2.21 – Produção e estimativa de produção de alguns petróleos ácidos.

Região/Tipo de petróleo	Produção (1000 barris por dia)				
	2002	2004	2006	2008	2010
Américas					
SIV (USA, CA)	430	430	430	430	430
Wilmington (USA, CA)	480	480	350	350	350
Hoover/Diane (Golfo do México)	10	20	20	20	20
Inglewood Mix (USA,CA)	60	60	60	60	60
Lobster/Posiden (USA, LO)	10	20	20	20	20
Petróleos ácidos venezuelanos	2800	3200	4000	4500	5600
San Ardo Mistura (USA, CA)	50	20	20	20	20
DWS (Golfo do México)	90	90	80	70	70
Petróleos ácidos brasileiros (Marlim, Roncador e outros)	620	620	810	1100	1300
África – Costa Oeste					
Rosalita (Angola, bloco 17)	-	-	-	70	80
Dália (Angola, bloco 17)	-	-	320	340	320
Kome (Chade)	-	240	370	320	190
Ceiba (Guiné Equatorial)	200	200	200	170	160
Kuito + Bengala pesado	160	180	200	180	120
Lokele (Camarões)	80	70	70	70	70
Mar do Norte					
Clair (Reino Unido)	-	10	70	80	170
Grane (Reino Unido)	-	110	180	200	190
Leadon (Reino Unido)	40	40	40	35	20
Troll Mistura (Noruega)	320	210	120	90	70
Bolder (Reino Unido)	80	80	30	20	10
Harding (Reino Unido)	50	20	10	10	10
Captain (Reino Unido)	80	70	40	30	20
Heidrum (Noruega)	180	170	160	110	60
Alba (Reino Unido)	70	80	70	50	40
Gryphon (Reino Unido)	20	10	10	-	-
Extremo Oriente – China					
BZ 25 – 1 (Bohai Bay)	-	40	60	50	50
CFD (Bohai Bay)	-	40	70	60	50
QHD (Borai Bay)	40	70	60	60	60
Penglai	20	50	200	130	130
Shengli	500	520	490	470	440
Liuhua	30	20	-	-	-
Wandoo	20	30	20	10	-
Duri	240	260	260	250	240

A produção brasileira de óleos pesados constituirá uma das variáveis fundamentais para a indústria petrolífera do país durante as próximas décadas.

A Tabela 2.22 apresenta a produção e o consumo mundiais de petróleos ácidos durante o ano de 2002 (Szklo et al, 2006).

Tabela 2.22 – Suprimento e demanda de petróleos ácidos em 2002, em mil barris por dia.

Região	Suprimento	Demanda
Norte da Europa (compreende os países do Mar do Norte)	890	920
Mediterrâneo	-	180
Américas	4270	4259
África e Oriente Médio	262	25
Extremo Oriente	862	620

A Tabela 2.23 apresenta uma visão global dos rendimentos em derivados no setor de refino mundial, tendo como parâmetro a operação de destilação, para o ano de 2002 (Szklo et al, 2006).

Tabela 2.23 – Rendimentos (%) por operação no parque mundial de refino, em 2002.

Operação	País						
	Brasil	EUA	Alemanha	Reino Unido	França	Itália	Argentina
Destilação (1000 b/d)	1773	16564	2259	1248	1896	2283	639
Alquilação	0,2	6,6	1,2	3,9	0,9	1,6	0,8
Reforma Catalítica	1,4	21,1	17,1	18,7	14,3	11,8	9,2
Isomerização	0,0	3,8	3,1	3,9	3,6	3,9	2,3
Craqueamento Catalítico	29,1	33,9	15,2	23,3	19,6	13,3	26,4
Hidrotratamento	12,5	66,5	73,8	58,4	50,8	47,0	23,5
Hidrocraqueamento	0,0	8,9	7,7	0,0	0,8	11,7	3,3
Coqueamento Retardado	5,2	13,0	4,7	5,2	0,0	2,0	17,2

2.9 O PETRÓLEO NO BRASIL

Segundo o CEPETRO (2006) a história do petróleo no Brasil começou na Bahia, no ano de 1858, com o decreto n.º 2266 assinado pelo Marquês de Olinda, concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene de iluminação, em terrenos situados nas margens do Rio Maraú, na Província da Bahia.

No ano seguinte, em 1859, o inglês Samuel Allport, durante a construção da Estrada de Ferro Leste Brasileiro, observou o gotejamento de óleo em Lobato, no subúrbio de Salvador.

Em 1930, após vários poços perfurados sem sucesso em alguns estados brasileiros, o engenheiro agrônomo Manoel Inácio Bastos, realizando uma caçada nos arredores de Lobato, tomou conhecimento que os moradores usavam uma lama preta, oleosa para iluminar suas residências.

Em 1932, Manoel Inácio Bastos foi até o Rio de Janeiro, onde foi recebido pelo Presidente Getúlio Vargas, a quem entregou o relatório sobre a ocorrência de Lobato.

Finalmente, em 1933 o engenheiro Bastos conseguiu empolgar o Presidente da Bolsa de Mercadorias da Bahia, Sr. Oscar Cordeiro, o qual passou a empreender campanhas visando a definição da existência de petróleo em bases comerciais na área.

Diante da polêmica formada, com apaixonantes debates nos meios de comunicação, o diretor-geral do Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, Avelino Inácio de Oliveira, resolveu em 1937 pela perfuração de poços na área de Lobato, sendo que os dois primeiros não obtiveram êxito.

Em 29 de julho de 1938, já sob a jurisdição do recém-criado Conselho Nacional de Petróleo - CNP, foi iniciada a perfuração do poço DNPM-163, em Lobato, que viria a ser o descobridor de petróleo no Brasil, o que ocorreu no dia 21 de janeiro de 1939.

A constatação de petróleo na Bacia do Recôncavo viabilizou a exploração de outras bacias sedimentares terrestres, primeiramente pelo CNP e, posteriormente, pela PETROBRAS.

O petróleo continuou a ser explorado e descoberto na plataforma continental e nos mais distantes rincões do subsolo nacional; à continuidade dos trabalhos, entraram em operação as instalações de escoamento de petróleo no Campo de Rio Urucu, na longínqua Bacia do Alto Amazonas.

A exploração da Bacia de Campos começou no final de 1976, com o poço 1-RJS-9-A, que deu origem ao campo de Garoupa, situado em lâmina d'água de 100 metros. Já a produção comercial, começou em agosto de 1977, através do poço 3-EM-1-RJS, com vazão de 10 mil barril/dia, no campo de Enchova.

Por se tratarem de águas hoje consideradas rasas, as primeiras plataformas construídas eram do tipo fixas, que consistem em jaquetas assentadas no fundo do oceano.

No entanto, levantamentos sísmicos de superfície, indicavam a existência de grandes estruturas favoráveis à ocorrência de petróleo em lâminas d'água superiores a 200 metros de profundidade.

Em 1985, foi descoberto o primeiro campo gigante do país, o Albacora, em águas com mais de 200 metros de profundidade.

Posteriormente, foram localizados os também gigantes Marlim e Barracuda. A partir daí, a Petrobras investiu em pesquisas para exploração em águas profundas, tornando-se líder mundial neste tipo de exploração (Petrobras, 2006).

Em 2003, a Bacia de Santos revelou um grande potencial para a produção de gás e petróleo, o que representa um fator importante para o desenvolvimento da economia da região (Estrella, 2003).

Em abril de 2006, o Brasil conquistou a auto-suficiência em petróleo. Isso significa que o País já produz mais do que consome, não sendo mais uma nação altamente dependente de petróleo importado como antes e, portanto, superando a vulnerabilidade das oscilações do mercado internacional do óleo combustível.

Para manter essa condição, a Petrobras atuou em projetos de produção de grande porte, incrementando o desenvolvimento da indústria e a abertura de mais postos de trabalho, como na construção e operação da nova plataforma de exploração P-50, no campo de Albacora Leste, no litoral do Rio de Janeiro (Em Questão, 2006).

Observa-se na Tabela 2.24 as reservas provadas brasileiras em bilhões de barris, verificando-se que, do total das reservas, cerca de 40% são de petróleos pesados.

A tendência é de que essa porcentagem aumente, devido às descobertas em campos marinhos a partir dos anos 90, de campos petrolíferos como os de Jubarte (reservas provadas de 600 milhões de barris), Cachalote (reservas provadas de 300 milhões de barris) e Marlim Leste (com reservas estimadas em 150 milhões de barris).

Tabela 2.24 – Reservas provadas no Brasil, em bilhões de barris.

Petróleo convencional (>22,3 °API)	5,62
Petróleo pesado (<22,3 °API)	4,07
Total das reservas provadas (convencional + pesado)	9,69

Fonte: Szklo et al (2006).

Por outro lado, as reservas brasileiras estão largamente localizadas em águas profundas e ultra-profundas, conforme apresentado na Tabela 2.25.

Tabela 2.25 – Distribuição das reservas provadas no Brasil (%).

Em terra firme	16
Em águas rasas (até 400 m)	17
Em águas profundas (400 – 1000 m)	56
Em águas ultra-profundas (mais que 1000 m)	11

Fonte: Marcusso e Nepomuceno (2003) apud Szklo et al (2006).

A Tabela 2.26 fornece as principais características dos petróleos pesados produzidos no Brasil, até junho de 2003.

Tabela 2.26 – Principais características dos óleos pesados brasileiros.

Petróleo	Participação na produção	Grau API	Enxofre (%)	Fração leve Destilada (%)	Media da fração Destilada (%)	Fração Pesada (%)
Jubarte	Jubarte (100%)	17,1	0,57	16,07 (até 290 °C)	15,18 (290 – 380 °C)	68,75 (>380 °C)
Marlim	Marlim (96,6%) Voador (3,4%)	19,6	0,67	23,35 (até 290 °C)	18,35 (290 – 380 °C)	58,40 (>380 °C)
Marlim Sul	Marlim Sul (100%)	22,8	0,68	31,27 (até 290 °C)	13,01 (290 – 380 °C)	55,72 (>380 °C)

O petróleo Marlim é rico em frações pesadas, apresentando baixo teor de enxofre e altos níveis de sedimentos básicos e água (na etapa de produção do petróleo, é a relação entre a vazão de água mais sedimentos produzidos e a vazão total de líquidos; do inglês BSW – “botton sediments and water”), compostos nitrogenados e ácidos naftênicos.

As principais características do petróleo Marlim são citadas na Tabela 2.27.

Tabela 2.27 – Características físicas e químicas do petróleo Marlim.

Características	Unidade	Valor
Densidade	Grau API	19,2
Viscosidade a 20 °C	cSt	544,6
Fator de caracterização (Kuop)	(*)	11,6
Enxofre	% massa	0,78
Sedimentos sólidos	% massa	0,012
Água e sedimentos	% vol	<1,0
Acidez total	mgKOH/g	1,26
Hidrocarbonetos parafínicos	% massa	<1,7
Asfaltenos	% massa	2,6
Vanádio	ppm	25
Níquel	ppm	20
Nitrogênio	% massa	0,49
Hidrocarbonetos naftênicos	% massa	53
Hidrocarbonetos aromáticos	% massa	42
Hidrocarbonetos parafínicos	% massa	3

A Tabela 2.28 compara as características do petróleo ácido Marlim com misturas de petróleos, também ácidos, venezuelanos.

Nessa tabela vê-se que o petróleo Marlim apresenta melhores características do que alguns dos tipos de petróleos venezuelanos, o que representa um atrativo a mais para o mercado mundial de petróleos ácidos.

Tabela 2.28 – Características comparativas entre o petróleo Marlim e misturas venezuelanas.

Propriedades	Marlim	Misturas de petróleos venezuelanos				
		Bachaquero	Menemota	Pilon	Merey	Laguna
Grau API	19,2	12,2	21,3	14,5	16,0	23,6
Enxofre (%massa/volume)	0,78	2,71	2,5	1,92	2,49	2,07
Acidez total (TAN – mgKOH/g)	1,26	3,65	1,15	1,52	1,24	1,03

2.9.1 A Produção Nacional de Derivados de Petróleo

Os derivados do petróleo apresentam-se nos estados gasoso, líquido e sólido, podendo ser de utilização direta ou servir de matéria-prima para outro processo dentro da própria refinaria ou para outra indústria.

Segundo Garcia (2002), os derivados de petróleo, mais usados como combustíveis industriais, têm origem conforme segue:

a) GLP: nas Unidades de destilação atmosférica, de craqueamento catalítico fluido, de coqueamento retardado, de craqueamento térmico e de hidrocoqueamento;

b) querosene: na Unidade de destilação, que é ajustada para produzir ou o querosene iluminante ou o querosene de aviação, que passa por tratamento posterior (Tratamento Bender) para transformar os compostos agressivos do enxofre em compostos menos nocivos (OSHA, 2005);

c) óleo diesel: é uma mistura de várias correntes, dentre elas a nafta pesada, o querosene, o diesel leve e pesado, gasóleo leve da unidade de craqueamento catalítico fluido (hidrotratado ou não), nafta pesada e gasóleos produzidos na unidade de coqueamento retardado;

d) óleo combustível: produzido com o resíduo de vácuo com adição de óleo de corte, normalmente gasóleo, para acerto da viscosidade e demais propriedades específicas de cada tipo de óleo.

A OSHA (2005) informa que a gasolina de aviação é produzida pelo processo de alquilação de olefinas, tendo o ácido fluorídrico como catalisador.

Os derivados do petróleo podem ser classificados entre energéticos e não energéticos e a produção nacional desses derivados, no ano de 2004, é apresentada na Tabela 2.29, segundo ANP (2005).

2.9.2 O Biodiesel e o H-Bio

O Brasil importa diesel e exporta gasolina, e o diesel é uma das frações leves mais importantes para o mercado interno brasileiro.

Por ser o combustível utilizado por caminhões, ônibus, locomotivas etc., ele representa um papel importante na matriz energética brasileira e é de suma importância diminuir ou zerar a importação de tão importante combustível.

Como alternativa viável para o Brasil surge o biodiesel, cuja produção tem a característica de integrar a agricultura com a indústria, propiciando também, desenvolvimento social.

Como complementação ao assunto sobre óleo diesel, no Brasil está em desenvolvimento uma série de programas para a produção de Biodiesel e para a produção de H-Bio.

O Biodiesel é o produto da transesterificação de um óleo vegetal, tendo como reagentes o álcool etílico ou o álcool metílico e um óleo vegetal (triglicerídio), sendo produzido em uma usina construída para essa finalidade, utilizando um catalisador (ácido ou básico).

Por sua vez, o H-Bio consiste na hidrogenação de uma mistura de óleo vegetal com o diesel tradicional, derivado do petróleo, em uma unidade já implantada em uma refinaria de petróleo.

Tabela 2.29 - Produção nacional de derivados de petróleo, em 2004.

Derivados de petróleo	Produção (mil m ³)		2003/2004 (%)
	2003	2004	
Energéticos			
Gasolina A	18.537	18.583	0,25
Gasolina de Aviação	72	80	11,11
GLP ⁽¹⁾	10.076	10.361	2,83
Óleo combustível ⁽²⁾⁽³⁾	15.685	16.497	5,18
Óleo diesel ⁽³⁾	34.153	38.252	12,00
Outros óleos combustíveis	230	147	-36,09
QAV	3.792	4.142	9,23
Querosene iluminante	193	113	-41,45
Não Energéticos			
Asfalto ⁽⁴⁾	1.135	1.415	24,67
Coque ⁽⁵⁾	1.781	1.739	-2,36
Nafta ⁽⁶⁾	8.952	8.744	-2,32
Óleo lubrificante	781	711	-8,96
Parafina	133	144	8,27
Solvente	991	1.081	9,08
Outros ⁽⁷⁾	1.347	1.371	1,78

- (1) Refere-se à mistura propano/butano, para usos doméstico e industrial.
(2) Não inclui o óleo combustível produzido para consumo próprio nas refinarias.
(3) Inclui componentes destinados à produção de óleo combustível marítimo em alguns terminais aquaviários.
(4) Inclui o C₅₊ produzido na UPGN da LUBINOR.
(5) Inclui coque comercializado para uso energético.
(6) Inclui a nafta produzida a partir da industrialização de xisto e enviada para a REPAR, onde é incorporada à produção de derivados da refinaria.
(7) Inclui gasóleos, GLP não energético (propano, propeno e butano), subprodutos, produtos intermediários e outros derivados não energéticos.

Notas:

- (a) Inclui produção das refinarias, centrais petroquímicas, UPGNs (Unidades de Processamento de Gás Natural) e outros produtores. Não inclui produção da unidade de Industrialização do Xisto, com exceção da nafta (vide nota específica 6).
(b) Não inclui o consumo próprio de derivados nas unidades produtoras.
(c) Não inclui as produções de gás combustível das refinarias e da unidade de Industrialização do Xisto.

2.9.2.1 O Biodiesel

A busca de uma alternativa energética para os combustíveis fósseis retorna à preocupação internacional com um elemento bastante importante, qual seja a crescente preocupação com o meio ambiente.

Como os óleos vegetais, o biodiesel também não contém enxofre e a sua combustão não gera o dióxido de enxofre (SO₂), o que já representa um grande ganho econômico, além do enorme ganho ambiental, pois elimina a necessidade de tratamento adicional desse combustível (COPPE/UFR, 2006).

Outra grande vantagem do biodiesel é a sua adaptabilidade aos motores do Ciclo Diesel, pois, ao contrário de outros combustíveis alternativos, como o gás natural e o biogás, que requerem adaptações dos motores, o biodiesel pode ser usado diretamente nesses motores, sem nenhuma adaptação, apresentando-se como uma alternativa técnica capaz de atender a frota movida a óleo diesel.

O uso do biodiesel já apresenta caráter de uso mundial como, por exemplo, na Alemanha, cuja frota de veículos leves, coletivos e de carga utiliza biodiesel puro, vendido em cerca de 1000 postos de combustíveis.

Na Tabela 2.30 pode-se visualizar o consumo de biodiesel em alguns países europeus, entre os anos de 1998 e 2000.

Tabela 2.30 – Consumo de biodiesel na Europa.

País	Consumo de biodiesel (t/ano)	
	1998	2000
Alemanha	72000	315000
França	70000	50000
Bélgica	15000	-
Grã-bretanha	1000	-
Áustria	17000	15000
Suécia	8000	7000
República Tcheca	12000	-
Total	195000	427000

Fonte: COPPE/UFR (2006).

Nos Estados Unidos da América há legislação autorizando o uso do biodiesel em misturas com o diesel derivado do petróleo.

O governo da Argentina também legislou a respeito do uso de misturas de biodiesel com o diesel tradicional.

No Brasil estão em andamento vários projetos para a produção de biodiesel, tendo como matérias-primas óleos vegetais e gorduras animais das mais diversas fontes como, por exemplo, óleos de frituras.

A Tabela 2.31 fornece as características de um biodiesel produzido a partir de óleos usados, comparando com as características do diesel de petróleo.

Tabela 2.31 – Características do biodiesel produzido com óleos usados.

Características	Biodiesel	Diesel
Cinzas (% massa)	0,018	0,020 (máx)
Densidade (20/4 °C)	0,8771	0,82 – 0,88
Enxofre (mg/kg)	10	3000
Numero de cetano	51	40 (mín)
PCI* (kcal/kg)	8758	10100
Ponto de névoa (°C)	3	14
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	4,72	2 – 5,4
Acidez (mgKOH/g)	0,05	0,140 – 0,008
Análise elementar (% massa)	Carbono: 74,7	Carbono: 86
	Hidrogênio: 12,0	Hidrogênio: 13,4
	Nitrogênio: -	Nitrogênio: -

* Poder Calorífico Inferior

O processo de produção de biodiesel baseia-se na reação de transesterificação.

Nesta reação um éster de ácido graxo, representado pelo óleo vegetal ou pela gordura animal, reage com um álcool, que pode ser o álcool metílico ou o álcool etílico, na presença de um catalisador, como o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio, produzindo um éster de álcool metílico ou etílico e tendo a glicerina, que é um tri-álcool, como subproduto e um efluente formado pela solução do catalisador.

Assim, há basicamente duas rotas de produção de biodiesel: a rota metílica e a rota etílica.

O processo de transesterificação está representado na Figura 2.15, fazendo referência às massas dos reagentes e produtos, bem como às condições de temperatura, pressão e tempo de reação (Aranda, 2005).

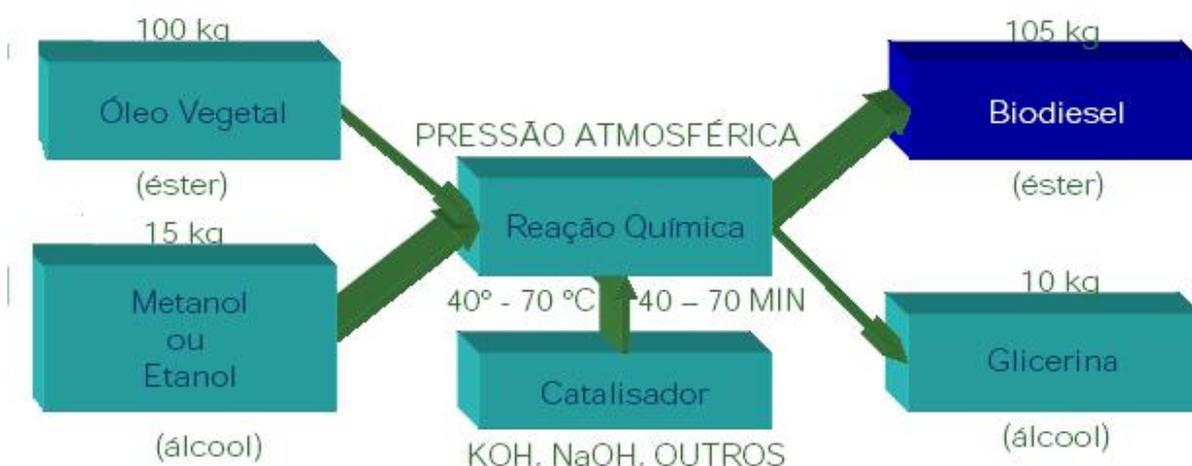


Figura 2.15 – Dados do processo de produção de biodiesel.

Embora a rota metílica seja o processo de transesterificação utilizado em escala mundial, a rota etílica é a mais adotada no Brasil.

A vantagem da rota etílica é que o gás carbônico (CO₂), gerado pela queima desse biodiesel, representa o gás carbônico absorvido pela cultura de cana de açúcar da qual foi produzido o álcool etílico para a transesterificação (COPPE/UFR, 2006).

2.9.2.2 O H-Bio

A preocupação mundial com o desenvolvimento sustentável, motivou o desenvolvimento do processo H-BIO, que produz óleo diesel, usando uma parcela de matéria-prima renovável.

O processo H-BIO integra, no esquema de refino de petróleo, uma matéria-prima renovável e permite a utilização das instalações já existentes.

O óleo vegetal ou animal, misturado com o diesel produzido pelas operações usuais de refino do petróleo, é processado nas unidades de hidrotreatamento (HDT).

Essas unidades são empregadas nas refinarias, principalmente para a redução do teor de enxofre e melhoria da qualidade do óleo diesel, usando catalisadores de níquel (Ni) / molibdênio (Mo) e cobalto (Co) / molibdênio (Mo), em suporte de alumina (Petrobras, 2006).

O CENPES – Centro de Pesquisas da Petrobras - realizou testes em planta piloto com até 30% de óleo vegetal na carga do HDT, em mistura com frações de diesel, tendo gerado um produto que tem as mesmas características do diesel de petróleo.

Todavia, o uso dessa alta proporção de óleo vegetal, nas unidades industriais de HDT existentes, encontra restrições operacionais, devido ao maior consumo de hidrogênio.

Em planta piloto, foram realizados testes com diversos tipos de óleos vegetais, dentre eles os óleos de soja e de mamona, em diferentes condições operacionais, que apresentaram as vantagens do processo, como o alto rendimento, em torno de 95%, em volume de diesel, sem a geração de resíduos e apresentando pequena produção de propano (C₃H₈, gás componente do GLP).

Para cada 100 litros de óleo de soja processados são obtidos 96 litros de óleo diesel e 2,2 Nm³ de propano.

Esse resultado motivou a realização de testes diretamente em algumas refinarias, usando até 10% em volume de óleo de soja na carga do HDT, para a obtenção de parâmetros visando à adequação e à flexibilidade da tecnologia (Petrobras, 2006).

O processo envolve uma hidroconversão catalítica da mistura de frações de diesel e óleo vegetal, em um reator de HDT, sob condições controladas de alta temperatura e pressão de hidrogênio.

Assim, o óleo vegetal é transformado em hidrocarbonetos parafínicos lineares, similares aos existentes no óleo diesel tradicional.

A Figura 2.16 apresenta o fluxograma da produção de H-Bio.

Esses hidrocarbonetos parafínicos contribuem para a melhoria da qualidade do óleo diesel final, destacando-se o aumento do número de cetano, que garante melhor qualidade de ignição, e a redução da densidade e do teor de enxofre.

O benefício na qualidade final do produto é proporcional ao volume de óleo vegetal usado no processo.

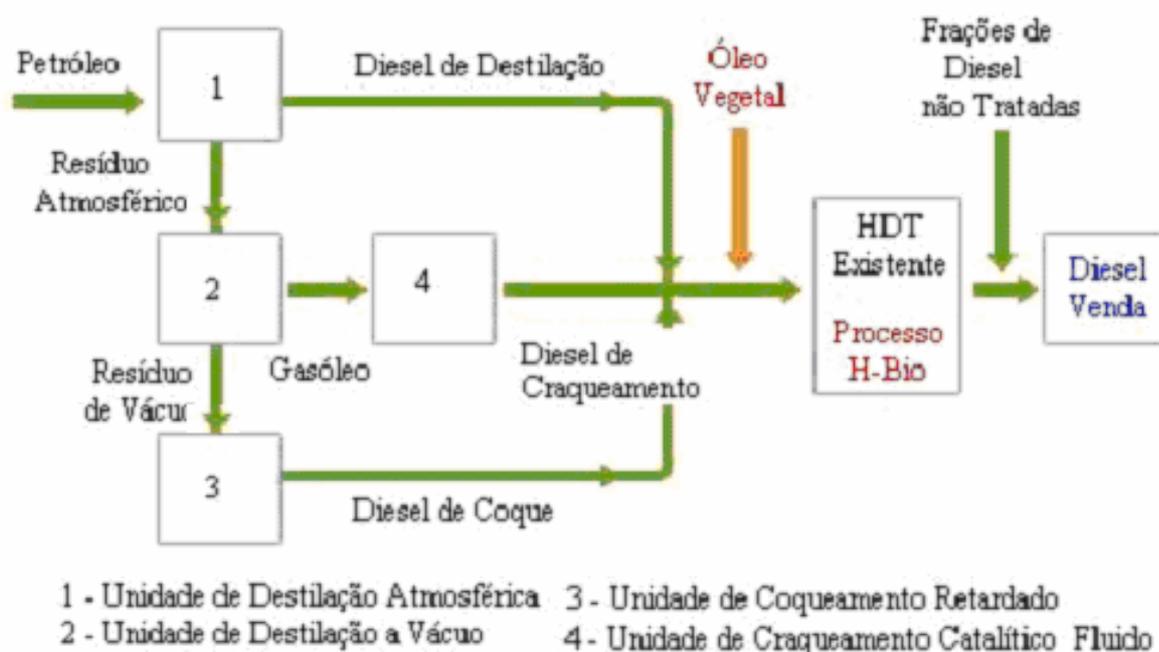


Figura 2.16 – Fluxograma simplificado da produção de H-Bio.

Até o 2º semestre de 2007, a Petrobras considera a possibilidade de implantar a tecnologia H-BIO em três refinarias, alcançando um consumo de óleo vegetal da ordem de 256.000 m³ por ano, equivalente a cerca de 10% do óleo vegetal exportado pelo Brasil em 2005.

Para 2008 está prevista a implantação do processo H-BIO em mais duas refinarias, o que deverá elevar o processamento de óleo vegetal para cerca de 425.000 m³ por ano.

Capítulo 3

COQUE DE PETRÓLEO

3.1 INTRODUÇÃO

O coque de petróleo é o único derivado sólido do petróleo.

A história do processo de coqueamento do petróleo iniciou-se nas pioneiras refinarias em Northwestern, na Pennsylvania na década de 1860. Essas refinarias destilavam petróleo, em batelada, em pequenos alambiques de ferro para obter querosene, muito utilizado na iluminação. O calor era fornecido por chama direta da queima de madeira ou carvão e acabava por coquear o petróleo junto ao fundo do destilador.

Após a operação, o alambique era resfriado, sendo que o coque e o resíduo líquido pesado eram jogados fora, antes de iniciar a próxima batelada. A operação com um único vaso destilador horizontal foi usada até a década de 1880 e, às vezes, o processo era interrompido antes do coqueamento total e produzia óleo lubrificante pesado.

A partir da década seguinte, foi adotado o processo de destiladores operando em série e, como o calor era fornecido somente no primeiro estágio, apenas neste havia a formação de coque. A partir de 1920, foram construídos conjuntos de fornos tubulares com colunas de destilação providas de bandejas com borbulhadores para separação das

frações destiladas; apenas o fundo da coluna, por meio de serpentinas, recebia o calor fornecido pelos gases de combustão; a remoção do coque formado era um trabalho quente e sujo e os operários usavam picaretas, pás e carrinhos de mão e protegiam-se contra o calor usando trapos enrolados nas cabeças. Este sistema produzia grande quantidade de gásóleo e muitas dessas refinarias operaram até após a Segunda Guerra Mundial.

O craqueamento do gásóleo, para produção de gasolina e diesel, provavelmente é a origem da utilização dos tambores verticais de coque. De 1912 a 1935, o Processo Burton, desenvolvido pela “Standard Oil” em Whiting, no Estado de Indiana, convertia gásóleo em gasolina, com produção de coque de petróleo. Surgiram outros processos de produção de coque mas, a falta de suprimento de petróleo e de óleos pesados, dificultou a manutenção do processo de coqueamento, que transformava óleos combustíveis pesados em mais gasolina e diesel. Em todos eles, o descoqueamento do tambor vertical apresentava grandes dificuldades e era feito por um cabo de aço, com centenas de metros de comprimento, operado por manivelas, abrindo um pequeno buraco na massa de coque; esse buraco era aumentado com batedores de bolas em um cabo girante, que removia o coque remanescente.

A primeira unidade de coqueamento retardado foi construída pela “Standard Oil of Indiana”, em 1929; o termo retardado justifica-se devido ao fato de as reações de craqueamento começarem no forno e o coque ser depositado em tambores. O desenvolvimento do descoqueamento por sistema hidráulico deu-se no fim dos anos 30; a partir deste período, novas idéias foram surgindo, chegando-se ao sistema atual de utilização de ferramentas, furando o coque com jatos de água à alta pressão e cortando a massa de coque, dentro do tambor, em pedaços que permitam a sua remoção pelo fundo do tambor (Ellis e Paul, 1998).

É pequeno o número de unidades de coqueamento construídas antes de 1955; de 1955 a 1965, o número de unidades produtoras de coque de petróleo cresceu 6% ao ano e, de 1965 a 1970, o crescimento foi de 11% ao ano (Ellis e Paul, 1998).

Em 1954, em Billings, Estado de Montana, foi construída a primeira unidade de produção de coque em leito fluidizado; este processo é semelhante ao craqueamento catalítico, exceto no fato de que, quem circula para realizar as reações de coqueamento, é o próprio coque na forma esferoidal de pequenas dimensões. Novas plantas de coqueamento em leito fluidizado foram construídas nos EUA e, em 1998, havia em operação 49 unidades de coque retardado e seis de leito fluidizado (Ellis e Paul, 1998).

3.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO

Os processos de coqueamento têm a virtude de eliminação da fração residual das cargas de petróleo pesado, ao custo de formação de um produto sólido carbonáceo. O rendimento de coque em dado processo de coqueamento tende a ser proporcional ao conteúdo de resíduo de carbono na alimentação.

As unidades de coqueamento, craqueamento térmico, craqueamento catalítico e hidrocraqueamento são as chamadas “unidades de fundo de barril”, pois elas processam os resíduos pesados derivados da destilação do petróleo, aumentando o rendimento geral de uma refinaria em termos de produção de derivados leves (gases e gasolinas) e médios (querosenes, diesel e gasóleo leve).

Atualmente, são três os processos de produção de coque de petróleo: coqueamento retardado, coqueamento em leito fluidizado e coqueamento em leito fluido com gaseificação (Speight, 2004).

3.2.1 Coqueamento Retardado

O Coqueamento Retardado é largamente usado para a conversão global de petróleos pesados em destilados leves e médios, tornando-se indispensável a existência de áreas para armazenamento do coque e a sua venda para utilização como combustível. O processo opera em semi-batelada, no qual a carga de resíduo de vácuo é aquecida a cerca de 500 °C, após o que ela é alimentada em um dos dois tambores de coque. O produto gasoso, consistindo de gases e destilado, sai pelo topo do tambor, a cerca de 435 °C e o coque acumula-se no tambor. Quando o tambor ficar cheio, a carga é desviada para o outro tambor e o coque é retirado do primeiro tambor, usualmente pela utilização de água sob alta pressão, cerca de 190 atm. Quando o segundo tambor ficar completamente cheio de coque, a operação é desviada para o agora vazio primeiro tambor. Um ciclo típico abrange 48 horas. Este tipo de produção de coque é o modelo adotado no Brasil.

O rendimento da produção de coque varia significativamente com a composição da carga alimentada (resíduo de vácuo), projeto e operação da unidade; a Tabela 3.1

apresenta o rendimento porcentual em coque, derivados líquidos e gasosos, em função do grau API do resíduo de vácuo, que é a carga alimentada à unidade de coqueamento.

Tabela 3.1 – Rendimentos porcentuais típicos no coqueamento retardado, em relação ao grau API do resíduo de vácuo.

Resíduo de Vácuo (°API)	Coque	Líquidos	Gasosos
Leve (10 – 14)	25	68	7
Pesado (6 – 10)	35	58	7

Fonte – Adams (1994).

O rendimento típico da produção de coque, em relação ao petróleo pesado, com grau API de 22,01 e teor de enxofre de 0,59%, é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Rendimento típico de petróleo pesado.

Unidade Operacional		
Destilação Atmosférica	Destilação a Vácuo	Coqueamento Retardado
Carga: 100 m ³ de petróleo	Carga: 57,35 m ³ de resíduo de vácuo	Carga: 29,1 m ³ de resíduo de vácuo
Produto: 57,35 m ³ de resíduo atmosférico	Produto: 29,1 m ³ de resíduo de vácuo	Produto: 4,1 m ³ de coque verde de petróleo

Fonte: Adaptado de Borges (2004).

Na Tabela 3.2 podem ser feitas algumas considerações como:

- Segundo Garcia (2002) a massa específica real do coque de petróleo pode ser considerada como valendo 2000 kg/m³, o que corresponde a 2 t/m³; assim, em volume, 8,3 t de coque corresponderiam a 4,1 m³ de coque que, em relação aos 100 m³ de petróleo como carga da Unidade de Destilação Atmosférica, daria um rendimento volumétrico de 4,1 %;
- Considerando o petróleo como tendo 22,01 °API e usando a Equação 2.1, a massa específica (d) do petróleo seria de 0,92 g/cm³ ou 0,92 t/m³; deste modo, os 100 m³ de petróleo, alimentado à Unidade de Destilação Atmosférica, teria a massa de 92 t, das quais 8,3 t correspondem ao coque

produzido; assim, o rendimento mássico de coque, em relação ao petróleo aqui processado, seria de 9%.

A Figura 3.1 mostra o fluxograma simplificado do processo.

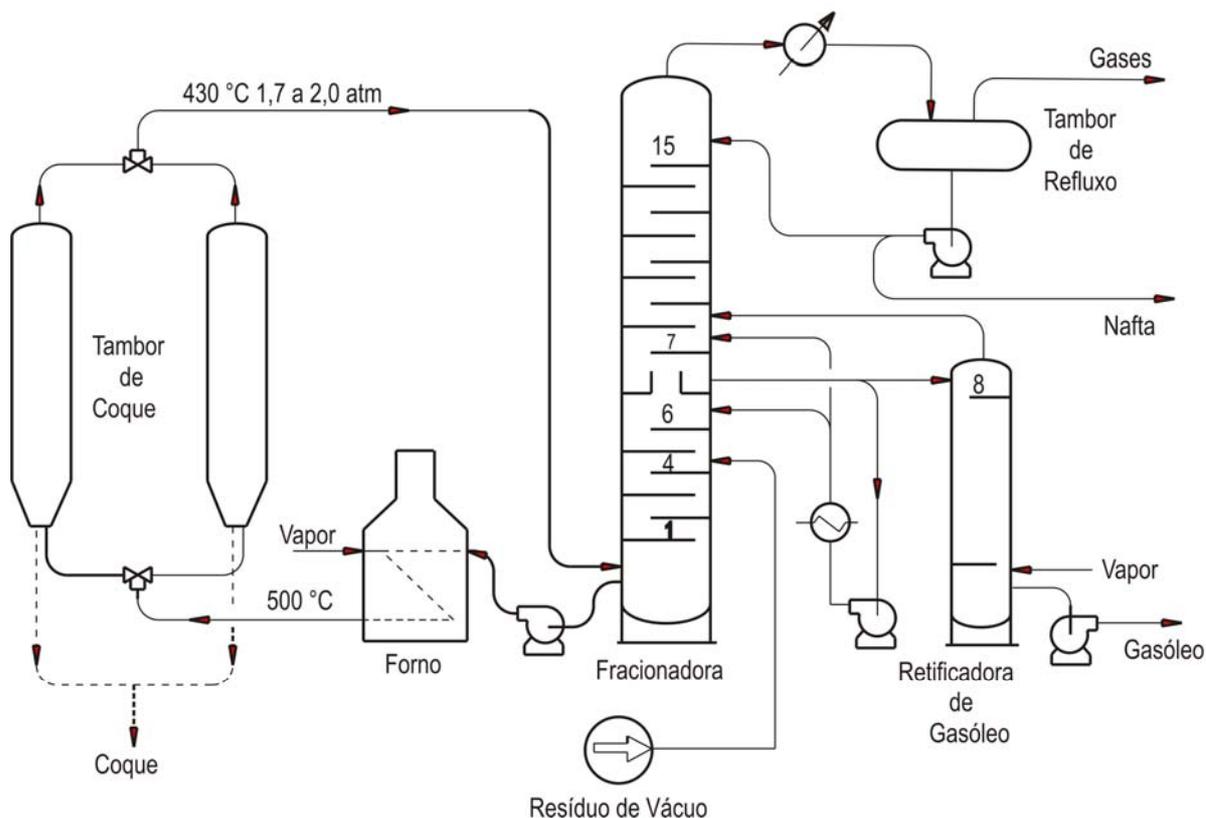


Figura 3.1 – Fluxograma simplificado do processo de coqueamento retardado.
Fonte – Bryers (1994)

3.2.2 Coqueamento em Leito Fluidizado

O Coqueamento em leito fluidizado (coqueamento em leito fluido) é um processo contínuo, conforme mostrado na Figura 3.2, no qual o resíduo de vácuo aquecido é aspergido em um leito fluido de partículas de coque. O coqueamento ocorre na superfície dessas partículas a temperaturas entre 510 e 540 °C. Os vapores do craqueamento sobem para o topo do reator onde são resfriados bruscamente pelo contato com derivados médios ou alimentação fresca. O calor necessário às reações de craqueamento é fornecido pela queima controlada de parte do coque, para aquecer os sólidos remanescentes. A temperatura do leito fluidizado e o tempo de residência, dos componentes da carga no leito, determinam o rendimento dos produtos. O uso de um

leito fluidizado reduz o tempo de residência dos produtos da fase gasosa e reduz o rendimento de coque com o concomitante acréscimo no rendimento de gasóleo e olefinas.

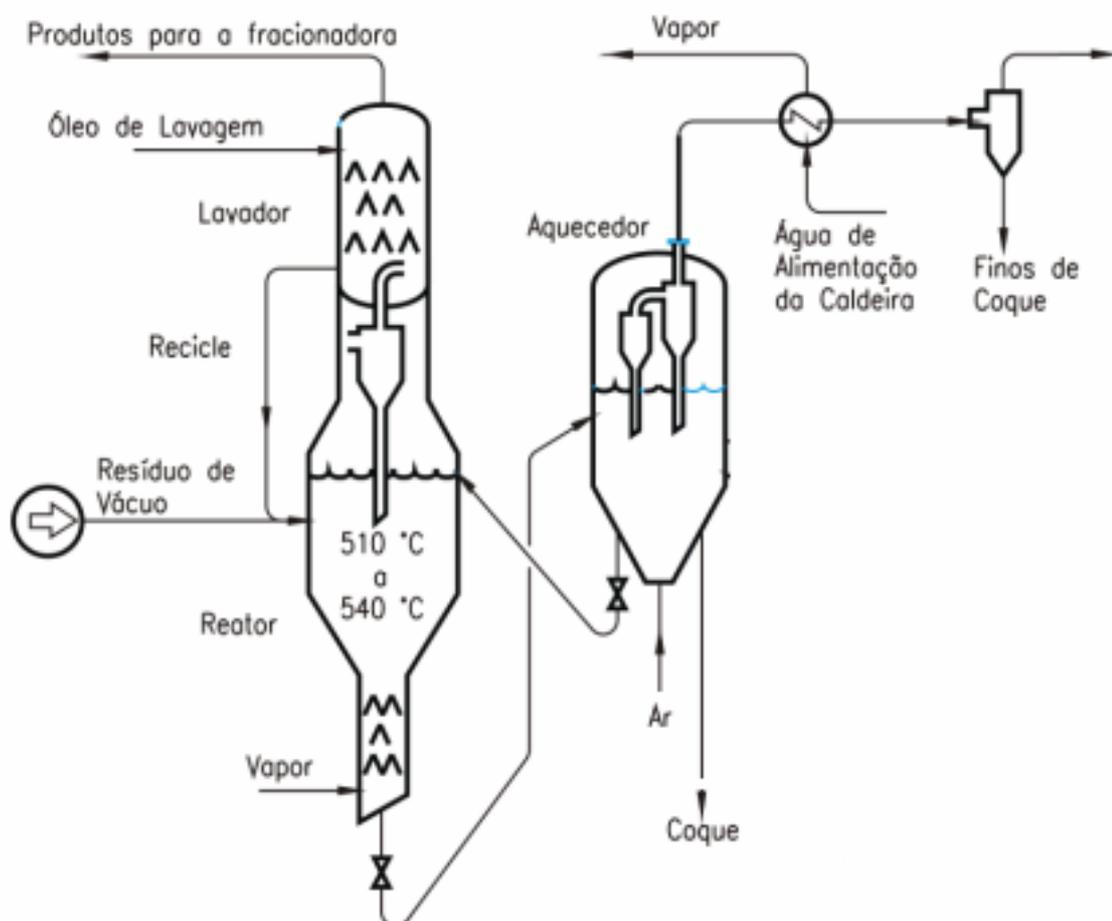


Figura 3.2 – Fluxograma simplificado do processo de coqueamento em leito fluidizado.

Fonte – Bryers (1994)

3.2.3 Coqueamento em Leito Fluido com Gaseificação

O coqueamento em leito fluido com gaseificação é um processo alternativo do coqueamento fluido e usa um gaseificador de coque, para converter o excesso de coque em uma mistura gasosa formada por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio (H₂). Neste processo, cujo fluxograma simplificado é mostrado na Figura 3.3, o coque é transformado em uma mistura gasosa de baixo poder calorífico, em um gaseificador de leito fluido utilizando vapor de água e ar. O ar é fornecido ao

gaseificador para manter a temperatura entre 830 a 1000 °C, mas é insuficiente para queimar todo o coque. Uma das vantagens deste processo, em relação ao processo anterior, é a melhor homogeneidade do coque produzido e como desvantagem pode-se citar a erosão da unidade pelo atrito das partículas.

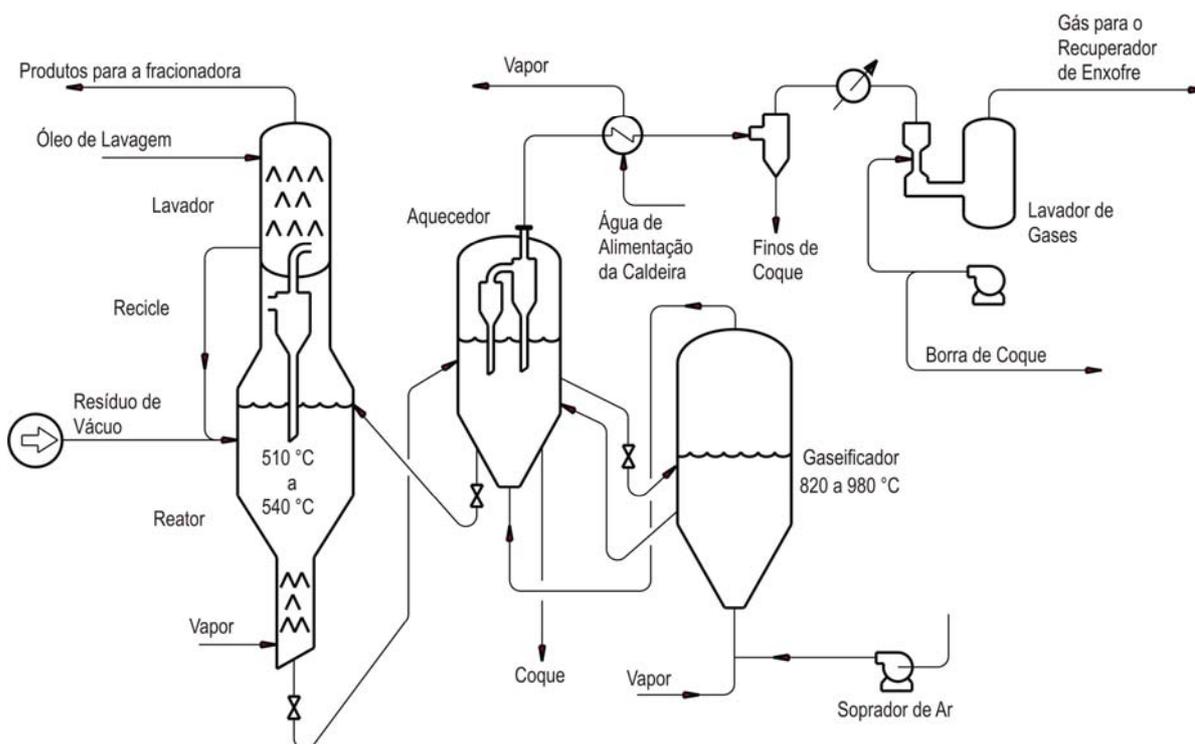


Figura 3.3 – Fluxograma simplificado do processo de coqueamento em leito fluido com gaseificação.

Fonte – (Furimsky, 2000).

3.2.4 Composição Comparativa de Coques Produzidos nos Três Processos

A composição de coques produzidos pelos processos citados é apresentada na Tabela 3.3; a tabela objetiva, tão somente, mostrar a relação H/C, ligada à severidade do processo, posto que as cargas não têm a mesma origem.

Tabela 3.3 – Composição comparativa entre os coques dos processos citados.

Composição (% em massa)	Processo de Produção de Coque		
	Retardado	Leito Fluidizado	Leito Fluido com Gaseificação
Carbono (C)	87,9*	86,3	94,9
Hidrogênio (H)	3,51*	2,2	0,3
H / C	0,47*	0,31	0,04
Nitrogênio (N)	1,61*	2,4	1,1
Enxofre (S)	7,5*	6,9	2,8
Oxigênio (O)	-	0,9	0
Cinzas	0,33*	1,3	1,0
Densidade (g / cm ³)	2,00**	0,80	0,96

Fonte – Adaptado de Furimsky (2000), de Salvador et al (2003)* e Garcia (2002)**.

3.3 TIPOS DE COQUE DE PETRÓLEO

O coque obtido diretamente da unidade de produção é chamado de coque verde.

O coque calcinado é produto de processamento em outra unidade industrial, chamada unidade de calcinação do coque verde.

No Brasil, a Petrocoque S.A. é a única empresa calcinadora de coque verde de petróleo, revendendo-o para a Alcoa, Alcan e Cia. Brasileira de Alumínio (PETROCOQUE, 2003).

O coque verde precisa ser calcinado antes de ser usado como matéria-prima para a fabricação de ânodos. Quanto maior a massa específica aparente do coque calcinado, maior será a durabilidade do ânodo; um valor ideal de massa específica aparente é de 0,86 g/cm³. Uma propriedade importante no coque é o grau de moabilidade, definido pelo “Hardgrove Grindability Índice” (HGI); coques verdes com 70 HGI normalmente, após a calcinação, terão a densidade aparente ideal, isto é, 0,86 g/cm³. A matéria volátil, outra propriedade importante, sempre diminui após a calcinação.

A Figura 3.4 mostra o armazenamento do coque verde a céu aberto, aguardando transporte para consumidor direto ou para unidade de calcinação.



Figura 3.4 – Armazenamento de coque verde de petróleo.
Fonte – RPBC (2003).

3.4 COQUE COMBUSTÍVEL

Em princípio, qualquer tipo de coque de petróleo pode ser usado como combustível.

Todavia, o coque verde do coqueamento retardado é o que apresenta melhores condições de queima, devido ao seu maior teor de matéria volátil e maior relação H/C, conforme apresentado na Tabela 3.3. Além disso, é o que apresenta maior HGI, ou seja, é o que tem menor resistência à moabilidade. O coque combustível pode atingir até 100 HGI e 12% de matéria volátil (Borges, 2003).

Quando o coque verde é calcinado, há a produção de gases combustíveis efluentes do forno rotativo de calcinação; estes gases possuem calor sensível (devido à temperatura de operação do forno de calcinação) e calor latente (devido à presença de hidrocarbonetos leves formadores da matéria volátil do coque verde). Assim, esses gases são conduzidos a uma caldeira recuperadora, que gera vapor de água, o qual pode ser utilizado na própria empresa ou pode ser vendido para outros consumidores. Deste

modo, o coque calcinado apresenta dificuldades no uso como combustível, devido à sua maior dureza e menor teor de voláteis, dificultando sua moagem e suas condições de queima.

3.5 UNIDADE DE CALCINAÇÃO DE COQUE DA PETROCOQUE S.A.

A PETROCOQUE recebe, por meio ferroviário, rodoviário e por esteira, o coque verde da RPBC (UCP I e UCP II) e, através de um processo de calcinação, no qual o forno rotativo opera com 1300 °C, com picos de 1450 °C e 1,8 rpm, com um máximo de 2,4 rpm, produz o coque calcinado, cuja principal aplicação é a fabricação de eletrodos para a produção de alumínio.

A PETROCOQUE opera, desde 06/2006, com carga de 1464 t/d de coque verde, com umidade de 13%, produzindo 980,88 t/d de coque calcinado, com um rendimento de cerca de 67 % para base de alimentação úmida.

Com os gases efluentes do sistema de calcinação, a PETROCOQUE gera vapor de água, que é vendido para algumas unidades fabris da região como, por exemplo, Carbocloro Indústrias Químicas, Refinaria Presidente Bernardes e Companhia Brasileira de Estireno.

A Tabela 3.4 apresenta uma comparação entre a especificação do coque verde e do coque calcinado de petróleo, para fim de produção de eletrodos para a indústria de alumínio.

Tabela 3.4 – Comparação entre a especificação dos coques verde e calcinado.

Especificação	Coque verde	Coque calcinado
Matéria volátil (%)	9,0 a 10,5	0,08 a 0,15
Cinzas (%)	0,09 a 0,14	0,10 a 0,18
Enxofre (%)	0,70 a 0,85	0,70 a 0,78
Vanádio (ppm)	180 a 230	200 a 250
Níquel (ppm)	180 a 200	200 a 220
Sílica (ppm)	20 a 80	40 a 60
Ferro (ppm)	80 a 120	60 a 100
Sódio (ppm)	70 a 90	50 a 100
Cálcio (ppm)	20 a 40	20 a 40
Hardgrove Grindability Index (HGI) ⁽¹⁾	70 a 80	20 a 40

Fonte: PETROCOQUE (2003) e ⁽¹⁾Hammond et (2003).

3.6 PRODUÇÃO MUNDIAL DE COQUE DE PETRÓLEO

Em 1992, a produção mundial de coque de petróleo foi em torno de 40 Mt, das quais cerca de 80 % foram utilizadas como combustível, sendo que a indústria cimenteira foi a maior consumidora. Os Estados Unidos da América produziram aproximadamente 29 Mt (milhões de toneladas) (Adams, 1994).

A produção mundial de coque de petróleo atingiu 81 Mt (milhões de tonelada) em 2001, 83 Mt em 2002 (Dynamics, 2004) e atingiu 89 Mt em 2005 (EIA, 2007). Os Estados Unidos da América são o maior produtor, respondendo por cerca de 66% da produção mundial. Cerca de 57% da produção americana vem da costa do Golfo do México (Texas e Louisiana). Nos Estados Unidos, cerca de 35 refinarias produzem coque de petróleo em quantidades apreciáveis (mais de 1000 t/dia) (Dynamics,2004)..

A Tabela 3.5 mostra a produção mundial de coque, em porcentagem.

Tabela 3.5 - Produção mundial de coque de petróleo.

Regiões Produtoras	Participação (%)
América do Norte	69,5
América do Sul	9,1
Europa	8,5
Ásia	6,9
Ex-URSS	5,0
África	0,5
Oceania	0,5

Fonte – Dynamics (2004).

Aproximadamente 75% da produção de coque de petróleo é utilizada como energético, principalmente nas refinarias de petróleo, em termelétricas e na indústria de cimento. Cerca de 40% da produção mundial é utilizada nas próprias refinarias de petróleo, 16% na indústria de cimento e 14% em geração de eletricidade. As cerca de 5% faltantes são utilizadas como fonte de energia numa gama relativamente grande de indústrias.

3.6.1 Produção de Coque de Petróleo nos Estados Unidos da América

A produção de coque de petróleo está crescendo nas refinarias dos EUA devido à deterioração da qualidade dos petróleos processados (Swain, 2003). A Figura 3.5 mostra a evolução da produção deste derivado de petróleo, no período de 1993 a 2002 (EIA, 2007). Nesta figura, pode-se observar que, de 1980 a 2005, a produção de coque de petróleo aumentou em cerca de 105 %.

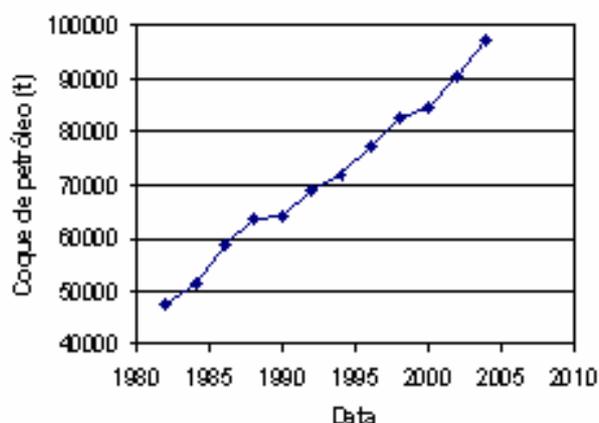


Figura 3.5 – Evolução da produção de coque de petróleo nos EUA.
Fonte –EIA (2007).

Segundo Espinoza et al (2001), estudos da USGS – United States Geological Survey - confirmam que as fontes mundiais de petróleo são predominantemente formadas por óleos pesados. Há casos em que, devido à própria composição da jazida de petróleo e na medida que a extração aumenta, mais pesado o óleo vai ficando; com o aumento da densidade, aumenta, também, o teor de alguns contaminantes, dentre eles o enxofre (Swain, 1997). A Tabela 3.6 mostra que petróleos mais pesados estão sendo processados nas refinarias dos EUA (EIA, 2007).

Tabela 3.6 – Variação (%) do grau API no petróleo processado nos EUA.

Ano	<20,0	20,1 a 25,0	25,1 a 30,0	30,0 a 35,0	35,1 a 40,0	40,1 a 45,0	>45,1
1978	1,26	3,57	7,93	38,79	31,66	13,48	3,31
1980	1,70	6,18	9,25	38,43	27,02	13,56	3,85
1985	7,62	20,46	11,19	27,14	24,93	4,02	4,65
1990	3,64	14,96	18,13	34,44	23,21	2,94	2,67
1995	4,52	18,38	17,04	31,51	23,81	2,98	1,76
2000	6,21	18,88	13,41	36,90	19,83	3,44	1,35
2001	7,97	20,78	11,60	36,10	19,63	2,71	1,21
2002	8,28	22,29	11,44	35,28	18,29	2,67	1,75
2003	8,29	24,25	9,97	35,60	17,19	2,70	1,9
2004	11,13	23,70	8,18	34,57	17,68	2,10	2,64
2005	11,94	22,83	10,20	31,87	16,92	3,68	2,55
2006	13,10	23,40	11,13	28,32	15,60	5,69	2,76

Fonte: EIA (2007).

Como os EUA importam petróleo de vários países, conforme é apresentado na Tabela 3.7 (EIA-DOE 2005) fica caracterizado pela Tabela 3.6 que os petróleos estão ficando cada vez mais pesados. Como petróleos mais pesados estão sendo processados nas refinarias dos EUA, maior tem sido a produção de frações mais pesadas, obrigando a aumentar o número das unidades produtoras de coque de petróleo. Estas unidades, craqueando as moléculas pesadas, produzem coque, gerando derivados da faixa da gasolina e do diesel.

Tabela 3.7 – Origem dos petróleos processados nos EUA (10³ barris/dia), de janeiro a novembro de 2004.

País	Quantidade	Porcentagem
Canadá	2.094	15,8
Arábia Saudita	1.700	12,9
México	1.654	12,5
Venezuela	1.532	11,6
Nigéria	963	7,3
Iraque	596	4,5
Rússia	490	3,7
Argélia	465	3,5
Angola	402	3,0
Kuwait	324	2,5
Outros	2.999	22,7
Total	13.219	100

Fonte – EIA – DOE (2005)

3.7 PRODUÇÃO BRASILEIRA DE COQUE DE PETRÓLEO

Em algumas das 11 (onze) refinarias brasileiras, em função do tipo de petróleo nelas estocados e dependendo do projeto da coluna de destilação, o petróleo Marlim pode contribuir com até 80% da carga das Unidades de Destilação Atmosférica. O processamento deste tipo de petróleo torna necessário adaptar e melhorar os equipamentos das refinarias, pois ele é um petróleo naftênico, causando elevação da taxa de corrosão dos equipamentos, mormente do sistema de topo das colunas de destilação e como é um petróleo pesado, exige investimento nas “Unidades que operam com o Fundo de Barril”, onde o processo de Coqueamento Retardado aparece como uma opção econômica para reduzir a produção de óleo combustível (Barros et al, 2003).

Devido ao processamento de petróleos com baixo teor de enxofre, o coque de petróleo brasileiro é considerado BTE (baixo teor de enxofre), apresentando, em média, 0,8% de enxofre (Barros et al, 2003), enquanto alguns coques importados apresentam teor de enxofre da ordem de mais de 7% em peso (Salvador et al., 2002).

A produção brasileira de coque de petróleo, entre os anos de 2000 e 2006, é apresentada na Figura 3.6.

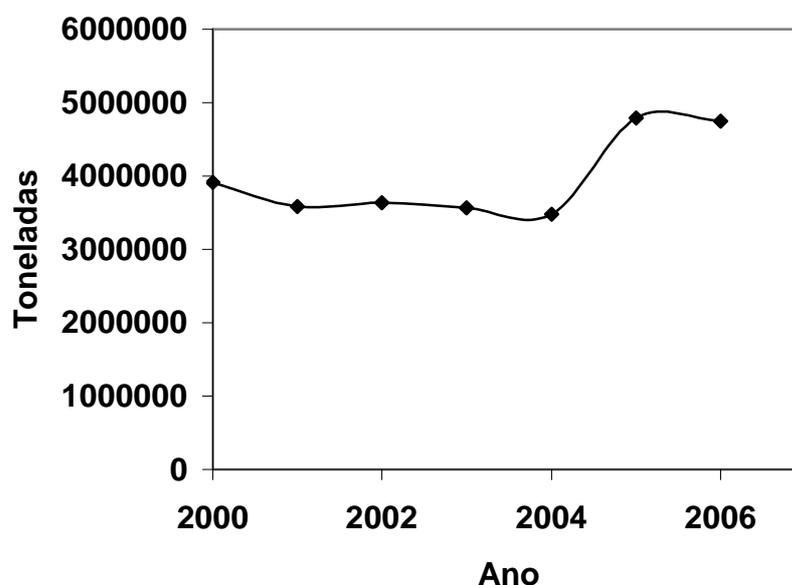


Figura 3.6 - Produção brasileira de coque de petróleo.
Fonte – Adaptado de ANP (2007).

3.8 PREÇO DO COQUE DE PETRÓLEO

Vários fatores influenciam o preço de mercado do coque de petróleo. Quando o preço internacional do carvão aumenta, a demanda por coque de petróleo também aumenta. Na visão dos analistas, a alta do preço internacional do carvão geralmente é o que mais influencia na alta do preço do coque de petróleo, usualmente com um atraso de cerca de 3 meses. Por outro lado, a redução de preços no mercado mundial de carvão resulta quase que instantaneamente na diminuição do preço do coque de petróleo, já que os usuários reagem imediatamente, retomando ao consumo de um produto cujo uso é mais conveniente, se seu preço é mais acessível.

A Figura 3.7 apresenta a evolução, em US\$/milhão de BTU, do custo do coque de petróleo em função do custo do gás natural e do gás sintético produzido pela gaseificação do coque de petróleo (GCPA, 2005).

Nesta figura observa-se que, até 2004, o preço do coque de petróleo oscilou dentro da faixa de 1,00 US\$/MBTU; quanto ao gás produzido pela gaseificação do coque de petróleo, verifica-se na mesma figura, que o preço deste gás estava acima do preço do gás natural até 1999 mas, a partir desta data, o preço do gás natural ultrapassou o preço do gás da gaseificação do coque, permanecendo assim até 2004.

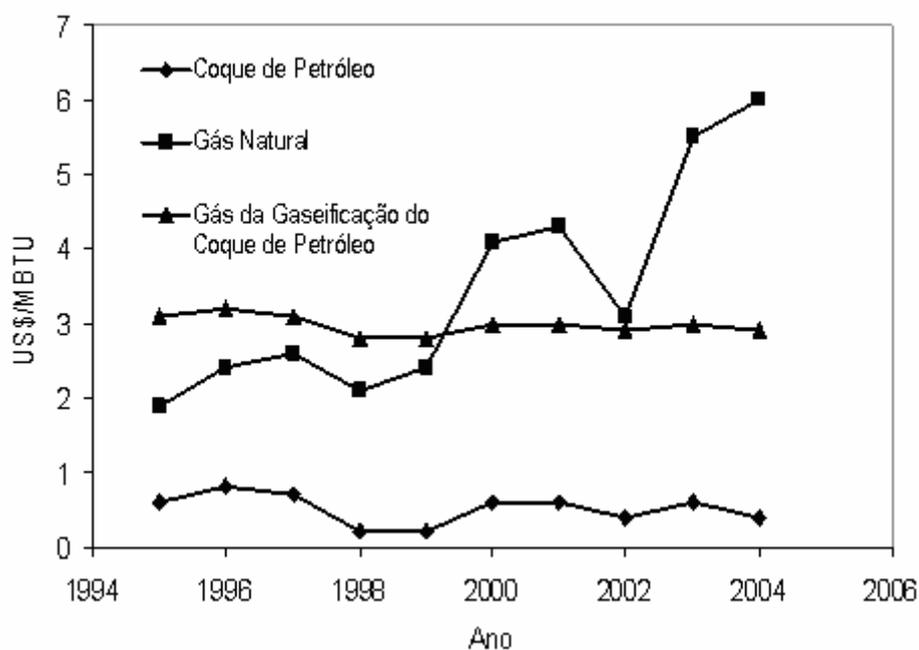


Figura 3.7 - Evolução do preço do coque de petróleo, do gás natural e do gás sintético derivado do coque de petróleo (GCPA, 2005).

A Figura 3.8 mostra a volatilidade relativa entre o preço do carvão e do coque de petróleo, segundo Energy Publishing (2007).

Na Figura 3.8 observa-se que o preço do coque de petróleo sempre esteve abaixo do preço do carvão mas, a partir de julho de 2004, a taxa de crescimento dos preços do coque de petróleo levou o preço do coque para valores cada vez mais próximos do preço do carvão. Em julho de 2006 e janeiro de 2007 o preço do coque de petróleo ultrapassou o preço do carvão. Por causa disso, a escolha entre o uso de carvão ou de coque de petróleo passou a ser técnica e não mais econômica.

Com a elevação dos custos em energia, o coque de petróleo surge como uma boa opção, pois seu custo, em 2003, estava em torno de US\$ 1,50/MBTU, enquanto que o gás natural estava na faixa de US\$ 4,00 a 4,50/MBTU e o óleo combustível estava na faixa de US\$ 5,00 a 5,80/MBTU; estes valores sofreram alteração em virtude da elevação do preço do barril de petróleo no final de 2007. Essa opção torna-se mais atrativa se o processo absorver os poluentes gerados pela queima do coque de petróleo, minimizando os custos de tratamento dos efluentes gasosos; assim, o coque de petróleo pode ser usado como combustível primário (Manning et al, 2003).

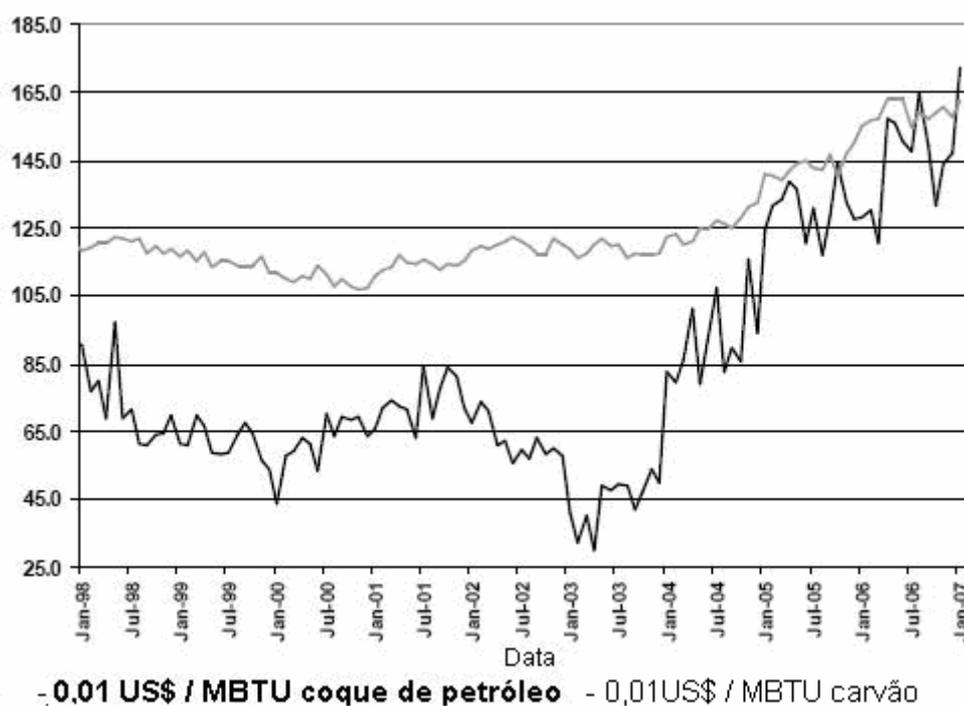


Figura 3.8 – Volatilidade relativa entre o preço do carvão e coque de petróleo.

Como exemplo, em 1999-2000, a compra de coque de petróleo pelas empresas geradoras de energia caiu significativamente. A diminuição foi resultado do decréscimo no preço do carvão, pois até o carvão de boa qualidade passou a ter um preço atrativo comparado com o coque de petróleo. Por outro lado, no início de 2004 o hemisfério norte viveu um rigoroso inverno e os preços do carvão (e também do petróleo) subiram, trazendo consigo um aumento temporário dos preços do coque.

Para o consumidor industrial brasileiro, o comportamento dos preços do coque de petróleo deve seguir dois rumos diferentes, conforme a origem do produto. O coque de alto enxofre importado deverá seguir a tendência do mercado internacional. O preço do coque nacional, de baixo enxofre, deverá seguir atrelado ao preço do óleo combustível, sempre em patamares superiores aos do produto importado.

O mercado de coque de alto enxofre (importado) tem algumas peculiaridades associadas ao fato de ter oferta essencialmente inelástica. Os analistas observam que o coque de petróleo é um combustível cujo preço é volátil, pois ele é essencialmente um subproduto. A quantidade de coque de petróleo que uma refinaria produz tem pouco ou nada a ver com o mercado de coque de petróleo. De fato, as refinarias não decidem produzir mais coque de petróleo quando o mercado cresce ou o preço sobe. A única razão para a produção de coque de petróleo crescer é quando maiores quantidades de frações pesadas de petróleo são convertidas em frações mais leves, como combustível de aviação, que criam mais resíduos. Por outro lado, se uma refinaria está produzindo mais frações pesadas, como óleo combustível, o processo produz menos coque de petróleo.

O preço do coque de petróleo não se mostrou estável, nos últimos anos. Espera-se que os preços diminuam, impulsionados por expansões nas capacidades de coqueificação das refinarias. De fato, essa capacidade de coqueificação deve aumentar muito nos próximos 5 anos, já que as refinarias trabalham para obter maiores volume de frações leves, partindo de frações pesadas do petróleo, principalmente na Ásia, América do Sul e Caribe.

Entretanto, esse panorama pode sofrer alguma modificação com a eventual entrada em operação de grandes termelétricas a coque nos Estados Unidos. Todavia, isto não deve ocorrer em menos de 5 anos (Dynamics, 2004).

A Tabela 3.8 apresenta um índice de preços entre coques produzidos pela Venezuela e pelos Estados Unidos da América, observando-se que, quanto menores os teores de enxofre, maiores são os preços praticados e que a influência do grau de

moabilidade (HGI) interfere menos nos preços; observa-se, ainda, que os coques de petróleo venezuelanos apresentam uma tendência de crescimento.

Tabela 3.8 – Preços do coque de petróleo em função do teor de enxofre e dureza HGI.

Origem	Enxofre (%)	HGI	Preço (US\$/t)	Tendência
Estados Unidos	4 – 5	<50	60.00 – 65.00	Estável
Região do Golfo / Venezuela	6	35 – 45	50.00 – 52.00	Crescer
	6	50 – 70	53.00 – 56.00	Crescer
Estados Unidos	3	45 – 50	60.00 – 63.00	Estável
Costa Oeste	4	45 – 50	57.00-61.00	Crescer

Fonte: Energy Publishing (2007).

Os custos relativos dos combustíveis no Brasil podem ser sintetizados na Tabela 3.9 que utiliza o óleo combustível A1 como referência (base térmica). Esses valores são meramente referenciais e podem sofrer influência de fatores como frete interno, despesas com processamento, etc. No Brasil, os óleos combustíveis foram classificados em dois grandes grupos: o grupo “A”, com teor de enxofre maior do que 1% em massa e o grupo “B”, com teor de enxofre menor ou igual a 1% em massa. O óleo 1A ficou reclassificado como óleo A1, com teor máximo de enxofre em 2,5% em massa (Garcia, 2002).

Tabela 3.9 – Valores relativos entre alguns combustíveis e o óleo combustível tipo A1 no ano de 2004.

Combustível	Origem	Custo Relativo (%)
Carvões	East American (Norte-Americano)	35
	Richard’s Bay (Sul-Africano)	23
	Colombian	25
Coques de Petróleo	4,5% S / 40 HGI / Gulf	15
	6,5% S / 40 HGI / Gulf	9
	1,0% S / 50 HGI / BR	40
Óleos Combustíveis	BR tipo 1 A	100
	BR tipo 7 A	65
Gás Natural	COMGAS	105
Biomassa	Bagaço de Cana (SP)	35

Fonte – Dynamics (2004).

Na Tabela 3.8, observa-se que o preço porcentual do coque de petróleo diminui à medida que se eleva o seu teor de enxofre. Observa-se também, que o teor de enxofre influi mais no preço do coque de petróleo do que o índice de moabilidade, designado como índice HGI. Para dar idéia do custo de cada produto citado na Tabela 3.9, é apresentada a Tabela 3.10, que apresenta os preços médios ponderados do Óleo Combustível A1, segundo ANP (2005).

Tabela 3.10 – Preços médios do óleo combustível A1, em R\$/kg.

2004		2005	
junho	0,689108	janeiro	0,552576
Julho	0,634073	fevereiro	0,586600
Agosto	0,625956	março	0,608618
setembro	0,589318	abril	0,665383
outubro	0,634938	maio	0,641623
novembro	0,653166	-	-
dezembro	0,534658	-	-

Assim, o coque de petróleo brasileiro, com 1,0% S e dureza 50 HGI, custaria R\$256,65/tonelada, em maio de 2005.

No mercado internacional em 2004, era atrativa a diferença de preço entre o coque de petróleo (US\$1,13 por 10⁶ BTU) e o óleo combustível (US\$2,08 por 10⁶ BTU) ou o gás natural (US\$2,13 por 10⁶ BTU) de acordo com Ecoinvest (2004).

3.9 O USO DO COQUE DE PETRÓLEO

Ellis e Paul (1998 e 2000) citam que o coque de petróleo, tanto o coque verde quanto o coque calcinado, tem diversas aplicações industriais. Assim, o coque verde pode ser utilizado como combustível em vários processos, desde centrais termelétricas, fornos de fábricas de cimento, e até nos alto-fornos das siderúrgicas. O coque calcinado tem aplicação na produção de eletrodos para a indústria de produção de alumínio, para a indústria de produção de titânio, etc.

Devido ao seu alto teor de enxofre, a combustão do coque de petróleo produz dióxido de enxofre (SO₂), que só pode ser liberado diretamente à atmosfera se estiver dentro dos padrões de emissão, previstos na Legislação Ambiental, cujos limites de emissão variam de país para país e, dentro do país, variam de região para região. É

justamente este fato que gera condições restritivas quanto ao uso do coque de petróleo como combustível, principalmente o de alto teor de enxofre.

As grandes centrais termelétricas, que utilizam como combustível carvão de baixo teor de enxofre, podem queimar uma mistura desse carvão com o coque de petróleo de alto teor de enxofre, de modo a ter nos gases exaustos teores de poluentes, dentre eles o SO_2 , em valores aceitáveis pela Legislação Ambiental.

Outra alternativa do uso do coque de petróleo como combustível, é usá-lo em processos que tenham condições de captura do SO_2 , gerando produtos que possam ser incorporados ao produto final, cuja especificação não fique comprometida. Este é o caso da indústria cimenteira, cujo ambiente reacional é termodinamicamente favorável à absorção do SO_2 , gerando produtos que serão incorporados ao clínquer, sem prejuízo de suas propriedades.

Como outra alternativa de queima de coque de petróleo surgem as caldeiras que utilizam sistema de combustão com leito fluidizado composto por calcário que, reagindo com o SO_2 e incorporando o produto da reação ao próprio leito, mantém as emissões de SO_2 em valores que obedecem aos padrões ambientais.

Outra alternativa que está tomando vulto é o processo de gaseificação do coque de petróleo, com tratamento dos gases efluentes, removendo o SO_2 e produzindo enxofre que pode ter aplicação em outros processos industriais como, por exemplo, na fabricação de ácido sulfúrico (H_2SO_4), importante insumo para a indústria química.

Os grandes consumidores de coque de petróleo, a nível mundial, podem ser vistos no gráfico apresentado na Figura 3.9 (IEA-COAL, 2004); o setor cimenteiro é o grande consumidor de coque de petróleo, seguido pelo setor de calcinação e das centrais termelétricas.

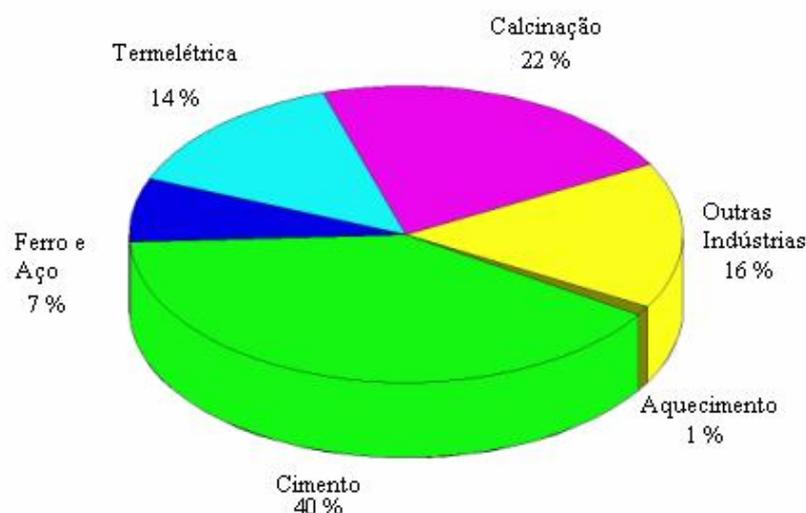


Figura 3.9. Mercado consumidor de coque de petróleo (IEA-COAL, 2004).

3.9.1 Centrais Termelétricas

O setor de geração de energia elétrica é responsável pelo consumo de 14 % do coque produzido, conforme a Figura 3.9. No processo o coque verde é usado como combustível juntamente com carvão, em várias proporções dependendo do teor de enxofre em ambos os combustíveis.

A seguir, citam-se alguns casos de queima de mistura coque de petróleo com carvão: em 1999 a Florida Power Corporation obteve autorização para usar 5% de coque de petróleo numa mistura com carvão (EPA, 2005); a Tampa Electric Polk Power Station queimava uma mistura com 70% de coque de petróleo e 30% de carvão (MEM, 2005) e o World Energy Council recomenda que a mistura contenha no máximo 20% de coque, devido ao baixo teor de material volátil no coque de petróleo (WEC, 2005).

Deste modo, criam-se condições para que as centrais termelétricas queimem misturas de carvão mineral, de baixo teor de enxofre, com coque de petróleo de maior teor de enxofre, pois o preço do coque de petróleo está sempre abaixo do preço do carvão. Como há a necessidade de sistema de tratamento dos efluentes gasosos, devido à formação de dióxido de enxofre (SO_2) que não é absorvido pelo processo, é recomendado o uso de caldeira de leito fluidizado ou sistema de dessulfurização dos gases exaustos.

A Figura 3.10 mostra a geração de energia elétrica nos EUA, em 2002, em função do tipo de combustível utilizado, mostrando que as centrais termelétricas contribuíram com a geração de 50,1% do total elétrico gerado, apresentando-se como um potencial consumidor de coque de petróleo (FCEL, 2005).

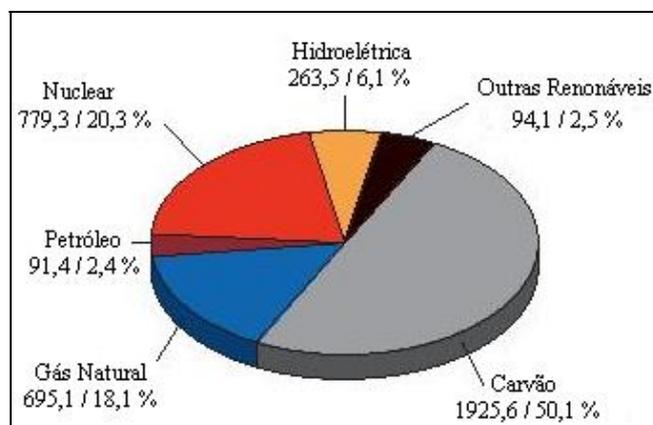
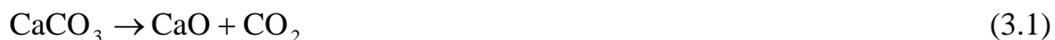


Figura 3.10 - Geração de energia elétrica (MWh) nos EUA, em 2002 (FCEL, 2005).

Se o sistema de combustão usar caldeira de leito fluidizado, então o SO_2 gerado na combustão reagirá no leito com calcário, conforme as Equações 3.1, 3.2 e 3.3, diminuindo as emissões deste poluente (Li et al, 2005).



Quando a remoção do SO_2 é feita pelo sistema de dessulfurização dos gases exaustos, vários tipos de equipamentos podem ser usados, tais como lavadores secos ou úmidos e injeção de absorventes pulverizados, como CaCO_3 e CaO (ACAA, 2005). As reações químicas, neste caso, podem ser representadas pelas Equações 3.2 e 3.3. Segundo EAG (2005), a eficiência da remoção de SO_2 deve ser de 90%.

3.9.2 Produção de Clínquer de Cimento Portland

A indústria cimenteira é grande consumidora de coque de petróleo, devido às condições alcalinas existentes no interior do forno rotativo durante a operação de

produção de clínquer, representando 40% do total de consumo do coque produzido mundialmente, conforme a Figura 3.9.

O dióxido de enxofre, originado da queima do coque de petróleo no forno rotativo de produção de clínquer, pode reagir com os compostos de cálcio, sódio e potássio, contidos nas matérias-primas, conforme as Equações 3.4 a 3.9, gerando produtos que são incorporados ao clínquer.



Deste modo, a indústria cimenteira apresenta-se como uma consumidora, em alto potencial, de coque de petróleo de alto teor de enxofre, não necessitando de sistemas de tratamento de efluentes gasosos sulfurosos. No Brasil, conforme o Balanço Energético Nacional, do Ministério das Minas e Energia (MME, 2003), a indústria de cimento brasileira aumentou o consumo de coque de petróleo, como combustível, conforme apresentado na Figura 3.11.

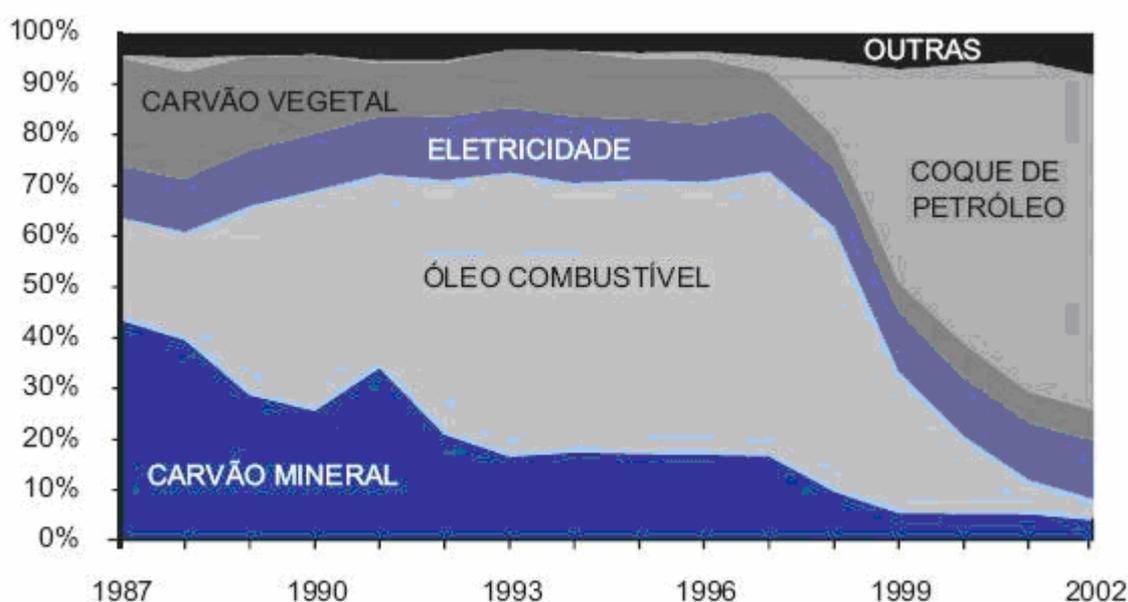


Figura 3.11 - Consumo de combustíveis na produção de cimento (MME, 2004).

3.9.3 Siderurgia

Na siderurgia, o coque verde de petróleo pode ser utilizado misturado ao carvão mineral que alimenta a coqueria, cujo processo consiste em uma destilação seca a alta temperatura, gerando correntes gasosas e líquidas e um resíduo sólido, o coque metalúrgico, utilizado em alto-forno para participar da redução do minério de ferro na obtenção do ferro-gusa. O coque verde pode ser utilizado ainda em sinterização e pelletização. Entretanto, na siderurgia a questão do enxofre pode interferir na qualidade do produto final.

O coque verde pode ser também utilizado diretamente no alto-forno, no processo conhecido como injeção de finos de carvão. Neste processo o coque verde, também com função de combustível, é misturado com outros carvões, pulverizado e injetado diretamente nos altos-fornos. Estas aplicações estão sendo utilizadas com sucesso no Brasil, na COSIPA – Companhia Siderúrgica Paulista, em Cubatão, SP, tornando o setor siderúrgico mais um consumidor de coque de petróleo (BR-Nº 20, 2005). Note-se que nesta aplicação utiliza-se o coque verde de baixo teor de enxofre.

3.9.4 Indústria do Alumínio

A obtenção industrial do alumínio metálico se faz através do processo Hall-Heroult, que utiliza ânodos de coque calcinado de petróleo.

A fabricação de anodos é feita em duas etapas. A primeira chamada de fabricação do anodo verde, consiste em misturar o coque moído, em granulometria adequada, com 15 % de piche eletrolítico (obtido do alcatrão da destilação do carvão), a uma temperatura de cerca de 260 °C, moldando a mistura para a formação dos blocos anódicos. A segunda fase da fabricação de anodos é seu cozimento em fornos, que se inicia a 600 °C até chegar a cerca de 1.200 °C (M&I, 2006).

O processo consiste na eletrólise ígnea, à temperatura de 960 °C, de uma mistura de bauxita, mineral rico em alumina (Al_2O_3), com fluoreto de alumínio (AlF_3), que age como fundente. O ânodo de coque é consumido, produzindo alumínio com altíssima pureza. A Figura 3.12 apresenta um esquema simplificado da cuba eletrolítica

de produção de alumínio, apresentando a posição dos eletrodos (ânodo) de coque de petróleo (ALBRAS, 2006).

No processo, a alumina é reduzida a alumínio metálico, no eletrodo de coque e o oxigênio liberado da alumina reage com o carbono do coque, gerando gás carbônico e consumindo o eletrodo.

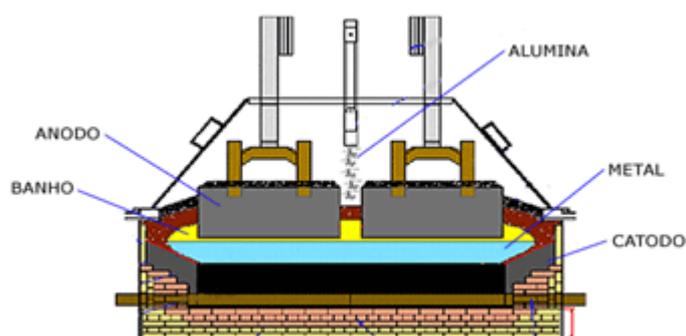


Figura 3.12 – Cuba eletrolítica de produção de alumínio, com ânodos de coque de petróleo.

O consumo de coque de petróleo para a produção de 1 (uma) tonelada de alumínio é apresentado na Tabela 3.11 (ALBRAS, 2006).

Tabela 3.11 - Principais insumos necessários para a produção de alumínio.

Material	Quantidade (kg)
Alumina (Al_2O_3)	1.920
Coque de Petróleo	400
Piche Eletrolítico	100
Fluoreto de Alumínio (AlF_3)	20
Energia Elétrica (cc)	14.000 kWh

3.9.5 Produção de Titânio

O Processo de Kroll (Zahner, 1995), é um processo pirometalúrgico que produz titânio (Ti), tendo como matérias-primas o rutilo (minério contendo TiO_2 – óxido de titânio) e o coque calcinado de petróleo. As principais etapas do processo são: cloração, redução e eletrólise ígnea.

Na cloração, conversão química que acontece em torno de 1000 °C, ocorrem as reações indicadas pelas Equações 3.10 e 3.11, nas quais o coque calcinado é representado pelo seu componente de maior teor, o carbono (C).



Na redução, que ocorre por volta de 900 °C, o TiCl_4 reage com o magnésio (Mg), conforme a Equação 3.12.



Na eletrólise ígnea, que ocorre em cuba eletrolítica a 700 °C, o magnésio é regenerado segundo a Equação 3.13, recirculando para o processo.



Estequiometricamente, considerando o rutilo com 93 % de TiO_2 (USGS, 2006) e o coque com 98 % de C, para produzir 1 (uma) tonelada de titânio são necessários 340 kg de coque calcinado de petróleo.

Segundo STC (2006), o Processo de Kroll tornou a metalurgia do titânio comercialmente viável.

3.10 NOVAS TECNOLOGIAS PARA CONSUMO DE COQUE DE PETRÓLEO

Devido ao aumento da produção de coque de petróleo, estão surgindo novas tecnologias que visam absorver esse aumento, adaptando-o para o emprego diretamente em processo produtivo ou usando-o como matéria-prima para novos processos.

A Edison International e a British Petroleum planejam o desenvolvimento de uma termelétrica com investimento da ordem de 1 bilhão de dólares em uma refinaria de

petróleo localizada na Califórnia. A usina produzirá 500 MW utilizando produto da gaseificação do coque de petróleo, com operação prevista para 2011 (Reuters, 2006).

Wang et al (2004) propuseram um processo como tendo zero de emissão de SO_2 e CO_2 e com aplicação prevista para gaseificação do coque de petróleo. O coque é queimado em um leito fluidizado, usando CaO para absorver SO_2 e CO_2 . Um calcinador, queimando coque, poderá ser usado para regenerar o CaO e obter CO_2 para outros processos industriais. A perda do CaO será devida à sua transformação em CaSO_4 , obrigando a reposição de CaCO_3 através do calcinador.

3.11 RESTRIÇÕES DE USO DE COQUE DE PETRÓLEO DE ALTO TEOR DE ENXOFRE EM OUTROS SETORES INDUSTRIAIS.

Outros setores industriais podem utilizar o coque de petróleo. Mas quando se trata de coques com alto teor de enxofre, as restrições ao seu uso, por questões ambientais devem ser analisadas. Os coques que apresentam alto teor de enxofre possuem em geral preço mais baixo. Isto como já comentado anteriormente, torna-o extremamente atrativo. Assim, cabe fazer algumas considerações para o claro entendimento de seu potencial poluidor quando queimado em instalações sem tratamento de gases.

No Brasil, a fim de reduzir a poluição do ar nas grandes cidades, foi criado o diesel metropolitano, buscando retirar na refinaria o enxofre contido, diminuindo as emissões de SO_2 . A título de comparação dos níveis de emissões de SO_2 , pode-se analisar a queima do diesel metropolitano, vendido nas diferentes regiões metropolitanas no Brasil, o qual possui menor teor de enxofre e o coque de petróleo de alto teor de enxofre importado, oferecido no mercado nacional.

Os níveis máximos de enxofre permitidos no diesel, no caso do diesel metropolitano Tipo D, devem ser de no máximo 0,2% (ANP, 2005). Atualmente existe oferta de coque de petróleo com teores de enxofre em torno de 7% no mercado, proveniente do Golfo do México e Caribe. Se fosse permitida a queima deste coque de petróleo sem nenhum tratamento dos gases produzidos, para cada tonelada queimada

geraria cerca de 140 kg de SO₂. Conforme os resultados apresentados na Tabela 3.12, verifica-se que para gerar a mesma quantidade de SO₂ decorrente da queima de 6 toneladas de coque de petróleo de alto teor de enxofre (7%), sem nenhum tratamento dos gases, seria necessária a queima de 249900 litros de óleo diesel metropolitano, com teor de enxofre máximo de 0,2%.

Tabela 3.12. Resultados comparativos da geração de SO₂ pela queima de diesel metropolitano, Tipo D e, o coque de petróleo de alto teor de enxofre (6 a 7% de enxofre).

Combustível	Teor de Enxofre (% em peso)	Geração de SO ₂ pela queima de 1 tonelada de combustível.	Geração de SO ₂ pela queima de 6 toneladas de combustível
Diesel metropolitano Tipo D	0,20 %	4 kg de SO ₂	24 kg de SO ₂
Equivalentes em litros/tonelada	-	1190 litros de diesel	7140 litros de diesel
Coque de petróleo com alto teor de enxofre	7,00 %	140 kg de SO ₂	840 kg de SO ₂

Assim, com base nestes resultados, a liberação da queima do coque de petróleo com alto teor de enxofre em unidades sem tratamento de gases, principalmente nas regiões metropolitanas, anula todo o esforço que é feito no sentido de reduzir a carga de emissões de SO₂ em outros setores. O atrativo do preço é grande, mas seu uso deve ser feito em condições onde haja possibilidade de captura e redução do SO₂ gerado, ou em locais onde não existam outras fontes emissoras e a dispersão se faça de maneira satisfatória.

Capítulo 4

CIMENTO PORTLAND

4.1 HISTÓRIA DO CIMENTO PORTLAND

A origem do cimento remonta há cerca de 4.500 anos.

A palavra cimento é originária do latim “caementu”, que designava, na antiga Roma, uma espécie de pedra natural, proveniente de rochedos e não esquadrejada.

Os imponentes monumentos do Egito antigo já utilizavam gesso calcinado como material aglomerante hidráulico. As grandes obras gregas e romanas, como o Partenon, na Grécia cujas ruínas estão mostradas na Figura 4.1 e o Coliseu, em Roma, foram construídas com o uso de solos de origem vulcânica da ilha grega de Santorino ou das proximidades da cidade italiana de Pozzuoli, onde se localiza o vulcão Vesúvio; tais solos possuíam propriedades de endurecimento sob a ação da água (ABCP, 2005).

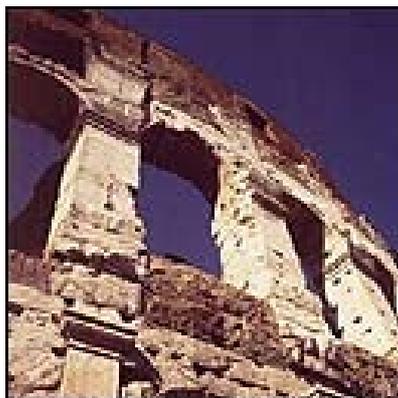


Figura 4.1 – Ruínas do Partenon na Grécia.
Fonte – ABCP (2005),.

O grande passo no desenvolvimento do cimento foi dado em 1756, quando o engenheiro inglês John Smeaton publicou os dados de suas observações e trabalhos, durante a época em que ele pesquisou os materiais, obtidos da calcinação de calcários moles e argilas, para a construção do farol de Eddystone, apresentado na Figura 4.2, próximo ao porto de Plymouth, a sudoeste da Inglaterra (EB, 2006).

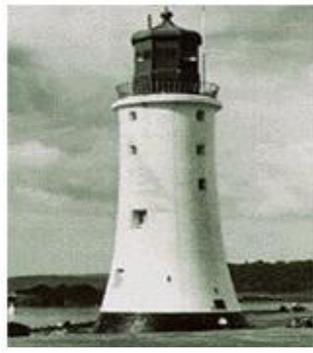


Figura 4.2 – Farol de Eddystone.
Fonte – Ciplan (2005).

Em 1812, o químico francês Louis J, Vicat, continuando os estudos de Smeaton sobre materiais da construção do farol de Eddystone, pesquisou as condições que davam origem à hidraulicidade, que é a propriedade de alguns materiais de apresentar endurecimento sob ação da água. As suas experiências foram desenvolvidas em fornos verticais, conforme a Figura 4.3, mostrando que era possível a produção de um novo e artificial tipo de aglomerante.

Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin pulverizou e misturou pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar e ser calcinada, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland (ABCP, 2005).



Figura 4.3 – Forno de Vicat (CQ, 2005).

Os primeiros fornos de produção de cimento eram verticais e operavam em batelada. Nestes, camadas formadas por mistura de combustível, pedra calcária pulverizada e barro eram queimados. Como não poderia ser diferente, o calor não se distribuía de maneira homogênea pelas diversas partes do forno e, como conseqüência, a qualidade do clínquer variava, influenciando diretamente nas propriedades do cimento Portland. Esse produto, no entanto, exceto pelos princípios básicos, estava longe do cimento Portland que atualmente se conhece, resultante de pesquisas que determinam as proporções adequadas da mistura, o teor de seus componentes, o tratamento térmico requerido e a natureza química dos materiais (EB, 2006).

Os Estados Unidos importavam o cimento Portland europeu. A fabricação americana de cimento Portland começou por volta de 1870.

Um engenheiro inglês, chamado Frederick Ransome, patenteou um forno rotativo em 1885. Esse forno operava continuamente e produzia um clínquer muito mais uniforme, que conferia boas qualidades ao cimento obtido (UFBA, 2006).

Aproximadamente 15 anos depois, o inventor americano Thomas Alva Edison melhorou o processo de produção de clínquer, inventando um forno rotativo mais longo, refletindo positivamente na qualidade do clínquer (EB, 2006).

O cimento Portland desencadeou uma verdadeira revolução na construção, pelo conjunto inédito de suas propriedades de moldabilidade, hidraulicidade, elevadas resistências aos esforços e por ser obtido a partir de matérias-primas relativamente abundantes e disponíveis na natureza.

As pesquisas sobre o cimento Portland continuaram e hoje se sabe que ele é um material pulverulento, de cor cinza e resulta da reação química, a temperaturas em torno de 1500°C , entre os óxidos CaO (óxido de cálcio, cal), SiO_2 (óxido de silício, sílica), Fe_2O_3 (tri-óxido de di-ferro, hematita) e Al_2O_3 (óxido de alumínio, alumina), existentes nas matérias-primas constituídas por calcário e argila.

A lava dos vulcões, em região calcária, realiza naturalmente as reações químicas que hoje fazemos, artificialmente, nos fornos das indústrias cimenteiras.

A Figura 4.4 apresenta o clínquer (nódulos com 5 a 25 mm) produzido em fornos rotativos.



Figura 4.4 – Nódulos de clínquer produzidos por forno rotativo (CO, 2006).

4.2 A PRODUÇÃO MUNDIAL DE CIMENTO PORTLAND

A produção mundial de cimento, em milhões de toneladas, está indicada na Tabela 4.1.

Como se pode observar na Tabela 4.1, a produção mundial de cimento em 2002 foi de 1790 milhões de toneladas; observa-se, também, o aumento da produção de cimento no ano 2003, apresentando um crescimento de 4,5% em relação ao ano anterior.

Dentre os maiores grupos produtores mundiais de cimento encontram-se BUZZI UNICEM, CEMENTOS PORTLAND, HOLCIM, CEMEX, CIMPOR, CRH, DYCKERTHOFF, HEIDELBERGCEMENT, ITALCEMENTI, LAFARGE, RMC, SEMAPA, TITAN e VOTORANTIM; em termos de produção, o grupo LAFARGE está na liderança, seguido pelos grupos HOLCIM, HEIDELBERG CEMENT, CEMEX e ITALCEMENTI (World Cement Regional Review, 2004).

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.1, verifica-se que a China representa 41% da produção mundial de cimento, entre os anos de 2002 e 2003.

Tabela 4.1 – Produção mundial de cimento, em milhões de toneladas por ano.

REGIÃO	2002	2003	Crescimento (%)
Oeste Europeu, incluindo Turquia	236	236	0
Centro e Leste Europeu	89	93	4,5
América do Norte	103	105	1,9
América Latina, incluindo o México	114	115	0,9
Oriente Médio, incluindo Iran e Iraque	73	75	2,7
Extremo Oriente e Oceania, excluindo China, Índia e Japão	209	215	2,9
China	705	765	8,5
Índia	105	111	5,7
Japão	76	74	-2,6
África	80	81	1,3
TOTAL	1790	1870	4,5

Fonte – World Cement Regional Review (2004).

O consumo mundial de cimento em 2003, em milhões de toneladas, é apresentado na Tabela 4.2.

Considerando-se os dados fornecidos pela Tabela 4.2, destacam-se os 10 (dez) maiores consumidores mundiais de cimento, apresentando-se a China como o maior consumidor de cimento, com 808,9 Mt (milhões de toneladas); a seguir, vêm a Índia, com 116,4 Mt e os EUA com 112,3 Mt, Todavia, a diferença de consumo entre a China e a Índia é de 692,5 Mt o que corresponde a um consumo de cerca de 595% a mais para a China em relação à Índia, segunda colocada na relação de consumidores. Quanto ao consumo *per capita*, a Coréia do Sul ocupa o primeiro lugar na relação de consumidores, enquanto que a China ocupa o sétimo lugar. Na

mesma tabela, vê-se que o Brasil é o nono colocado na relação de consumidores, com 33,8 Mt, em 2003.

Tabela 4.2 – Consumo mundial de cimento em 2003, em milhões de toneladas.

Maiores consumidores			Consumo <i>per capita</i>	
Classificação	País	Consumo	Classificação	País
1	China	808,9	1	Coréia do Sul
2	Índia	116,4	2	Espanha
3	USA	112,3	3	Grécia
4	Japão	60,1	4	Arábia Saudita
5	Coréia do Sul	58,3	5	Portugal
6	Espanha	46,2	6	Itália
7	Itália	43,5	7	China
8	Rússia	40,6	8	Europa
9	Brasil	33,8	9	Japão
10	Alemanha	31,6	10	Irã
Total		1351,7	-	-

Fonte – Adaptado de SNIC, apud Cimento Itambé (2006).

O consumo mundial de quilograma de cimento *per capita*, no período compreendido entre os anos de 1992 a 2001, está apresentado na Figura 4.5. Nessa figura observa-se que, para o intervalo de tempo considerado, isto é, entre 1992 e 2001, o consumo aumentou de 225 para 274 kg/habitante representando um acréscimo de 21,8%, indicativo de um aumento considerável do crescimento do país.

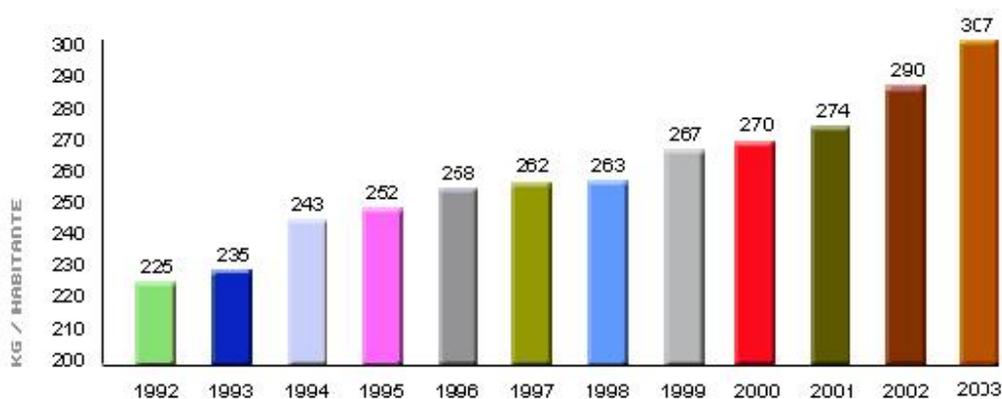


Figura 4.5 – Consumo mundial de cimento per capita.

Em 2004, a produção mundial de cimento atingiu o valor de 2100 milhões de toneladas e, mais uma vez, a China liderou a produção, contribuindo com 44 % do total da produção mundial. A Figura 4.6 apresenta a produção percentual por região, mostrando que a Ásia contribuiu com 67,6 %. A Comunidade de Estados Independentes (CIS) é uma confederação, consistindo em 12 países da antiga União Soviética: Armênia, Azerbaijão, Belarus, Geórgia, Cazaquistão, Quirguistão, Moldávia, Rússia, Tadjiquistão, Ucrânia, Uzbequistão e Turquemenistão (Cembureau, 2005).

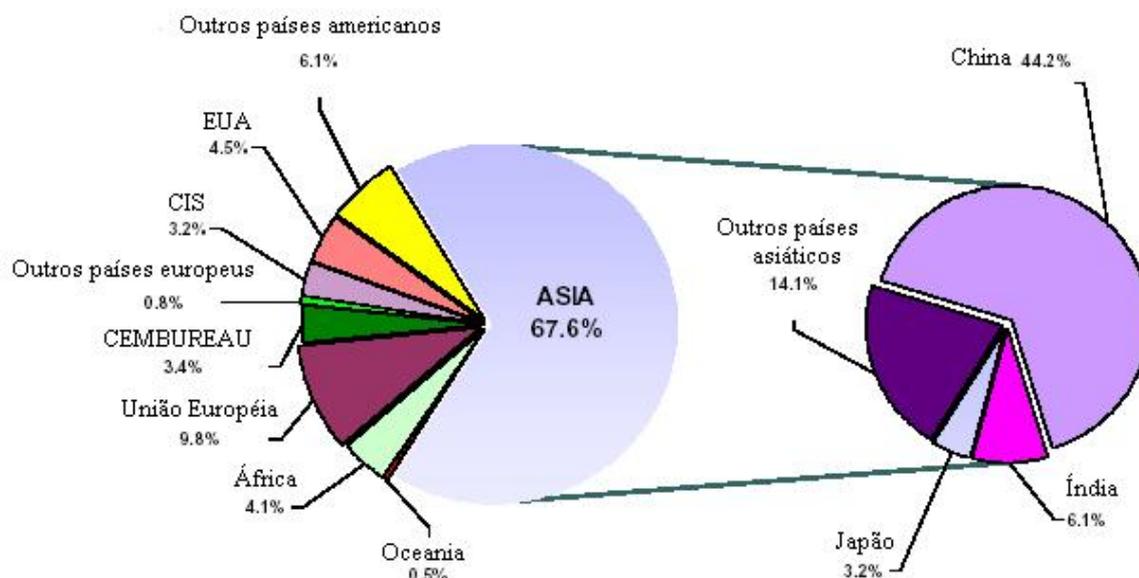


Figura 4.6 – Produção mundial de cimento em 2004.

Um estudo feito pelo USGS (2004) traçou um paralelo entre as indústrias cimentei- ras da China e dos Estados Unidos e alguns tópicos estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Dados comparativos entre as cimenteiras da China e dos Estados Unidos.

	China	Estados Unidos
Produção (2003)	813,2 Mt	95,9 Mt
Porcentagem do mundo (1,94 Gt)	42 %	5 %
Posição mundial	Primeira	3 ^a colocação
Consumo	810 Mt	115 Mt
Consumo <i>per capita</i>	630 kg	378 kg
Importação	1 – 4 Mt/ano	25 Mt/ano
Exportação	5 – 6 Mt/ano	1 Mt/ano
Número de fábricas	5000	116
Tecnologia	Fornos verticais e alguns fornos rotativos	100 % fornos rotativos
Impacto no meio ambiente em Mt/ano de CO ₂	750	83

4.3 A PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND

A produção de cimento no Brasil, por grupo empresarial, segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento - SNIC está representada na Tabela 4.4, que dá uma visão da evolução produtiva do cimento entre os anos de 2003, 2004, 2005 e até março de 2006.

Os dados da Tabela 4.4 mostram que a produção de cimento cresceu 1,15% entre 2003 e 2004 e 6,6% no período considerado entre 2004 e 2005. O consumo de cimento Portland, por regiões do Brasil, conforme dados também do SNIC, nos anos de 2003, 2004, 2005 e até março de 2006 é apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 – Produção de cimento Portland no Brasil, em milhões de toneladas.

GRUPO	2003	2004	2005	2006*
VOTORANTIM	14,09	13,94	14,47	3,66
JOÃO SANTOS	4,22	4,48	4,97	1,23
CIMPOR	3,37	3,50	3,68	0,92
HOLCIM	2,99	2,90	2,95	0,79
CAMARGO CORRÊA	2,69	2,88	2,90	0,72
LAFARGE	2,26	2,24	2,50	0,60
CP – CIMENTO	1,77	1,73	1,92	0,51
CIPLAN	0,79	1,13	1,30	0,26
SOCICOM	0,98	0,93	1,14	0,26
ITAMBÉ	0,84	0,86	0,83	0,23
TOTAL	34,00	34,59	36,66	9,18

Fonte – *Até março de 2006, Adaptado de SNIC (2006).

Comparando os dados da Tabela 4.5, verifica-se que o consumo cresceu de 1,07%, de 2003 a 2004 e 4,43% de 2004 a 2005.

Tabela 4.5 – Consumo de cimento Portland no Brasil, em milhões de toneladas.

REGIÃO DO BRASIL	2003	2004	2005	2006*
Norte	2,10	2,44	2,66	0,61
Nordeste	5,63	5,72	5,83	1,71
Centro Oeste	3,03	3,51	3,79	0,87
Sudeste	16,85	16,24	17,25	4,47
Sul	5,95	6,00	5,89	1,45
TOTAL NO BRASIL	33,56	33,91	35,42	9,11

Fonte – *Até março de 2006, Adaptado de SNIC (2006).

Comparando os dados totalizados das Tabelas 4.4 e 4.5, observa-se que em 2003 a produção foi 1,34% maior do que o consumo; já em 2004, a produção foi 1,42% maior do que o consumo e, no ano de 2005, a produção foi 3,41% maior que o consumo.

4.4 O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

As matérias-primas são o calcário e a argila; elas devem conter Ca (cálcio), Si (silício), Al (alumínio) e Fe (ferro) sob a forma de óxidos: CaO (óxido de cálcio ou cal virgem), SiO₂ (óxido de silício ou sílica), Fe₂O₃ (tri-óxido de di-ferro ou hematita) e Al₂O₃ (tri-óxido de di-alumínio ou alumina).

As matérias-primas, calcário e argila, são extraídas de minas, na maioria dos casos localizadas próximas às fábricas. Após a extração, esses materiais são triturados e transportados para a fábrica, para armazenamento intermediário, homogeneização e outras operações preliminares à produção (Battye et al, 2000).

Havendo deficiência de SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃, usam-se, respectivamente, areia, minério de ferro e bauxita, para atender às especificações; a magnésia (MgO), os álcalis do cimento (Na – sódio e K – potássio) e titânio (Ti) também ocorrem nas matérias-primas da fabricação do cimento; após a dosagem das matérias-primas, elas são submetidas ao processo de produção de clínquer.

Segundo Liu et al (1995), quanto ao tipo de fornos, os processos de produção de clínquer podem ser divididos em: processos que utilizam forno vertical (“vertical shaft kiln”), esquematizado na Figura 4.7 e processos que operam com forno rotativo horizontal (“rotary kiln”), conforme apresentado na Figura 4.8.

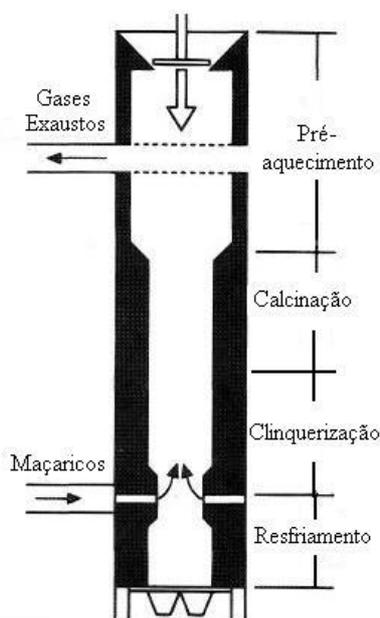


Figura 4.7 – Vista esquemática de um forno vertical (IECC, 2006).

Os processos que usam forno vertical apresentam duas modalidades: o forno vertical mecanizado e o forno vertical manual.

Os processos que utilizam forno rotativo horizontal dividem-se em: processo com forno tipo Lepol, forno para processo por via seca e forno para processo por via úmida; o processo a seco pode apresentar forno com preaquecedores e forno com preaquecedores e pré-calcinador.

Como exemplo de utilização dos processos que operam com fornos verticais e horizontais, pode-se citar a produção de cimento da China em 1990 (Liu et al, 1995), época em que os fornos verticais respondiam por 71 % da produção e os fornos rotativos respondiam pelos 21 % restantes.

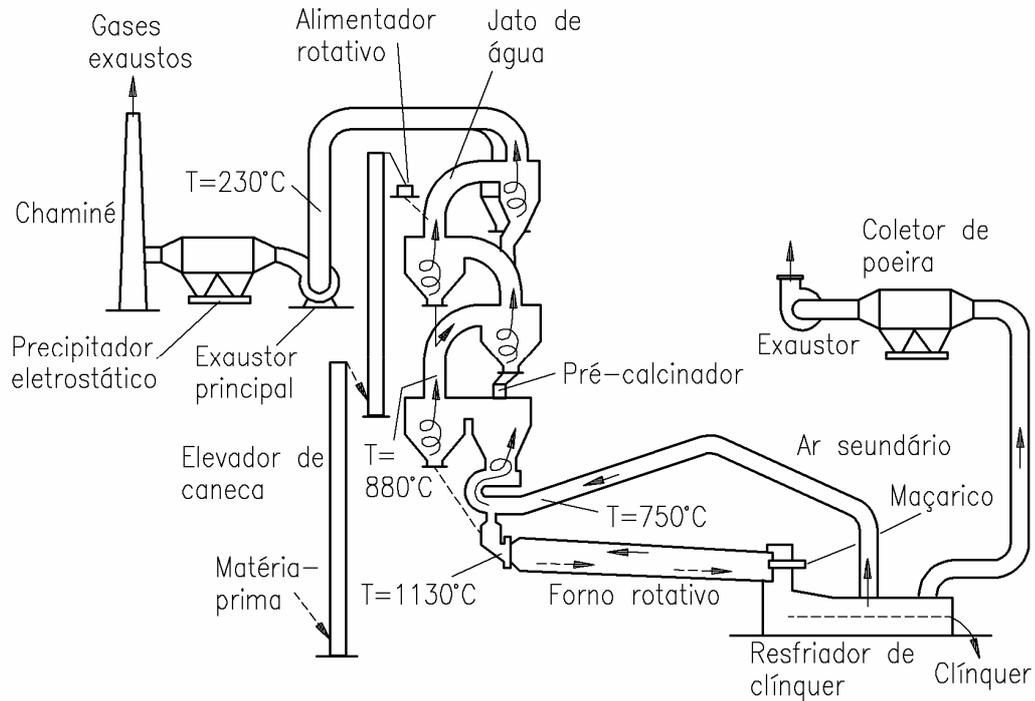


Figura 4.8 – Vista esquemática do sistema de um forno rotativo horizontal (Bye, 1999).

Segundo WWC (2005), em 2005 a produção de cimento na China apresentou os seguintes resultados: 68 % foram produzidos em fornos verticais, 23 % foram produzidos pelo processo por via seca e apenas 9 % pelo processo por via úmida. A indústria cimenteira chinesa está se preparando para substituir as velhas unidades de forno vertical pelas mais modernas unidades de fornos rotativos, operando em processo por via seca.

Dentro do grupo dos processos que utilizam forno rotativo, do ponto de vista de consumo energético, o processo mais atrativo é o que apresenta o sistema do forno rotativo formado por bateria de pré-aquecedores com 6 estágios, mais um calcinador e mais um resfriador de clínquer de alta eficiência. A Tabela 4.6 apresenta o consumo específico de calor, adaptada de WC (2006), para cada um dos tipos de processo que utilizam fornos rotativos.

Tabela 4.6 – Consumo específico de calor para vários sistemas de fornos rotativos.

Processo	Consumo específico de calor (kJ/ kg clínquer)
Por via úmida	5860 – 6280
Por via seca	4600
Pré-aquecedor de 1 estágio	4180
Pré-aquecedor de 2 estágios	3770
Pré-aquecedor de 4 estágios	3350
Pré-aquecedor de 4 estágios + calcinador	3140
Pré-aquecedor de 5 estágios + calcinador + resfriador	3020
Pré-aquecedor de 6 estágios + calcinador + resfriador	< 2930

4.4.1 Produção de Cimento Portland em Fornos Verticais

Os fornos verticais dividem-se em mecanizados e manuais (Liu, 1995). As matérias-primas alimentam o forno pela parte superior e o produto desejado, o clínquer, deixa o equipamento pela parte inferior. À medida que as matérias-primas fluem para a base do forno, passam pela seção de pré-aquecimento, na qual são removidas a umidade e a água de hidratação. A seguir, o material percorre a zona de calcinação, onde são decompostos os carbonatos de cálcio (CaCO_3) e de magnésio (MgCO_3), formando os óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) e liberando dióxido de carbono (CO_2). A zona seguinte é a de clinquerização, onde ocorrem as reações químicas que dão origem aos constituintes básicos do clínquer. O sistema de combustão é formado por maçaricos dispostos na região logo abaixo da zona de clinquerização. Abaixo da região dos queimadores, inicia-se a zona de resfriamento do clínquer. Os gases efluentes do forno saem por tubulação lateral, próximo ao topo do forno e são impedidos de sair pela entrada de alimentação das matérias-primas, devido à operação de um sistema regulador de carregamento.

Na China, conforme descreve Liu em 1995, no ano de 1990, 60 % dos fornos verticais eram mecanizados e 12 % eram manuais.

A Figura 4.9 apresenta a fotografia de um forno vertical mecanizado (IEC, 2006).



Figura 4.9 – Fotografia de um forno vertical mecanizado de produção de clínquer (IECC, 2006).

4.4.2 Produção de Cimento Portland em Fornos Rotativos Horizontais

Basicamente, há dois processos de produção de clínquer utilizando fornos horizontais rotativos: o processo por via úmida e o processo por via seca. Esses dois processos têm em comum o fato de que a alimentação é primeiramente seca, depois calcinada para a dissociação do dióxido de carbono (CO_2), gerado pelos carbonatos de cálcio (CaCO_3) e de magnésio (MgCO_3) e, finalmente, transformados em clínquer, a temperaturas que atingem até o valor de $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Durante o processo, há perdas da alimentação em cerca de um terço de sua massa úmida original. O clínquer é resfriado, em um resfriador a ar, ficando em temperatura dentro da faixa de 100 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e o ar aquecido é utilizado como ar secundário no sistema de combustão do forno. O clínquer é moído, recebendo as adições adequadas e armazenado em silos (Cembureau, 1999).

No processo por via úmida, a carga do forno rotativo é uma pasta com, aproximadamente, 40% de água; no processo por via seca, a carga é seca ou com baixíssima porcentagem de água. O processo mais utilizado mundialmente é o processo por via seca.

O processo por via seca apresenta três variações: sem pré-aquecimento da alimentação do forno (“long dry kiln”), com bateria de pré-aquecedores (“preheater kiln”) e com bateria de pré-aquecedores e pré-calcinador (“precalciner”) (PCA, 2001).

O fluxograma do processo de produção do Cimento Portland com pré-aquecedores está mostrado na Figura 4.10. O fluxograma apresenta as operações desde as minas das matérias-primas até a expedição do cimento a granel e ensacado, passando pelo britador, onde os pedaços maiores de rocha são quebrados em fragmentos menores e de tamanho adequado à operação de moagem. Após a moagem, o material vai para o silo de homogeneização, constituindo a farinha com que será alimentado o sistema do forno rotativo. O clínquer produzido, após resfriamento é conduzido ao silo de armazenamento e, deste, vai para a moagem onde recebe o gesso, na proporção de 3 a 5 %, o qual funciona como retardante de cura; nesta fase, também pode receber alguns aditivos, originando os vários tipos de cimento Portland.

Conforme se observa na Tabela 4.6, o processo por via seca apresenta menor consumo específico de energia por quilograma de clínquer produzido em relação ao processo por via úmida, tornando-se, assim, o mais importante processo de produção de clínquer; observa-se, também, que é vantajosa a utilização de pré-aquecedores e calcinador.

4.5 O SISTEMA DO FORNO ROTATIVO COM PRÉ-AQUECIMENTO E PRECALCINADOR

O sistema do forno rotativo é constituído pelos pré-aquecedores, calcinador, forno rotativo, resfriador de clínquer e dutos condutores de ar e gases exaustos do sistema de combustão do forno.

Os pré-aquecedores são do tipo ciclone, que trocam calor entre os fluxos de materiais em contra corrente; o calcinador também é do tipo ciclone e recebe o combustível secundário e o ar terciário para a combustão. O forno rotativo é um reator químico de grande porte, de forma cilíndrica, com movimento rotativo, ligeiramente inclinado, tendo na extremidade mais baixa a entrada dos gases quentes, gerados na queima do combustível primário. Na extremidade mais alta, ocorre a entrada das matérias-primas e saída dos gases de combustão. O resfriador de clínquer pode ser do tipo grade, que usa ar como fluido de resfriamento, produzindo ar aquecido para o sistema de combustão (Cembureau, 1999).

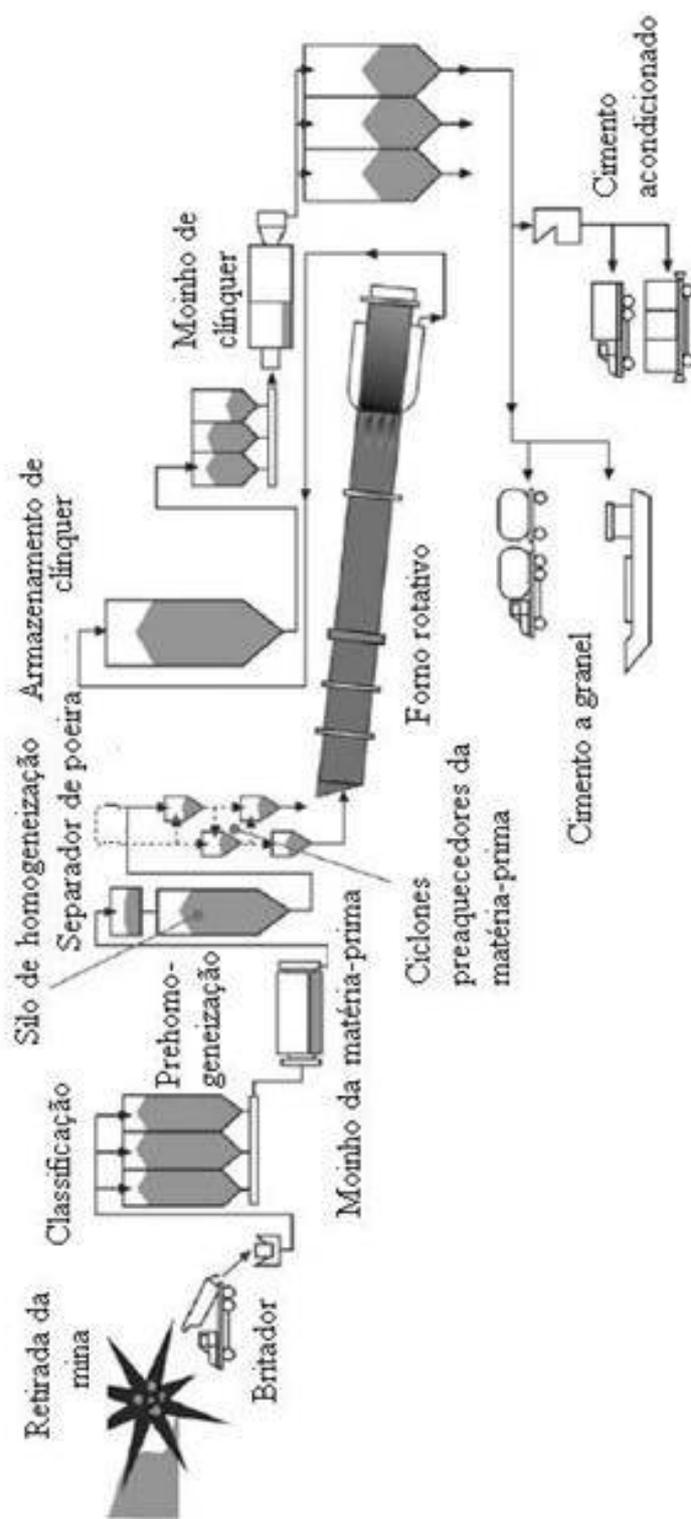


Figura 4.10 - Processo de produção de cimento Portland, desde a mina de calcário até a expedição do cimento.

Fonte – Kääntee et al (2002).

O sistema de combustão pode operar com combustível primário, queimado no maçarico principal do forno e combustível secundário, queimado no pré-calcinador. A indústria cimenteira usa como combustíveis o carvão mineral, o óleo combustível, o coque de petróleo e, mais raramente, devido ao seu elevado custo, o gás natural; pode, também, dentro de certos limites, queimar resíduos industriais (Cembureau, 1999).

Para atingir a temperatura de 1500 °C no forno, a temperatura de chama é por volta de 2000 °C.

Os gases de combustão passam por um sistema recuperador de energia, pré-aquecendo a carga do forno; os gases passam, a seguir, por um sistema retentor de particulados, para minimizar o impacto ambiental e, por meio de chaminé, são finalmente descarregados na atmosfera. Nos pré-aquecedores, pré-calcinador e forno rotativo ocorre o piroprocessamento que pode ser dividido em estágios em função da localização e temperatura do material no sistema do forno (Battye et al, 2000 e Cembureau, 1999):

- a) evaporação da água livre nas matérias-primas, a temperaturas até 100 °C (pré-aquecedores);
- b) desidratação do material em temperaturas na faixa de 100 a 430 °C, para formar os óxidos de silício, alumínio e ferro (pré-aquecedores);
- c) calcinação, entre 600 e 900 °C, durante a qual são formados o dióxido de carbono (CO₂) pela decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio, produzindo os óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) (calcinador e entrada do forno);
- d) sinterização ou clinquerização, ocorrendo as diversas reações químicas entre os óxidos da carga, produzindo silicatos de cálcio, aluminatos e ferroaluminatos, compostos básicos do clínquer e surgindo a fase líquida no sistema reacional (nas regiões intermediária e de queima do forno); a formação da belita (silicato bi-cálcico, 2CaO,SiO₂), aluminatos e ferroaluminatos de cálcio (3CaO, Al₂O₃ e 4CaO,Al₂O₃,Fe₂O₃) ocorre na faixa de temperaturas entre 1000 e 1250 °C; a seguir, ocorre a formação da fase líquida, fundida a pouco mais de 1250 °C; entre 1330 e 1450 °C ocorre a formação da alita (silicato tri-cálcico, 3CaO,SiO₂) (Manias, 2005);
- e) resfriamento interno no forno, entre 1350 e 1200 °C, ocorrendo o resfriamento do clínquer já formado, que passa para a fase sólida; em torno de 1200 °C forma-se a microestrutura do clínquer;

- f) externamente ao forno, no resfriador de clínquer, este é resfriado desde a temperatura de cerca de 1200 até 100 °C, preaquecendo o ar para o combustível secundário; a velocidade do resfriamento pode ser crítica para a qualidade do cimento; resfriamento muito lento pode fazer com que a alita (C_3S) decomponha-se em seus formadores, isto é, em belita (C_2S) e cal (CaO), produzindo impacto negativo na qualidade do clínquer,

Os ciclones pré-aquecedores foram patenteados em 1934, na Tchecoslováquia, mas o primeiro pré-aquecedor entrou em operação apenas em 1951. Os pré-aquecedores são ciclones que funcionam como sistemas de leito fluidizado, operando como equipamentos de troca de massa e energia entre os gases quentes, em fluxo ascendente efluente do forno, a cerca de 1000 °C e a mistura de matérias-primas mais fria, em fluxo descendente, rumo ao forno, ou ao pré-calcinador. No último estágio do pré-aquecimento, com temperatura em torno de 900 °C, cerca de 40 % dos carbonatos das matérias-primas já foram calcinados. O pré-aquecimento apresenta configuração de 1 a 6 estágios, sendo que a configuração mais comum é a formada por 4 estágios (Manias, 2005).

A Figura 4.11 mostra o sistema do forno rotativo para produção de clínquer do cimento Portland, apresentando o conjunto de ciclones, integrantes do sistema de recuperação de calor e pré-aquecimento da carga do forno, com indicação das zonas de secagem, pré-aquecimento, calcinação, clinquerização e resfriamento; o detalhe mostra que 60 % do combustível alimentam o pré-calcinador (combustível secundário) e os 40 % restantes formam o combustível primário, alimentando o maçarico principal (AWMA, 2006).

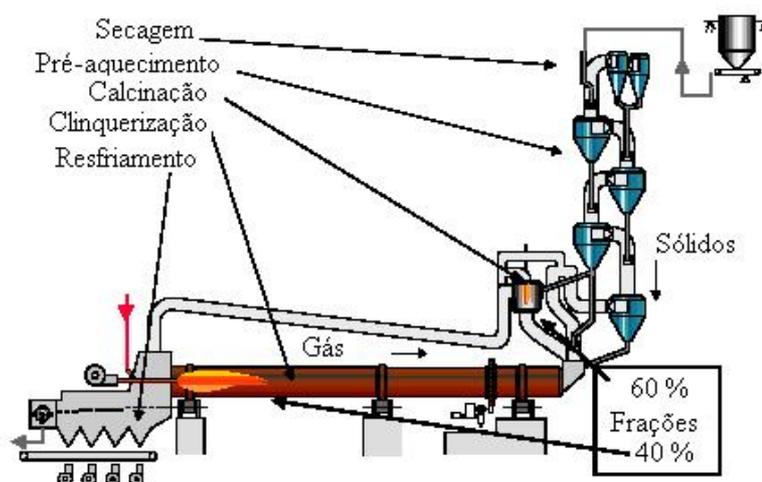


Figura 4.11 – Forno rotativo, com pré-aquecedores e pré-calcinador.

4.6 REAÇÕES QUÍMICAS NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO

No sistema do forno rotativo, alguns dos componentes das matérias-primas sofrem reações químicas desde o sistema de pré-aquecimento até o estágio de resfriamento dentro do próprio forno; essas reações químicas, produzindo os compostos formadores do cimento Portland, acontecem entre os constituintes das matérias-primas como também entre estes e alguns produtos da combustão, tanto do combustível primário quanto do secundário. O MgO, cujo ponto de fusão é de 2500 °C, não participa das reações químicas.

Para facilitar a compreensão e estudo das diversas reações químicas que ocorrem no forno produtor de clínquer, foi criada uma nomenclatura própria para a indústria do cimento, para representar os óxidos existentes nas matérias-primas e os compostos resultantes, que integram o clínquer.

Assim, o óxido de cálcio (CaO) é representado pela letra C, a sílica (SiO₂) pela letra S, a hematita (Fe₂O₃) pela letra F e a alumina (Al₂O₃) pela letra A, a água é representada pela letra H.

Seguindo essa nomenclatura, o hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], é representado pela expressão CH, pois Ca(OH)₂ pode ser representado por CaO.H₂O.

Para o estudo de reações químicas mais complexas, vários pesquisadores, dentre eles Choi e Glasser (1988), usam a sigla \bar{S} (S barra) para representar o SO₃ (sulfato), conforme apresentado nas Equações 4.1 e 4.2.



4.6.1 Reações Químicas entre os Óxidos das Matérias-primas Dentro do Forno Rotativo

As reações químicas de decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio completam-se na primeira seção à entrada do forno; a seguir, ocorrem as reações químicas entre os óxidos das

matérias-primas, na faixa de temperatura de 1000 a 1450 °C, sendo que a belita, o aluminato e o ferrato de cálcio formam-se por volta de 1250 °C e a belita forma-se entre as temperaturas de 1300 e 1450 °C, produzindo os principais compostos formadores do clínquer:

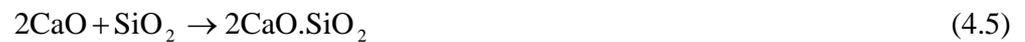
- a) CaO: reage com o Fe_2O_3 e o Al_2O_3 , até esgotar todo o Fe_2O_3 produzindo o composto $4\text{CaO},\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ferro aluminato tetra-cálcico), representado por C_4AF , conforme a Equação 4.3;



- b) CaO: reage, segundo a Equação 4.4, com o Al_2O_3 restante, formando o composto $3\text{CaO},\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminato tri-cálcico), representado por C_3A ;



- c) CaO: reage com o SiO_2 , formando o $2\text{CaO},\text{SiO}_2$ (silicato bi-cálcico), representado por C_2S (belita), de acordo com a Equação 4.5;



- d) CaO: reage com o C_2S , segundo a Equação 4.6, formando o $3\text{CaO},\text{SiO}_2$ (silicato tri-cálcico), representado por C_3S (alita); o CaO não é totalmente consumido e pode ocorrer livre no cimento Portland.



São esses os compostos que, na hidratação do cimento, reagem com a H_2O , gerando os produtos que caracterizam os múltiplos usos do cimento Portland.

As reações químicas entre os compostos fundamentais do clínquer e a água ocorrem segundo as Equações 4.7 a 4.10.





Nas Equações de 4.7 a 4.10, o composto $C_3S_2H_3$ ($3CaO, 2SiO_2, 3H_2O$) é a tobermorita, o composto CH ($Ca(OH)_2$) é o hidróxido de cálcio, aqui chamado de portlandita, o C_3AH_6 ($C_3A, 6H_2O$) é o aluminato tri-cálcico hidratado e o C_4AFH_{19} ($C_4AF, 19H_2O$) é o ferroaluminato tetra-cálcico hidratado (UFBA, 2006).

A Relação de Bogue agrupa os óxidos de cálcio, silício, alumínio, ferro e SO_3 , de modo a obter as quantidades dos constituintes fundamentais do clínquer na simbologia própria da nomenclatura da química do cimento; essa relação é expressa conforme as Equações 4.11 a 4.14; os valores resultantes dessas equações dão origem à chamada Composição de Bogue para o clínquer do cimento Portland (Gatech, 2006).

$$C_3S = 4,03(CaO) - 7,60(SiO_2) - 6,72(Al_2O_3) - 1,43(Fe_2O_3) - 2,85(SO_3) \quad (4.11)$$

$$C_2S = 2,87(SiO_2) - 0,754(C_3S) \quad (4.12)$$

$$C_3A = 2,65(Al_2O_3) - 1,69(Fe_2O_3) \quad (4.13)$$

$$C_4AF = 3,04(Fe_2O_3) \quad (4.14)$$

Os aluminatos e silicatos têm influência nas características do cimento que, por sua vez, interfere nas propriedades do concreto. Quanto à resistência mecânica do concreto, o C_3S apresenta maior contribuição a partir de 10 horas até o 28º dia de cura, o C_2S contribui significativamente a partir do 45º dia e o C_3A é responsável nas primeiras 24 horas; o C_4AF não contribui para a resistência mecânica do concreto (UFBA, 2006).

A Tabela 4.7 apresenta, junto com a composição típica do cimento Portland, a respectiva composição em relação à Fase de Bogue.

4.7 PRODUTO DO FORNO ROTATIVO

O clíquer é o produto do forno rotativo; o clínquer é um material duro, sob a forma de bolotas escuras, com 5 a 25 mm de diâmetro, conforme Figura 32 e que deve ser moído e aditivado com 2 a 3 % de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), para controlar o tempo de pega, tornando-se no cimento Portland propriamente dito.

A composição química do clínquer do Cimento Portland é apresentada na Tabela 4.7, de acordo com Cembureau (1999).

Em função dos vários tipos de materiais adicionados ao clínquer durante a moagem, como filer calcário (resíduo fino da indústria do calcário e quimicamente inerte), pozolana (material sílico-aluminoso natural que, com os componentes do cimento, tende a produzir materiais aglutinantes) e escória de alto forno (produto constituído principalmente por silicatos e aluminatos de cálcio, resultante do processamento do minério de ferro no alto forno), surgem as várias especificações para o cimento Portland (ABCP, 2005).

Tabela 4.7 – Composição do clínquer do Cimento Portland.

Componente	% em massa	Componente	% em massa
SiO_2	19,7 – 24,25	SO_3	0,20 – 2,07
Al_2O_3	3,76 – 6,78	K_2O	0,31 – 1,76
TiO_2	0,21 – 0,52	Na_2O	0,03 – 0,33
P_2O_5	0,02 – 0,27	Na_2O - equivalente	0,31 – 1,34
Fe_2O_3	1,29 – 4,64	Perda ao Fogo	0,09 – 1,56
Mn_2O_3	0,03 – 0,68	CO_2	0,03 – 0,83
CaO	63,76 – 70,14	H_2O	0,04 – 1,11
MgO	0,00 – 4,51	-	-
Fase de Bogue no clínquer (%)			
C_3S	51,5 – 85,2	C_4AF	4,0 – 16,2
C_2S	0,2 – 27,1	CaO - livre	0,08 – 5,58
C_3A	6,8 – 15,6	-	-

Os tipos de cimento Portland, comuns e compostos, utilizados no Brasil constam da Tabela 4.8; a letra E representa a escória de alto forno, a letra Z refere-se ao material pozolânico (material proveniente das cinzas da queima de carvões, como por exemplo, de centrais termelétricas) e a sigla F diz respeito ao material carbonácio (proveniente do filer calcário) e ARI representa um cimento com alta resistência inicial.

Tabela 4.8 – Tipos de cimento Portland usados no Brasil.

Tipo	Especificação	Composição (% em massa)				Norma brasileira (NBR)
		Clínquer + gesso	Escória granulada de alto forno	Material pozolânico	Material carbonático	
Comuns	CP I	100	-	-	-	5732
	CP I-S	99 - 95	-	1 - 5	-	
Compostos	CP-II-E	94 - 56	6 - 34	-	0 - 10	11578
	CP-II-Z	94 - 76	-	6 - 14	0 - 10	
	CP-II-F	94 - 90	-	-	6 - 10	
Alto Forno	CP-III-	25 - 65	70 - 35	-	5 - 0	5735
Pozolânico	CP IV	55 - 85	-	45 - 10	0 - 5	5736
Alta Resistência Inicial	CP V - ARI	95 - 100	-	-	5 - 0	5733

Fonte – Adaptado de ABCP (2002),

Capítulo 5

ASPECTOS TEÓRICOS DA ABSORÇÃO DO SO_x NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND

5.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo mostra o comportamento do enxofre em relação aos compostos alcalinos presentes no sistema do forno rotativo.

São apresentadas as duas rotas de entrada do enxofre no sistema do forno rotativo: pela combustão e pela matéria-prima.

São enfocados os conceitos teóricos de energia livre de Gibbs, constante de equilíbrio, reações simultâneas e tempo de residência, para o entendimento da ocorrência das reações químicas estudadas.

São apresentadas as reações químicas de geração do SO_x pela combustão do coque de petróleo e pela oxidação da pirita existente na matéria-prima.

É analisado o comportamento do SO_x no ambiente alcalino com atmosfera oxidante ou redutora existente no forno rotativo.

Concluindo, o capítulo apresenta a metodologia de cálculo da quantidade de SO_x, capturado em cada segmento do sistema do forno rotativo. Mostra, também, que os sulfatos gerados são incorporados ao clínquer, cuja especificação deve ser respeitada e o SO_x não absorvido será expelido pela chaminé em teores que respeitem a Legislação Ambiental.

5.2 ABSORÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO

Os compostos orgânicos e os sulfetos podem ser transformados em SO₂. Os sulfetos na forma de piritas (nas quais predomina o FeS₂) são oxidados em temperaturas na faixa de 300 a 600 °C, preferencialmente no segundo estágio do pré-aquecedor. Embora grande parte do SO₂ gerado pela pirita seja absorvida nos estágios superiores do pré-aquecedor pela reação com o carbonato de cálcio do calcário moído, medidas de controle devem ser tomadas, pois a absorção mais eficiente ocorre na presença de CaO, que só vai existir após o pré-calcinador. Como resultado, é possível a ocorrência de altas emissões de SO₂. Assim, o emprego de cargas com altos teores de pirita pode limitar o uso de coque de petróleo, com alto teor de enxofre, como combustível, pois ao enxofre do combustível somar-se-á o enxofre da carga em zonas do sistema do forno nas quais a taxa de absorção do SO₂, devido à ausência de CaO, seja insuficiente para a absorção dos gases sulfurosos. Na zona de calcinação é grande a presença de CaO, proveniente da decomposição do carbonato de cálcio, tornando esta região um ótimo lugar para a absorção de SO₂ (PCA, 2001). A Tabela 5.1 apresenta um resumo de algumas dessas reações químicas, citando o local da ocorrência. Os sulfatos formados são incorporados ao clínquer. A natureza alcalina do sistema do forno rotativo fica evidenciada devido à presença dos compostos de cálcio (que é um dos metais alcalinos terrosos) e de compostos de sódio e potássio (chamados de metais alcalinos), propiciando um meio favorável à absorção de SO₂, que é um óxido ácido.

Tabela 5.1 - Reações de absorção do anidrido sulfuroso em função do local do sistema do forno rotativo.

Parte do Sistema	Reação Química
Precipitador	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Pré-aquecedores	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Zona de Calcinação	$\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$
Zona de Queima	$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$
	$\text{K}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$
	$\text{CaO} + \text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$

5.2.1 Energia Livre de Gibbs

Uma reação química ocorre espontaneamente, somente quando a sua energia livre de Gibbs tem valor negativo (Smith e Van Ness, 1987).

A energia livre de Gibbs para uma reação química, segundo Smith e Van Ness (1987) é definida pela Equação 5.1. As Equações 5.2 e 5.3 são deduzidas da equação 5.1 para a forma mais apropriada para utilização de um aplicativo computacional.

$$\Delta G^0 = \Delta G_P - \Delta G_R \quad (5.1)$$

$$\Delta G_P - \Delta G_R = \sum n_{Pi} [(h - h_0) - T \cdot (s - s_0)]_{Pi} - \sum n_{Ri} [(h - h_0) - T \cdot (s - s_0)]_{Ri} \quad (5.2)$$

Sendo ΔG_P e ΔG_R a variação de energia livre de Gibbs dos produtos e dos reagentes, respectivamente, $\Delta h = h - h_0$ a variação de entalpia e $\Delta s = s - s_0$ a variação de entropia. Os valores de Δh e Δs são calculados ou pelas Equações 5.3 e 5.4, segundo Perry et al (1999) ou pelas Equações 5.5 e 5.6, segundo Carvalho et al (1977), conforme a possibilidade de obtenção dos coeficientes constantes nessas equações. Além das expressões propostas por estes autores, há outras expressões, também polinomiais utilizadas para o cálculo do calor específico em função da temperatura.

$$\Delta h = \int_{T_0}^T (a + bT - \frac{c}{T^2}) dT \quad (5.3)$$

$$\Delta s = \int_{T_0}^T (a + bT - \frac{c}{T^2}) \frac{dT}{T} \quad (5.4)$$

$$\Delta h = AT + B1x10^{-3}T^{-3} + C1x10^5T^{-1} + D \quad (5.5)$$

$$\Delta s = A \ln \frac{T}{T_0} + 2B1x10^{-3}(T - T_0) + \frac{C}{2}1x10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (5.6)$$

Os valores dos coeficientes das Equações 5.3 a 5.6 são específicos para cada composto químico.

Para calcular os valores da energia livre de Gibbs de cada uma das reações de absorção do anidrido sulfuroso, em função do local do sistema do forno rotativo, conforme Tabela 5.1, torna-se necessário o conhecimento do valor de cada um dos coeficientes desses compostos. Foram encontrados os respectivos coeficientes dos compostos da Tabela 5.1, com exceção do sulfito de cálcio (CaSO_3) e do óxido de potássio (K_2O), cujos coeficientes foram obtidos pela Regra de Neumann Kopp (NKR), segundo Leitner (2002) e aplicados nas Equações 5.3 e 5.4

e 5.5 e 5.6, respectivamente. A Regra de Neumann Kopp modela os coeficientes desconhecidos para o cálculo do calor específico de uma substância, a partir dos coeficientes conhecidos das suas substâncias formadoras.

Os coeficientes que são compatíveis com as Equações 5.3 e 5.4 encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Valores dos coeficientes a, b, c (Perry et al 1999).

Composto	a	b	c	Validade (K)
CaCO ₃	19,68	0,01189	-307600	273 - 1033
SO ₂	7,70	0,0053	-8,3x10 ⁻⁷	300 - 2500
CaSO ₃ *	-	-	-	-
CO ₂	10,34	0,00274	-195500	273 - 1200
CaO	10,00	0,00484	-108000	273 - 1173
CaSO ₄	18,52	0,02197	-156800	273 - 1373

*os valores de a = 17,70; b = 0,01014; c = - 108000; d = 8,7x10⁻⁷ (300 a 1173 K) foram obtidos pela Regra de Neumann Kopp, segundo Leitner (2002).

Para o composto CaSO₃, conforme os dados da Tabela 5.2, a Equação 5.3 adquire a configuração da Equação 5.7 e a Equação 5.8 será usada no lugar da Equação 5.4.

$$\Delta h = \int_{T_0}^T \left(a + bT - \frac{c}{T^2} - dT^2 \right) dT \quad (5.7)$$

$$\Delta h = \int_{T_0}^T \left(a + bT - \frac{c}{T^2} - dT^2 \right) \frac{dT}{T} \quad (5.8)$$

Os coeficientes que são compatíveis com as Equações 5.5 e 5.6 encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Coeficientes A, B, C e D (Carvalho et al 1977).

Composto	A	B	C	D	Validade (K)
Na ₂ SO ₄	14,97	26,45	0	-6815	298 – 514
	29,06	9,67	0	-7837	514 – 1157
	47,18	0	0	-10190	1157 – 2000
Na ₂ O	15,70	2,70	0	-4921	298 – 3000
SO ₂	11,04	0,94	1,84	-3992	298 – 2000
O ₂	7,16	0,50	0,40	-2313	298 – 3000
K ₂ SO ₄	28,77	11,90	4,26	-11064	298 – 856
	36,60	6,70	0	-8747	856 – 1342
	47,80	0	0	-6680	1342 – 3000
K ₂ O*	13,89*	0,26*	-0,24*	-4084*	298 - 3000

*obtidos pela Regra de Neumann Kopp, segundo Leitner (2002).

As entalpias de formação (h_0) e as entropias de formação (s_0) foram obtidas de Carvalho et al (1977) e constam da Tabela 5.4.

Com os dados das Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 aplicados nas Equações 5.3 a 5.6, foram calculados os Δh e Δs de cada uma das reações químicas constantes da Tabela 52. Os valores dos ΔG_P e ΔG_R foram calculados a partir dos valores dos Δh e Δs e, a seguir, foram calculados os valores dos ΔG^0 para cada uma das equações químicas constantes da Tabela 5.1.

Tabela 5.4 – Entalpias e entropias de formação segundo Carvalho et al (1977).

Composto	h_0 (kcal/mol)	s_0 (cal/mol.K)
CaCO ₃	-288,4	25,2
SO ₂	-70,94	59,3
CaSO ₃	-342,42*	25,5*
CO ₂	-94,05	51,
CaO	-151,79	9,5
CaSO ₄	-342,42	25,5
K ₂ SO ₄	-342,6	42,0
Na ₂ SO ₄	-333,5	35,73
Na ₂ O	-100,7	17
O ₂	0	7,02
K ₂ O	-86,4	23,5

*Valores não encontrados na literatura; adotados os valores do CaSO₄, por semelhança da fórmula molecular bruta. O erro estimado poderia ser a maior, face à maior massa molar do CaSO₄ em relação ao CaSO₃.

Os cálculos detalhados, da energia livre de Gibbs estão apresentados no Apêndice A – Energia Livre de Gibbs e Constante de Equilíbrio.

Os valores, da energia livre de Gibbs para as reações de absorção do SO₂ no sistema do forno rotativo, calculados pela Equação 5.1, são apresentados na Figura 5.1.

Da Figura 5.1 observa-se que todas as reações químicas de absorção de SO₂ ocorrem no sistema do forno rotativo, cuja temperatura máxima é de cerca de 1500 °C (1773 K), com exceção da absorção do SO₂ pelo CaO com O₂, produzindo CaSO₄ cuja energia livre de Gibbs torna-se positiva a pouco mais de 1750 K (1477 °C), indicando que também esta ocorre até a zona após a calcinação. Observa-se que o grau de conversão é maior no pré-calcinador e no último pré-aquecedor, diminuindo à medida da penetração do material no forno rotativo com o aumento da temperatura. Na zona de queima do forno rotativo, o SO₂ e os sulfatos alcalinos são as formas mais estáveis, sendo os sulfatos alcalinos gerados incorporados ao clínquer. A zona de calcinação apresenta ótimas condições para a captura do SO₂. A moagem em linha das matérias-primas, embora feita em baixa temperatura, é um eficiente absorvedor de SO₂, devido à presença de CaCO₃ finamente dividido.

5.2.2. Constante de Equilíbrio

As reações químicas, assim como as mudanças de fases, são reversíveis e haverá condições de concentração, pressão e temperatura nas quais reagentes e produtos coexistem em estado de equilíbrio. A principal característica do estado de equilíbrio é o fato de ele ser dinâmico, isto é, trata-se de uma situação permanente, mantida pela igualdade de velocidade de duas reações químicas opostas (Mahan e Myers, 2000).

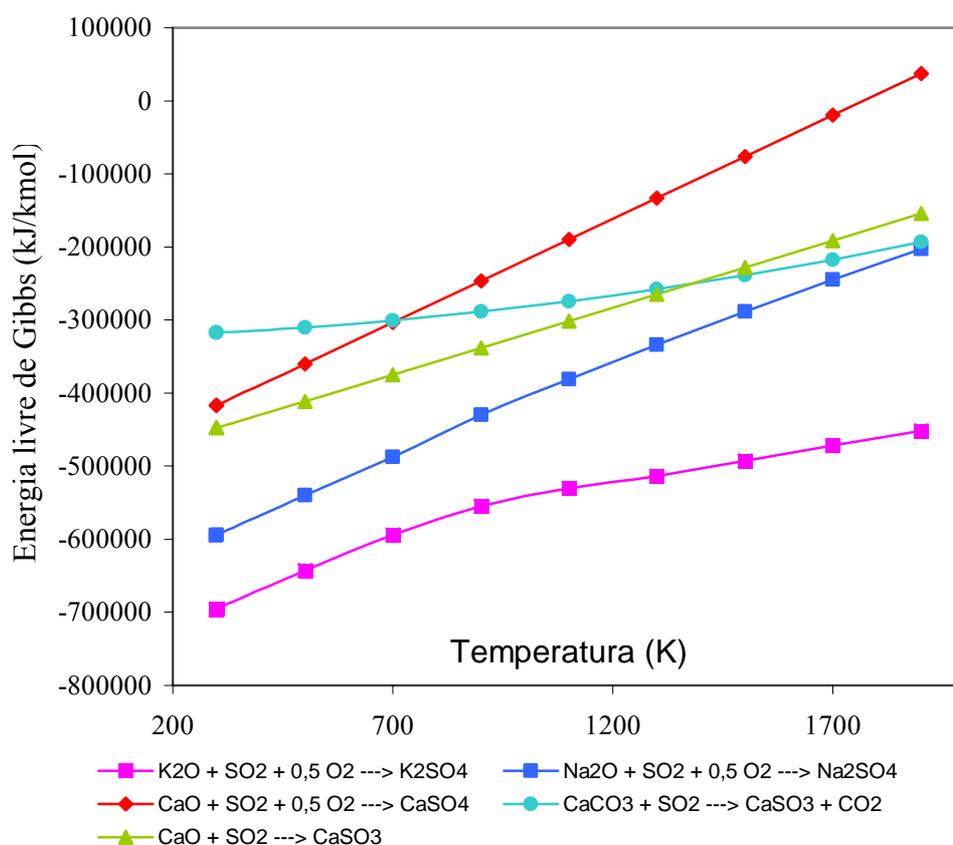


Figura 5.1 – Valores da energia livre de Gibbs para as reações químicas de absorção do SO₂ no sistema do forno rotativo, em função da temperatura.

Para ilustrar a questão, enfatizando a íntima conexão entre equilíbrios de fase e equilíbrio químico, pode-se considerar a decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO₃) em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO₂), segundo a Equação 5.9.



Quando esta reação ocorre em recipiente aberto, que permite a liberação do dióxido de carbono, há total conversão do carbonato de cálcio em óxido de cálcio. Por outro lado, sabe-se que o óxido de cálcio reage com o dióxido de carbono e, se a pressão do dióxido de carbono for suficientemente alta, o óxido de cálcio poderá ser inteiramente convertido em carbonato de cálcio, conforme a Equação 5.10.



A Equação 5.10 representa um sistema químico, para certos valores de temperatura e pressão para o dióxido de carbono, em que carbonato de cálcio, óxido de cálcio e o próprio dióxido de carbono permanecem em equilíbrio, isto é, as velocidades de reação de decomposição e da reação inversa tornam-se iguais; este estado caracteriza-se como o estado de equilíbrio.

A relação entre a constante de equilíbrio e a composição de sistemas que reagem em fase gasosa pode ser escrita conforme a Equação 5.11 (Smith et al, 2000)

$$\prod (a_i)^{v_i} = K \quad (5.11)$$

na qual a_i é a atividade do componente i , sendo que a atividade dos sólidos é igual a 1 (um), v_i é o coeficiente estequiométrico de um componente i e \prod é o operador multiplicativo.

Considerando que $a_i = f_i / f_i^0 = f_i / P^0$, a Equação 5.11 dá origem à Equação 5.12.

$$K = \prod \left(\frac{f_i}{P^0} \right)^{v_i} \quad (5.12)$$

sendo f_i é a fugacidade, f_i^0 é a fugacidade no estado padrão e P^0 é a pressão do estado padrão, igual a 1 (um) bar.

A constante de equilíbrio K é função somente da temperatura, embora a Equação 5.12 relacione K com as fugacidades das espécies na reação como se elas existissem na mistura real em equilíbrio. Isto significa que, para uma dada temperatura, a composição no equilíbrio deve variar com a pressão de modo que $\prod (f_i / P^0)^{v_i}$ permaneça constante.

A fugacidade relaciona-se ao coeficiente de fugacidade pela Equação 5.13.

$$f_i = \phi_i y_i P \quad (5.13)$$

sendo φ_i o coeficiente de fugacidade e y_i fração molar do componente i e P a pressão total do sistema reacional.

Se o processo ocorre em pressões suficientemente baixas ou temperaturas suficientemente altas no equilíbrio, a mistura pode ser considerada tendo comportamento de gás ideal e o coeficiente de fugacidade pode ser considerado igual a 1 (um); deste modo, combinando-se as Equações 5.11 e 5.12 e rearranjando, chega-se à Equação 5.14, na qual $v = \sum v_i$.

$$K = \prod (y_i)^{v_i} \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right)^v \quad (5.14)$$

As constantes de equilíbrio (K), das reações apresentadas na Tabela 5.1, foram calculadas pela Equação 5.15, segundo (Smith e Van Ness, 1987).

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right) \quad (5.15)$$

Na Equação 5.15, ΔG^0 representa a energia livre de Gibbs para a reação química, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta, todas em unidades compatíveis.

Para obter os valores da constante de equilíbrio para cada uma das equações que representam as reações químicas apresentadas na Tabela 5.1, foram usados os valores já calculados da energia livre de Gibbs, de cada reação e apresentados na Figura 5.1. Os valores dos logaritmos neperianos das constantes de equilíbrio são apresentados na Figura 5.2 e os cálculos estão detalhados no Apêndice A.

A Figura 5.2 mostra a tendência de ocorrer a absorção do SO_2 no sistema do forno rotativo, no qual as temperaturas vão desde o valor ambiente (298 K) até 1450 °C (1723 K).

5.2.3 Reações Simultâneas

As reações simultâneas caracterizam-se pelo fato de um reagente A participar simultaneamente de duas ou mais reações químicas como, por exemplo, envolvendo os compostos A , B , C , D , L , M e N , conforme apresentado nas Equações 5.16 e 5.17 (Wan Wylen e Sonntag, 1970, Moran e Shapiro, 2002), nas quais os coeficientes estequiométricos são representados por v_j . Os coeficientes da substância A não são necessariamente iguais nas Equações 5.16 e 5.17.

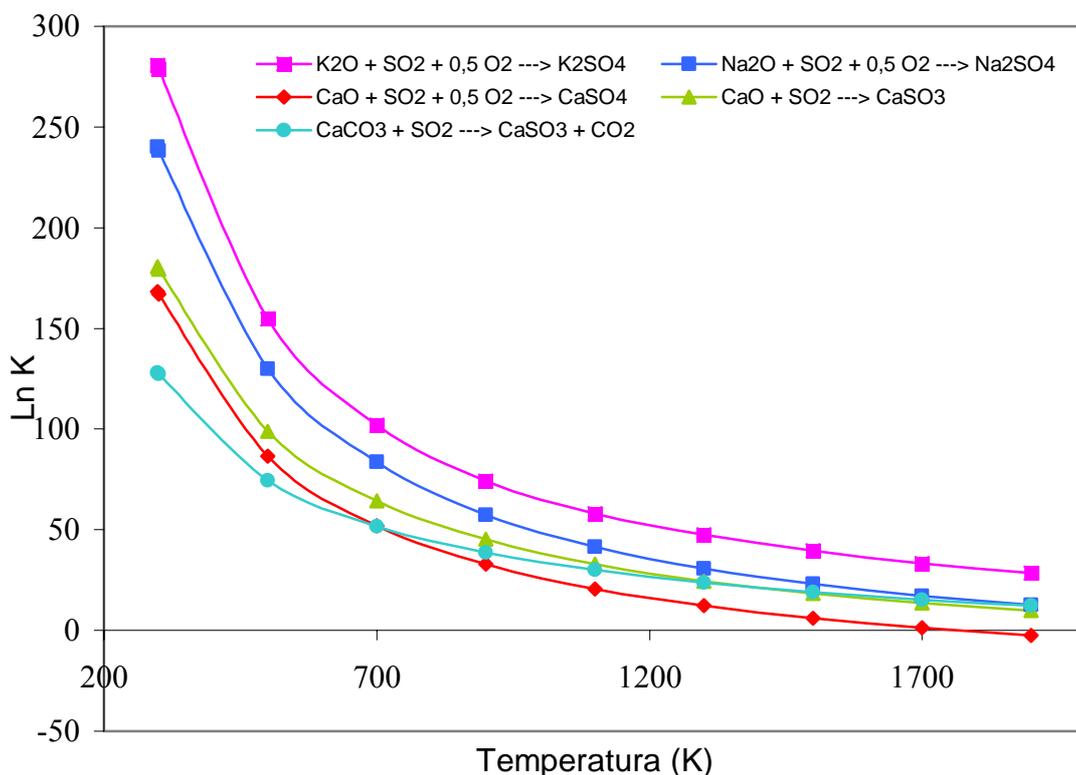
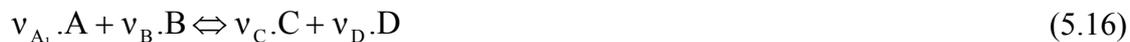


Figura 5.2 – Valores das constantes de equilíbrio das reações químicas de absorção do SO₂ no sistema do forno rotativo.



Os coeficientes estequiométricos dessas equações não correspondem aos números de moles dos respectivos componentes presentes no sistema reacional, mas variações nas quantidades dos componentes estão relacionadas aos coeficientes estequiométricos através das Equações 5.16 e 5.17 correspondendo, respectivamente, às Equações 5.18 e 5.19, sendo $d\varepsilon_i$ a coordenada ou o grau de avanço da reação química.

$$\frac{-dn_A}{v_{A_1}} = \frac{-dn_B}{v_B} = \frac{dn_C}{v_C} = \frac{dn_D}{v_D} = d\varepsilon_1 \quad (5.18)$$

$$\frac{-dn_A}{v_{A_2}} = \frac{-dn_L}{v_L} = \frac{dn_M}{v_M} = \frac{dn_N}{v_N} = d\varepsilon_2 \quad (5.19)$$

Da Equação 5.18 obtêm-se as Equações 5.20 a 5.23.

$$dn_A = -v_{A_1} \cdot d\varepsilon_1 \quad (5.20)$$

$$dn_B = -v_B \cdot d\varepsilon_1 \quad (5.21)$$

$$dn_C = v_C \cdot d\varepsilon_1 \quad (5.22)$$

$$dn_D = v_D \cdot d\varepsilon_1 \quad (5.23)$$

Do mesmo modo, da Equação 5.19 são obtidas as Equações 5.24 a 5.27.

$$dn_A = -v_{A_2} \cdot d\varepsilon_2 \quad (5.24)$$

$$dn_L = -v_L \cdot d\varepsilon_2 \quad (5.25)$$

$$dn_M = v_M \cdot d\varepsilon_2 \quad (5.26)$$

$$dn_N = v_N \cdot d\varepsilon_2 \quad (5.27)$$

Como o componente A está envolvido em ambas as reações, a variação total de A será dada pela Equação 5.28.

$$dn_A = -v_{A_1} \cdot d\varepsilon_1 - v_{A_2} \cdot d\varepsilon_2 \quad (5.28)$$

Segundo Moran e Shapiro (2002), pode-se escrever a Equação 5.29 para o sistema reacional em questão, sendo μ_i o potencial químico de um composto genérico e G_{TP} a energia livre de Gibbs em função da temperatura e da pressão do sistema reacional.

$$\begin{aligned} dG_{T,P} = & (-v_{A_1} \cdot \mu_A - v_B \cdot \mu_B + v_C \cdot \mu_C + v_D \cdot \mu_D) \cdot d\varepsilon_1 \\ & + (-v_{A_2} \cdot \mu_A - v_L \cdot \mu_L + v_M \cdot \mu_M + v_N \cdot \mu_N) \cdot d\varepsilon_2 \end{aligned} \quad (5.29)$$

Como essas duas reações são independentes, $d\varepsilon_1$ e $d\varepsilon_2$ são capazes de variar de maneira independente e, quando $dG_{T,P} = 0$, os termos entre parênteses devem ser iguais a zero pelo fato de $dG_{T,P}$ ser uma diferencial exata, dando origem a duas equações de reação de equilíbrio, cujas constantes podem ser escritas sob a forma indicada na Equação 5.15 (Smith e al, 2000).

5.2.4 Tempo de Residência para a Complementação de uma Reação Química.

O tempo de residência para a complementação de uma reação química representa o tempo necessário para a diminuição da concentração de um dado reagente.

Logo, necessita-se saber o tempo necessário à absorção dos compostos sulfurosos no sistema do forno rotativo, posto que o processo ocorre continuamente.

Para a dedução da equação que calcula o tempo de residência de uma reação química, deve-se conhecer a ordem da reação química em estudo.

5.2.4.1 Ordem de uma Reação Química.

Os dados experimentais da Cinética Química são registros de concentrações de reagentes e produtos a tempos diversos, sendo a temperatura geralmente conservada constante durante toda a experiência (Mahan e Myers, 2000).

Por outro lado, as expressões teóricas para as velocidades de reações em função das concentrações dos reagentes, e algumas vezes de produtos, são diferenciais da forma geral conforme a Equação 5.30.

$$\frac{dC_1}{dt} = f(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (5.30)$$

Aqui, C_i refere-se à concentração do produto particular ou reagente, cuja variação está sendo seguida. Antes de comparar a teoria com a experiência, é necessário ou integrar a lei da velocidade teórica ou diferenciar a curva da concentração experimental versus tempo (Borzani, 2006).

As leis de velocidade têm importância prática, uma vez que propõem expressões para o desenvolvimento da reação e podem ser aplicadas no cálculo do tempo necessário à ocorrência das reações, no rendimento e no ponto ótimo das condições econômicas.

Também as leis frequentemente permitem esclarecer o mecanismo através do qual ocorre uma reação química. Em escala molecular, o curso de uma reação pode ser complexo e, algumas vezes, a forma da lei da velocidade sugerirá o particular caminho através do qual a reação tem possibilidade de ocorrer.

Em muitas circunstâncias, verifica-se que a velocidade que pode ser escrita em termos do decréscimo de concentração do reagente A ($-dC_A/dt$) depende do produto dos termos que expressam as concentrações, conforme apresentado na Equação 5.31, na qual os termos a, b, etc., n são os coeficientes estequiométricos dos compostos A, B, etc., N (Pereira Netto, 2004).

$$\frac{-dC_A}{dt} = k' \cdot C_A^a \cdot C_B^b \dots C_N^n \quad (5.31)$$

A ordem de uma reação é definida como a soma dos expoentes dos termos de concentração que aparecem na definição da velocidade. Na Equação 5.31, a ordem da reação será igual à soma $a + b + \dots + n$.

Deve-se notar que a ordem de uma reação não precisa ser um número inteiro, pode ser zero ou fracionário. Sua determinação é feita unicamente pela melhor concordância da equação da velocidade com os dados experimentais obtidos. Em segundo lugar, é importante dar-se conta de que não existe, necessariamente, conexão entre a forma estequiométrica da reação e a ordem cinética, isto é, a ordem da reação química.

Assim, as decomposições do N_2O_5 e do NO_2 têm equações do mesmo tipo, embora a decomposição do N_2O_5 seja de primeira ordem e a do NO_2 seja de segunda ordem (Moore, 1976).

Verifica-se que a decomposição do pentóxido de nitrogênio, conforme a Equação 5.32,



segue a lei apresentada na Equação 5.33.

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_1 \cdot [N_2O_5] \quad (5.33)$$

e, assim sendo, é uma reação de primeira ordem.

Já a decomposição do dióxido de nitrogênio, conforme apresentada na Equação 5.34



segue a lei apresentada na Equação 5.35

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 \cdot [\text{NO}_2]^2 \quad (5.35)$$

indicando tratar-se de uma reação de segunda ordem.

Muitas reações químicas não são cineticamente simples; elas se complementam através de certo número de passos ou estágios entre os reagentes iniciais e os produtos finais.

Cada etapa individual é chamada de reação elementar. As reações complexas são constituídas de uma sucessão de reações elementares, cada uma das quais se processa em um único estágio (Levenspiel, 2000).

O conceito de molecularidade de uma reação indica o mecanismo molecular segundo o qual a reação acontece. Entende-se como mecanismo de uma reação química a seqüência particular de reações elementares a qual conduz à transformação química total cuja cinética está sob estudo; significa, também, a análise detalhada de como as ligações químicas dos reagentes agrupam-se para formar o complexo ativado.

Assim, segundo Levenspiel (2000), a decomposição do iodeto de hidrogênio, representada pela Equação 5.36



ocorre quando duas moléculas de HI chocam-se com energia cinética suficiente para rearranjar as ligações químicas de duas ligações H – I em uma ligação H – H e outra I – I. O processo elementar abrange duas moléculas e, assim, é denominado de reação bi molecular. Diz-se, nesse caso, que as moléculas estão ativadas ou que formam um complexo ativado.

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam a posição energética relativa do estado inicial (reagentes), complexo ativado, estado final (produtos) e a extensão do valor da energia de ativação, para reações exotérmicas e endotérmicas, respectivamente.



Figura 5.3 – Energia de ativação do complexo ativado para reação exotérmica.
Fonte: Adaptado de Levenspiel (2000).

5.2.4.1.1 Equações de Velocidade de Primeira Ordem.

Seja a Equação 5.37 reação de primeira ordem que representa a decomposição da substância A nos produtos B e C e que a concentração inicial de A seja a moles por litro.

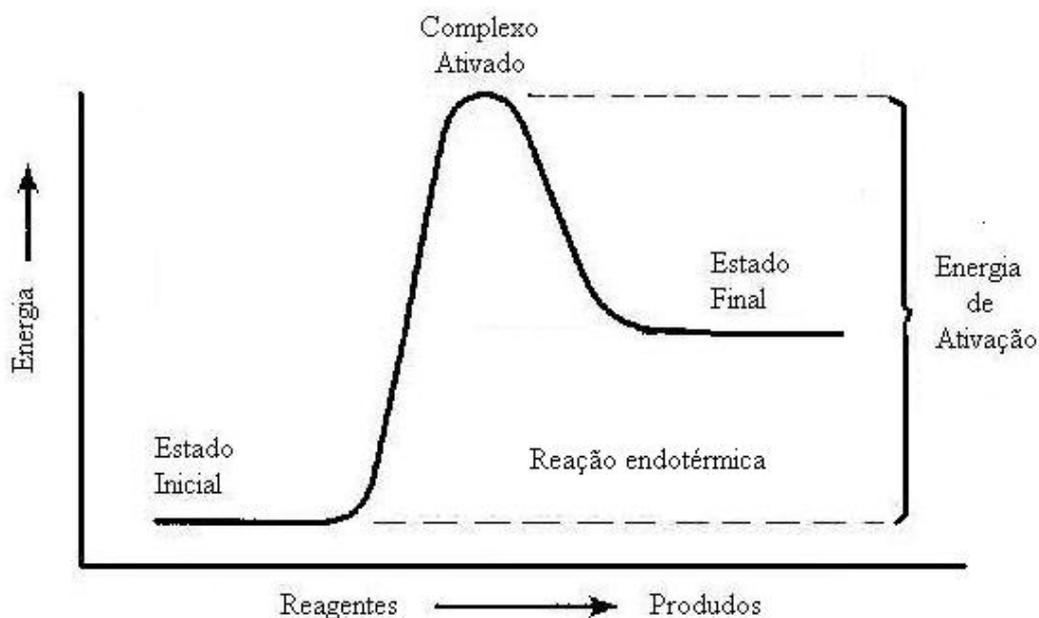


Figura 5.4 – Energia de ativação do complexo ativado para reação endotérmica.
Fonte: Adaptado de Levenspiel (2000).

Considerando que, após um determinado intervalo de tempo, x moles por litro do reagente A se decompõem, a concentração de A será $a - x$ e formar-se-ão x moles por litro de B e igual quantidade de C. Assim, a velocidade de formação de B ou C será dx/dt e, considerando reação de primeira ordem, pode-se dizer que essa velocidade é proporcional à concentração instantânea do reagente A e pode ser expressa pela Equação 5.38, na qual observa-se que o expoente do termo $(a - x)$ é igual a um.

$$\frac{dx}{dt} = k.(a - x) \quad (5.38)$$

Separando as variáveis e integrando desde a concentração inicial (a) do reagente A até a concentração em dado valor do tempo (x) e rearranjando, obtém-se a Equação 5.39, que representa a lei que rege a velocidade da reação indicada pela Equação 5.37.

$$\ln\left(\frac{a - x}{a}\right) = -k.t \quad (5.39)$$

5.2.4.1.2 Equações de Velocidade de Segunda Ordem

Seja a Equação 5.40 a representação da reação entre as substâncias A e B, originando os produtos C e D.



No tempo $t = 0$, sejam a e b mol.L⁻¹ as concentrações de A e B e que, após um tempo t , reagirão x mol.L⁻¹ de A e B, produzindo s mol.L⁻¹ de C e D. Considerando que a Equação 5.40 obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem, pode-se escrever a Equação 5.41, notando-se que é dois a soma dos valores dos expoentes dos fatores da referida Equação.

$$\frac{dx}{dt} = k.(a - x).(b - x) \quad (5.41)$$

Separando as variáveis, integrando pelo método das frações parciais e rearranjando a Equação 5.41, obtém-se a Equação 5.42, que representa a equação da velocidade de uma reação química de segunda ordem.

$$\frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k.t \quad (5.42)$$

5.2.4.1.3 Equações de Velocidade de Terceira Ordem.

Em fase gasosa, as reações químicas de terceira ordem são muito raras e, via de regra, seguem a modelagem conforme indicado na Equação 5.43 (Moore, 1976).



Considerando-se a e b as concentrações iniciais dos reagentes A e B e que após um tempo t reagem $2x \text{ mol.L}^{-1}$ de A e $x \text{ mol.L}^{-1}$ de B, gerando $x \text{ mol.L}^{-1}$ tanto de C quanto de D. A equação da velocidade, conseqüentemente, será escrita conforme a Equação 5.44.

$$\frac{dx}{dt} = k.(a - 2x)^2.(b - x) \quad (5.44)$$

Separando as variáveis, integrando pelo método das frações parciais e considerando-se os intervalos de integração, obtém-se a Equação 5.45.

$$\frac{1}{(2b-a)^2} \cdot \left[\frac{(2b-a).2x}{a.(a-2x)} + \ln \frac{b.(a-2x)}{a.(b-x)} \right] = k.t \quad (5.45)$$

5.2.4.1.4 Equações de Velocidade de Enésima Ordem.

Seja a reação entre os compostos A, B etc., gerando o composto Z, conforme mostrado na Equação 5.46.



Supondo-se que a Equação 5.46 represente uma reação de enésima ordem e que a velocidade depende da concentração inicial do reagente A, designada por a, ou que dependa de todos os reagentes, mas com igual concentração inicial à do reagente A e que após um

tempo t as concentrações remanescentes sejam igual a $a - x$, então pode-se escrever a Equação 5.47.

$$\frac{dx}{dt} = k.(a - x)^n \quad (5.47)$$

Rearranjando, integrando e considerando que para $t = 0$, ter-se-á $x = 0$, segundo Laidler (1987) a Equação 5.47 dá origem à Equação 5.48.

$$\frac{1}{(n-1)} \cdot \left[\frac{1}{(a-x)^{(n-1)}} \cdot \frac{1}{a^{(n-1)}} \right] = k.t \quad (5.48)$$

Para as reações de primeira ordem, sendo o valor de n igual a 1, deverá ser usada a Equação 5.39.

5.2.4.2 Tempo de Residência para a Absorção do Dióxido de Enxofre (SO₂) pelo Óxido de Cálcio (CaO)

Como foi visto no item 5.2, a absorção mais importante do SO₂ ocorre na reação química entre este óxido de enxofre e o CaO. Então, para ilustrar a apresentação sobre o tempo de residência foi escolhida a reação indicada pela Equação 5.49.

A absorção do dióxido de enxofre (SO₂) pelo óxido de cálcio (CaO), que ocorre conforme a Equação 5.49, pode ser considerada como uma reação de primeira ordem (Ávila, 2005).



Deste modo, a lei de velocidade da Equação 5.49 será adaptada da Equação 5.37, fazendo $a = C_{A0}$ (concentração inicial de SO₂) e $a - x = C_A$ (concentração instantânea de SO₂); deste modo, obtém-se a Equação 5.50.

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k.t \quad (5.50)$$

A constante de velocidade k pode ser expressa pela equação de Arrhenius, conforme apresentada na Equação 5.51.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (5.51)$$

sendo A o fator pré-exponencial (1 / s), E_a a energia de ativação (kJ / kmol), R a constante universal dos gases (8,314 kJ / K.kmol) e T a temperatura considerada (K).

Substituindo a Equação 5.51 na Equação 5.50, rearranjando, tomando o logaritmo neperiano e usando a função exponencial, chega-se à Equação 5.52, que calcula o tempo necessário para a ocorrência de uma determinada reação química, considerando-se certo grau de avanço, isto é, partindo-se da concentração inicial até uma concentração final, desejada.

$$t = \exp\left\{\ln\left[-\frac{1}{A} \left(\ln \frac{C_A}{C_{A0}}\right)\right] + \frac{E_a}{R \cdot T}\right\} \quad (5.52)$$

Os valores de E_a e A , considerados constantes para cada temperatura, podem ser obtidos de tabelas ou calculados utilizando-se a Equação de Arrhenius, segundo Moore (1976). A Equação 5.51 mostra que, crescendo o valor da temperatura, também crescerá o valor de k . Assim, a Equação de Arrhenius só se aplica nos casos em que, aumentando o valor de T aumenta o valor de k .

Para o cálculo de E_a e A deve ser considerado que a energia de ativação e o fator pré-exponencial são constantes e que a constante de velocidade seja dependente unicamente da temperatura.

Aplicando-se as propriedades do logaritmo neperiano à Equação 5.51, obter-se-á a Equação 5.53.

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (5.53)$$

Assim, constata-se que o traçado do valor do logaritmo neperiano da constante de velocidade contra o recíproco da temperatura absoluta deve fornecer uma reta cujo respectivo coeficiente angular fornecerá a relação entre os valores da energia de ativação e da constante

universal dos gases e a ordenada na origem, ou intercepta, fornecerá o valor do fator pré-exponencial.

Utilizando-se o Método dos Mínimos Quadrados será obtida a reta que melhor representa a regressão para os pontos gerados pelos valores do logaritmo neperiano de k versus o inverso da temperatura absoluta.

Alguns autores como, por exemplo, Glassman (1987) e Glarborg e Marshall (2004) consideram que deva haver um fator de correção para a Equação de Arrhenius e adotam fórmulas do tipo da Equação 5.54 para calcular os valores da constante de velocidade em função da temperatura, da energia de ativação e do fator pré-exponencial.

$$k = A.T^\beta .e^{\left(\frac{-E}{R.T}\right)} \quad (5.54)$$

Sendo β um fator de correção em função da temperatura e pode ter valores positivos, nulos ou negativos.

Para o conhecimento da quantidade de enxofre introduzida no sistema do forno rotativo pelo combustível e pela matéria-prima, torna-se necessário calcular as quantidades de coque de petróleo e de matéria-prima para produzir 1(uma) tonelada de clínquer.

5.2.5 Modelagem para o Comportamento do Dióxido de Enxofre no Sistema do Forno Rotativo

No sistema do forno rotativo, as fontes de produção de dióxido de enxofre (SO_2) serão consideradas como sendo o combustível primário, o combustível secundário e a pirita (FeS_2) contida na matéria-prima.

Os compostos com capacidade de reação com o SO_2 , que é um óxido ácido, serão os óxidos básicos de sódio (Na_2O) e de potássio (K_2O) e um sal de metal alcalino terroso, o carbonato de cálcio (CaCO_3), todos eles presentes na matéria-prima; a esta relação de compostos deve ser acrescentado o hidróxido de cálcio (CaO), também óxido básico, produto da calcinação do CaCO_3 .

A Tabela 5.5, que complementa a Tabela 5.1, relaciona os componentes do sistema do forno rotativo com as temperaturas e as reações químicas de formação e absorção do SO_2 (PCA, 2001; Zivkovic e Milosavljevic, 1990 e Manovic et al, 2006).

Assim, no pré-aquecedor estarão presentes o carbonato de cálcio, a pirita que vai decompor-se totalmente no pré-aquecedor, gerando SO_2 e SO_3 e mais o SO_2 contido nos gases efluentes do pré-calcinador.

No pré-calcinador estarão presentes o carbonato de cálcio, o óxido de cálcio gerado pela calcinação parcial do carbonato de cálcio e o SO_2 gerado pela queima do combustível secundário mais o SO_2 contido nos gases efluentes do forno rotativo.

Tabela 5.5 – Formação e absorção do SO_x no sistema do forno rotativo.

Parte do sistema	Formação do SO_2	Absorção do SO_2
Moinho de matéria-prima e precipitador	Não há formação	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Pré-aquecedor (100 – 550 °C)	$2\text{FeS}_2 + 6\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + \text{SO}_3$	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$ $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Pré-calcinador (800 – 850 °C)	Combustível secundário $\rightarrow \text{SO}_2$	$\text{SO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_3$ $\text{CaSO}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ $\text{SO}_2 + \text{CaO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
Forno rotativo (1200 – 1500 °C)	Combustível primário $\rightarrow \text{SO}_2$ $\text{CaSO}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$	$\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{SO}_2 + \text{CaO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$

No forno rotativo propriamente dito, estarão presentes os óxidos de sódio, potássio e cálcio, o SO_2 gerado pela queima do combustível primário e mais o oxigênio do excesso de ar de combustão. A reação entre o sulfato de cálcio (CaSO_4) e o monóxido de carbono (CO), embora indesejável, foi apresentada para informar como manter o forno rotativo em condições operacionais para que ela não ocorra.

Assim, pode-se considerar o ambiente reacional do sistema do forno rotativo contando com três óxidos que têm afinidade química com o SO_2 , ficando caracterizada a presença de um sistema com reações simultâneas.

5.2.5.1 Reações Simultâneas no Forno Rotativo

As reações que caracterizam a absorção do SO₂ no forno rotativo ocorrem conforme as Equações 5.55 a 5.57, que representam a reação entre os três óxidos básicos com o óxido ácido.



O cálculo da constante de Equilíbrio das Equações 5.55 a 5.57 encontra-se no Apêndice A e seus valores para a temperatura média do intervalo de 1200 a 1500 °C, são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Valores para aplicação nas Equações 5.55 a 5.57.

Parâmetro	Valor	Aplicação
K ₁	3,83x10 ²²	Equação 5.55
K ₂	1,41x10 ²²	Equação 5.56
K ₃	2,98x10 ⁰³	Equação 5.57

Conforme consta no Apêndice C as Equações 5.55 a 5.57 não apresentam solução simultânea, devido aos altíssimos valores da constante de equilíbrio, indicando que essas reações apresentam alta conversão.

Para se ter uma idéia da alta conversão dessas reações, são apresentados os respectivos gráficos mostrando a variação da constante de equilíbrio em relação ao grau de avanço. Aqui cabe uma explicação, pois, como se sabe da Termodinâmica, a constante de equilíbrio só depende da temperatura, mas foi seguido o raciocínio citado tão somente para mostrar os altíssimos valores da conversão de cada reação de absorção.

Deste modo, foi deduzida a expressão que calcula K(T) em relação aos possíveis valores de x. O detalhamento dos cálculos encontra-se no Apêndice D.

Para a Equação 5.55 a variação da constante de equilíbrio em função do grau de conversão está apresentada na Figura 5.5, notando-se o crescimento altamente exponencial da constante de equilíbrio para valores de x próximos a 1 (um).

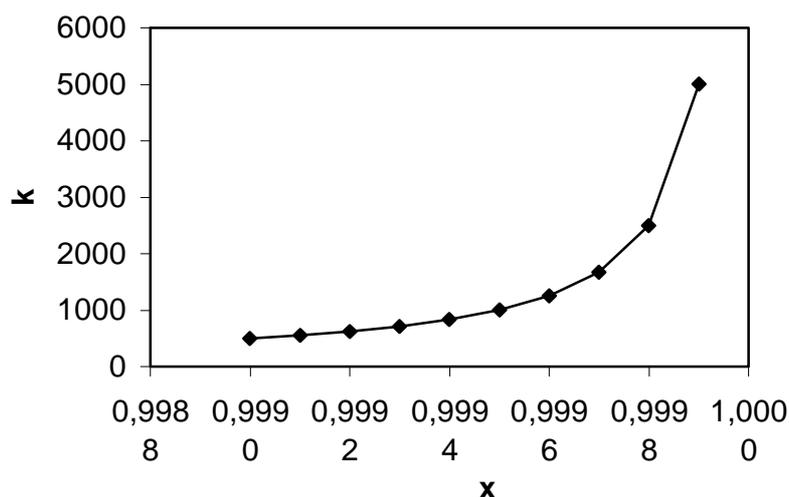
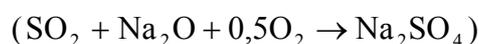


Figura 5.5 - Variação da constante de equilíbrio com o grau de avanço para a Equação 5.55
($\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$).

Assim, fazendo um cruzamento entre os valores calculados de x , $K(T)$ e T para a Equação 5.55 chega-se à Tabela 5.7, na qual se percebe que os valores de x , para as temperaturas do forno entre 1773 K e 1473 K, tendem para 1 (um).

Tabela 5.7 - Correlação entre x , $k(T)$ e T , para a Equação 5.55.



x	k(T)	T(K)	Observação
0,9995	$1,002 \times 10^3$	-	
0,9996	$1,252 \times 10^3$	-	
0,9997	$1,669 \times 10^3$	-	
0,9998	$2,502 \times 10^3$	-	
0,9999	$5,002 \times 10^3$	-	
0,9999	$3,293 \times 10^{16}$	1907	
Valores Tendendo a 1	$9,495 \times 10^{17}$	1757	abrange a faixa de 1773 a 1473 K
	$5,420 \times 10^{19}$	1607	
-	$5,029 \times 10^{22}$	1407	
-	$3,827 \times 10^{25}$	1257	

Para a Equação 5.56, seguindo o mesmo raciocínio, chega-se à Figura 5.6, notando-se a mesma tendência ao crescimento altamente exponencial da constante de equilíbrio para valores de x próximos a 1 (um).

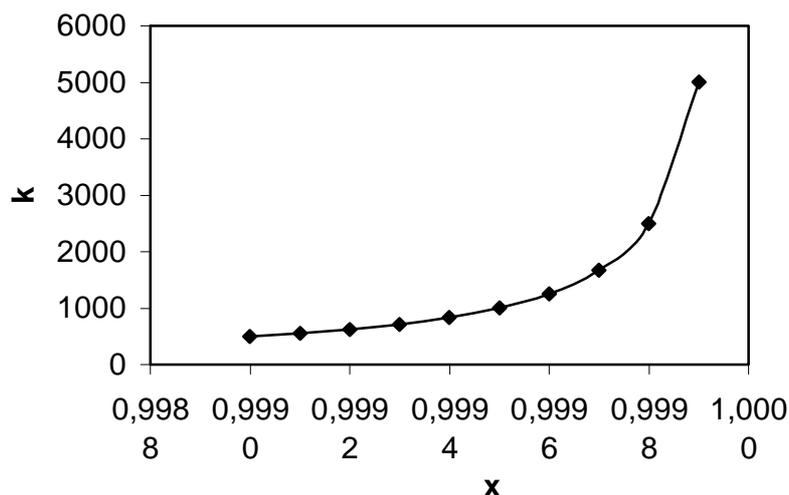
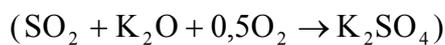


Figura 5.6 - Variação da constante de equilíbrio com o grau de avanço para a Equação 5.56 ($\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$).

Assim, fazendo outra vez um cruzamento entre os valores calculados de x , $K(T)$ e T para a Equação 5.56 chega-se à Tabela 5.8, na qual se percebe que os valores de x , para as temperaturas do forno entre 1773 K e 1473 K, tendem para 1 (um).

Tabela 5.8 - Correlação entre x , $k(T)$ e T , para a Equação 5.56.



x	$k(T)$	$T(K)$	Observação
0,9995	$1,002 \times 10^3$	-	
0,9996	$1,252 \times 10^3$	-	
0,9997	$1,669 \times 10^3$	-	
0,9998	$2,502 \times 10^3$	-	
0,9999	$5,002 \times 10^3$	-	
Valores Tendendo a 1	$3,003 \times 10^{16}$	1719	Abrange a faixa de 1773 a 1473 K
	$3,212 \times 10^{17}$	1619	
-	$1,561 \times 10^{22}$	1269	
-	$9,902 \times 10^{20}$	1069	

Para a Equação 5.57, seguindo mais uma vez o mesmo raciocínio, chega-se à Figura 5.7, notando-se que, devido aos menores valores da constante de equilíbrio, foi possível calcular a variação da conversão em função da temperatura.

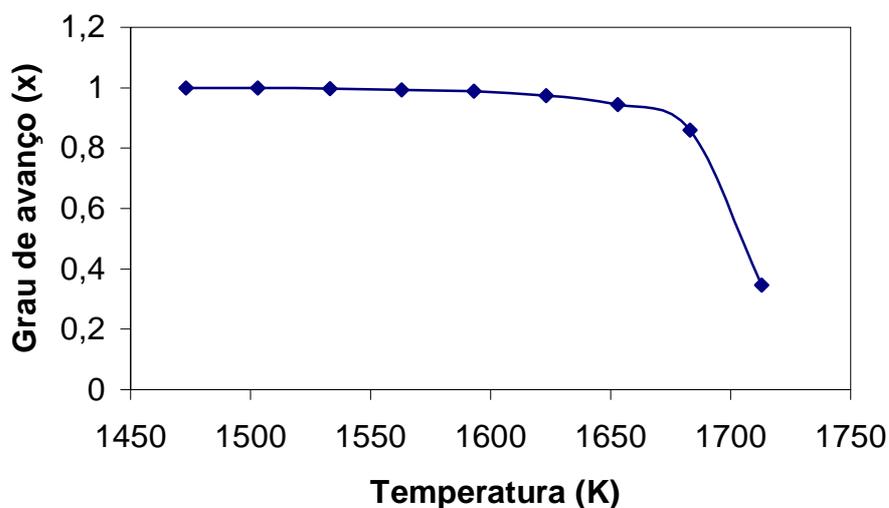
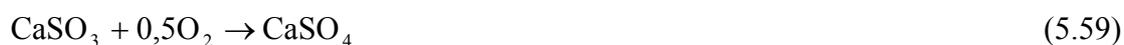


Figura 5.7 - Variação do grau de avanço em função da temperatura para a reação de formação do sulfato de cálcio, conforme a Equação 5.57 ($\text{SO}_2 + \text{CaO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$).

Como se vê na Figura 5.7, com o aumento da temperatura ocorre a diminuição do grau de avanço, indicando que a conversão diminui à medida que o sistema reagente localiza-se mais próximo à região da chama. Os cálculos encontram-se no Apêndice C.

5.2.5.2 Reações Simultâneas no Pré-calcinador

A reação que caracteriza a absorção do SO_2 no pré-calcinador ocorre conforme as Equações 5.58 a 5.60, uma vez que no pré-calcinador estão presentes o óxido de cálcio e o dióxido de enxofre, mudando a faixa de temperatura, que é menor em relação à faixa de temperatura do forno rotativo, conforme a Tabela 5.5. No pré-calcinador, também conforme a Tabela 5.5 foi considerada a reação de oxidação do sulfito de cálcio (CaSO_3) como de absorção, uma vez que consolida a retenção do dióxido de enxofre.



O cálculo da constante de Equilíbrio das Equações 5.58 e 5.59 encontra-se no Apêndice A e seus valores, para a temperatura média do intervalo de 800 a 850 °C, são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores para aplicação nas Equações 5.58 ($\text{SO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_3$) e 5.59 ($\text{CaSO}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$).

Parâmetro	Valor	Aplicação
k (800 °C)	$2,05 \times 10^{22}$	Equação 5.58
k (850 °C)	$1,68 \times 10^{21}$	Equação 5.58
k (800 °C)	126,72	Equação 5.59
k (850 °C)	177,93	Equação 5.59

A Figura 5.8 apresenta a variação da constante de equilíbrio da Equação 5.58, mostrando que a conversão é alta nas temperaturas mais baixas, na região do precalcinador e diminui à medida que o sistema reacional aproxima-se da região da chama, onde existem temperaturas mais altas.

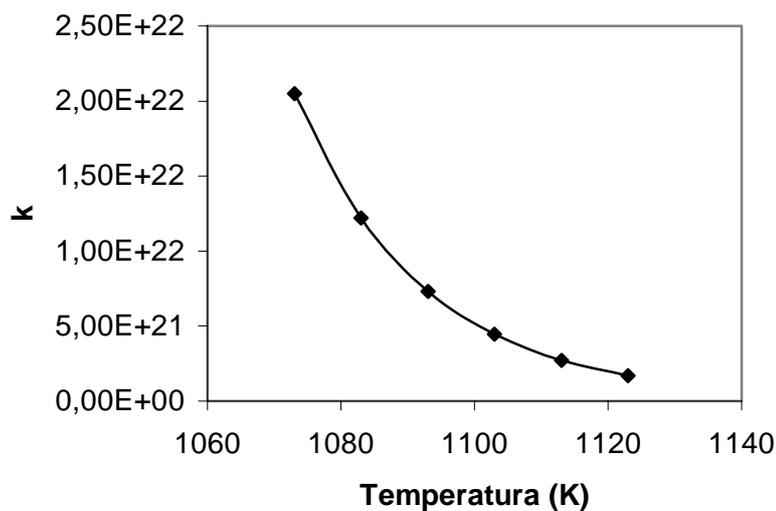


Figura 5.8 – Variação da constante de equilíbrio com a temperatura da reação representada pela Equação 5.58 ($\text{SO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_3$).

A Figura 5.9 apresenta a variação da constante de equilíbrio da Equação 5.59, mostrando que a conversão é alta e aumenta à medida que o sistema reacional aproxima-se da região da chama.

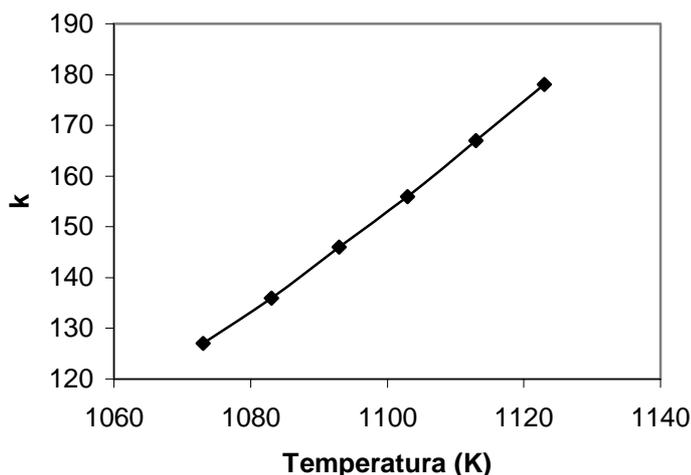
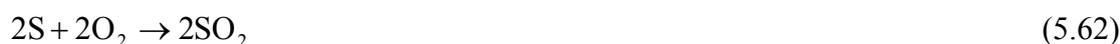


Figura 5.9 – Variação da constante de equilíbrio com a temperatura para a Equação 5.59 ($\text{CaSO}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$).

As considerações sobre a Equação 5.60 já foram feitas no item sobre o forno rotativo.

5.2.5.3 Reações Simultâneas no Pré-aquecedor

No pré-aquecedor, as fontes de SO_2 são os gases efluentes do pré-calcinador e a pirita que se decompõem, conforme o mecanismo de oxidação apresentado nas Equações 5.61 a 5.65, conforme Zivkovic et Milosavljevic (1990). Neste mecanismo, que ocorre em três etapas chegando à temperatura máxima de $550\text{ }^\circ\text{C}$, primeiramente ocorre a decomposição da pirita (FeS_2) em sulfeto ferroso (FeS) e enxofre (S); a seguir, ocorre a oxidação do enxofre a dióxido de enxofre (SO_2) e, finalmente, ocorre a oxidação do sulfeto ferroso produzindo, intermediariamente, sulfato ferroso e liberando mais dióxido de enxofre e trióxido de enxofre (SO_3).





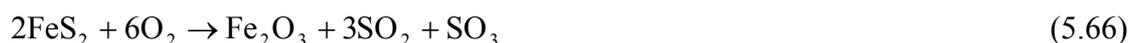
A Equação 5.62 é a combinação das Equações 5.63 e 5.64 e o mecanismo proposto poderá ser representado somente pelas Equações 5.61, 5.62 e 5.65, cujos parâmetros cinéticos, fator pré-exponencial e energia de ativação, são apresentados na Tabela 5.10, com discrepâncias geradas, provavelmente, pela diferença de matéria-prima. Esses parâmetros serão utilizados, com os valores conservativos, para calcular o tempo de residência necessário à complementação da reação de oxidação da pirita.

Tabela 5.10 – Valores calculados para os parâmetros do processo de oxidação da pirita.

Equação	Método			
	Kissinger		Ozawa	
	Ea (kJmol ⁻¹)	A	Ea (kJmol ⁻¹)	A
5.61	160	4,2.10 ⁶	182	9,2.10 ¹³
5.62	406	7,9.10 ²²	490	9,4.10 ³⁴
5.65	95	18,69	114	2,2.10 ⁸

Fonte: Zivkovic et Milosavljevic (1990).

Para calcular a quantidade total de SO₂ e SO₃ gerados no processo de oxidação da pirita, torna-se necessário combinar as Equações 5.61 a 5.65, obtendo-se a Equação 5.66.



O cálculo da energia livre de Gibbs para a Equação 5.66 encontra-se no Apêndice D e a Figura 5.10 apresenta o gráfico da variação da energia de Gibbs em função da temperatura no pré-aquecedor, mostrando que a reação de oxidação é espontânea e ocorre em todo o intervalo de temperatura considerado.

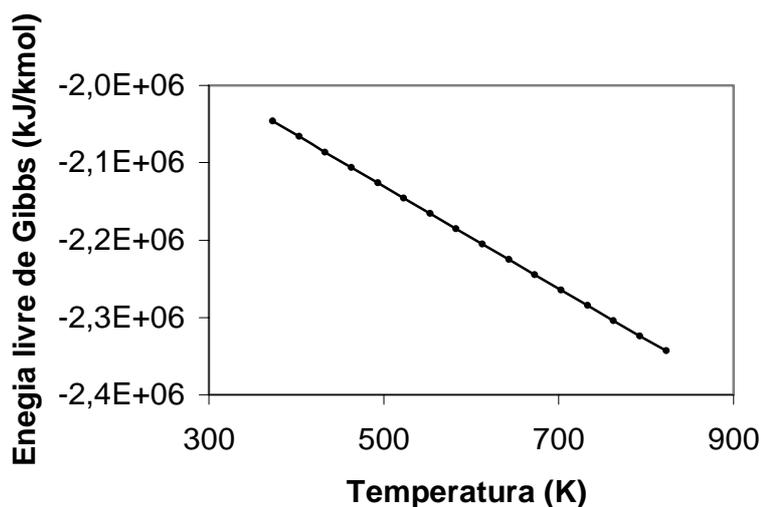


Figura 5.10 – Variação da energia livre de Gibbs para a Equação 5.66
($2\text{FeS}_2 + 6\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + \text{SO}_3$).

São extremamente elevados os valores para a constante de equilíbrio da Equação 5.66, no intervalo de temperatura considerado para o pré-aquecedor; esses valores constam da Tabela 5.11 e o cálculo detalhado encontra-se no Apêndice E.

Tabela 5.11 – Variação da constante de equilíbrio da Equação 5.66 com a temperatura.

Temperatura (K)	Constante de Equilíbrio
373	3,59E+289
433	4,82E+254
493	1,92E+228
553	3,95E+207
613	8,87E+190
673	1,81E+177
733	6,33E+165
763	5,58E+160

Os valores apresentados na Tabela 5.11 mostram que a oxidação da pirita apresenta conversão extremamente alta, diminuindo à medida que o material vai descendo pelos ciclones do sistema de pré-aquecimento, embora esses valores continuem extremamente altos.

Para reagir com o SO_2 e o SO_3 gerados no mecanismo de oxidação da pirita, conforme apresentado nas Equações 5.61 a 5.65, haverá somente o carbonato de cálcio originário da matéria-prima e as reações químicas ocorrem segundo as Equações 5.67 e 5.68.





A Tabela 5.12 apresenta os valores das constantes de equilíbrio das Equações 5.67 e 5.68, para o intervalo de temperatura considerado para o sistema de pré-aquecimento, conforme apresentado na Tabela 5.5, isto é, de 100 °C a 550 °C, correspondendo a 373K e 823K. O cálculo dos valores da energia livre de Gibbs, constantes de equilíbrio e conversão, para as Equações 5.67 e 5.68, encontra-se no Apêndice E.

Tabela 5.12 – Valores das constantes de equilíbrio das Equações 5.67 ($\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$) e 5.68 ($\text{CaCO}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$).

Equação 5.67		Equação 5.68	
T(K)	k	T(K)	k
373	$1,92 \times 10^{44}$	373	$1,3 \times 10^{30}$
823	$2,95 \times 10^{19}$	823	$1,01 \times 10^{13}$

Como se pode observar na Tabela 5.12, os valores das constantes de equilíbrio para as reações químicas entre o CaCO_3 e o SO_2 e o SO_3 são extremamente altos, indicando altos valores de conversão para os reagentes envolvidos. Observa-se também que, à medida que a temperatura aumenta, o valor da constante de equilíbrio diminui.

Conforme consta no Apêndice E, o grau de conversão para as equações 5.67 e 5.68 é calculado pela Equação 5.69.

$$a = \frac{k}{k + 1} \quad (5.69)$$

Aplicando-se na Equação 5.68 os valores apresentados na Tabela 5.12, vê-se que a conversão é praticamente igual a 1 (um) no intervalo considerado, face à magnitude dos valores envolvidos.

5.2.5.4 Reações Simultâneas no Moinho de Matéria-prima e Precipitador

No moinho de matéria-prima e no precipitador, conforme a Tabela 5.5 ocorrem as mesmas reações químicas que ocorrem no pré-aquecedor, mudando tão somente a faixa de

temperatura dos gases efluentes do 1º estágio do pré-aquecedor, a qual varia desde cerca de 300 °C até cerca de 150 °C na saída do precipitador eletrostático. Como apresentado na Tabela 4.6, nessa região a conversão é altamente favorável e fisicamente é favorecida devido à presença de finos de calcário produzidos pela moagem.

5.2.5.5 Decomposição do CaSO₄ no Forno Rotativo

A decomposição do CaSO₄ pode ocorrer no interior do forno rotativo se houver a ocorrência de ambiente redutor. O ambiente redutor ocorre quando o teor de oxigênio livre nos gases de combustão fica em valores tão baixos que prevalece o teor de monóxido de carbono (CO) em relação ao oxigênio livre (PCA, 2001).

Assim é que para níveis de oxigênio no valor de 2,5% o teor de monóxido de carbono fica em 500 ppm; já para 1,4% de oxigênio, o teor de monóxido de carbono sobe para 2.500 ppm.

A decomposição do sulfato de cálcio pelo monóxido de carbono ocorre conforme a Equação 5.70, para valores a partir de 2000 ppm de CO (Manovic et al, 2006).



Como se observa na Equação 5.70, em ambiente redutor a absorção do dióxido de enxofre fica prejudicada, pois em vez de assimilar SO₂ ele é liberado pela decomposição do CaSO₄.

Para minimizar esse efeito decompositor, a combustão desenvolve-se com excesso de ar, de modo a que os gases exaustos contenham em torno de 2,5 % de oxigênio livre, porque a energia livre de Gibbs apresenta valores negativos em temperaturas acima de 1433 K, indicando que a Equação 5.70 tem possibilidade termodinâmica de ocorrer no pré-calcinador e no forno rotativo, conforme os dados apresentados na Tabela 5.13.

A energia livre de Gibbs é calculada conforme a Equação 5.1, com os valores fornecidos pelas Tabelas 5.2 e 5.4, acrescentando-se os dados para o monóxido de carbono. Os cálculos foram efetuados conforme consta do Apêndice F.

A Tabela 5.13 apresenta os valores da energia livre de Gibbs para a Equação 5.70, no intervalo de temperatura de 298 a 1898 K, característico do sistema do forno rotativo.

Tabela 5.13 – Variação da energia livre de Gibbs para a Equação 5.70



T (K)	ΔG (kJ/kmol)
298	147227
698	90711
1098	38926
1298	15148
1433	~ 0
1498	-7094
1698	-27725
1898	-46680

Vê-se, claramente da Tabela 5.13 e da Figura 5.11, que há afinidade química entre o sulfato de cálcio e o monóxido de carbono a partir de 1433 K (valor obtido por interpolação direta no programa computacional utilizado) e que, com a elevação da temperatura, essa tendência intensifica-se, motivo pelo qual a combustão no forno deve ser direcionada no sentido de manter os gases exaustos com características oxidantes, para evitar a redução do sulfato de cálcio, liberando dióxido de enxofre.

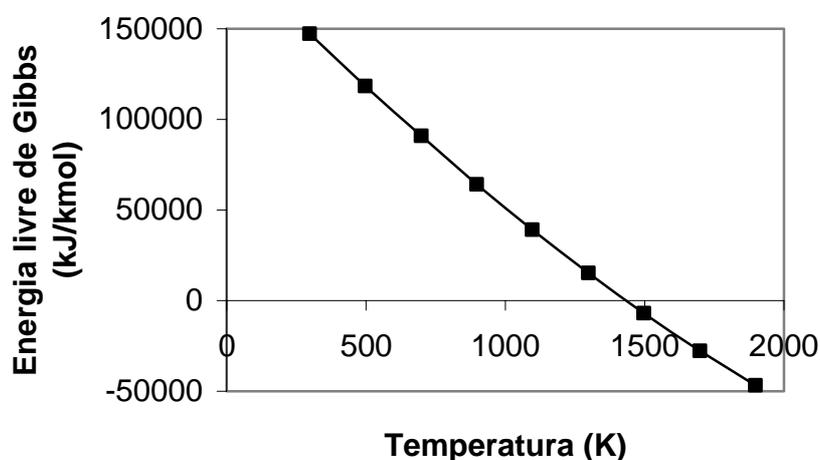


Figura 5.11 – Variação da energia livre de Gibbs com a temperatura para a Equação 5.70 ($\text{CaSO}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$).

A variação da conversão da Equação 5.70, em função da temperatura, pode ser calculada considerando-se a presença inicial de 1 mol tanto de CaSO_4 quanto de CO e os cálculos desenvolvem-se conforme a Tabela 5.14. Deve-se lembrar que a atividade dos sólidos, para o cálculo de constante de equilíbrio, é igual a 1 (Smith et al, 2000) e que,

portanto, as moléculas desses sólidos não são levadas em conta na fase gasosa da Tabela 5.14 e nem participam da Equação 5.70.

Tabela 5.14 – Cálculo da conversão da reação de dissociação do sulfato de cálcio em presença de monóxido de carbono conforme Equação 5.70.

Componente	Moles				Totais na fase gasosa	Fração molar
	Iniciais	Reação	Finais	Finais na fase gasosa		
CaSO ₄	1	x	1 - x	0	1 + x	-
CO	1	x	1 - x	1 - x		(1 - x)/(1 + x)
CaO	0	x	x	0		-
SO ₂	0	x	x	x		x/(1 + x)
CO ₂	0	x	x	x		x/(1 + x)

A constante de equilíbrio da Equação 5.70 será calculada pela Equação 5.71.

$$k = (y_{\text{SO}_2}) \cdot (y_{\text{CO}_2}) \cdot (y_{\text{CO}})^{-1} \cdot (P/P^\circ) \quad (5.71)$$

Substituindo na Equação 5.71 as expressões das frações molares da Tabela 5.14 e rearranjando os termos, chega-se à Equação 5.72.

$$x = \sqrt{\frac{k}{k+1}} \quad (5.72)$$

Para os vários valores de T, escolhidos na faixa de operação adequada ao ambiente térmico do forno rotativo, calculam-se os valores $\Delta G(T)$, conforme consta do Apêndice F e, a seguir, os valores de $k(T)$. Deste modo, obtém-se o gráfico da Figura 5.12, no qual se vê claramente que, à medida que cresce o valor de T(K), os valores de x (conversão) tendem assintoticamente para 1, mostrando a grande possibilidade da decomposição do CaSO₄, caso o ambiente do forno rotativo torne-se redutor, prejudicando completamente a idéia básica, isto é, criar condições para a absorção do SO₂ formado pela queima do combustível primário.

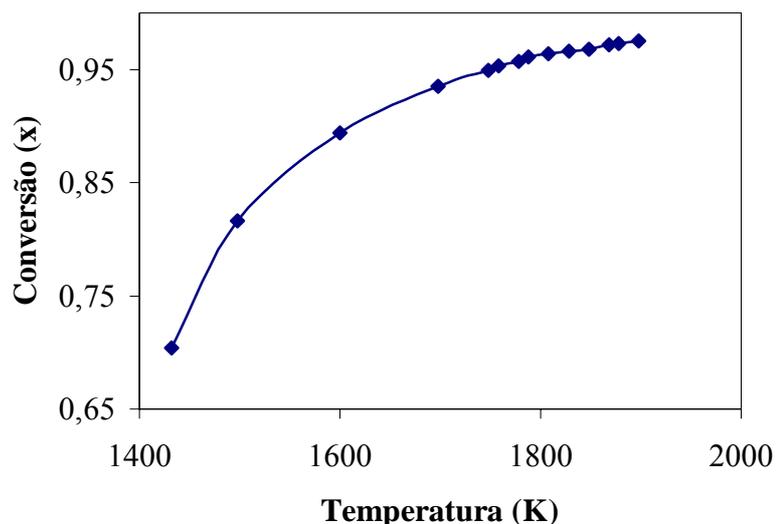


Figura 5.12 – Variação da conversão da Equação 5.71 ($\text{CaSO}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$) com a temperatura no forno rotativo.

5.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Devido aos teores de enxofre, normalmente presentes em grande parte do coque de petróleo disponível no mercado internacional, dentre os parâmetros controlados pela Legislação Ambiental, este trabalho preocupa-se, prioritariamente, com os limites de emissão do SO_2 , pois este poluente é produzido pela queima do coque de petróleo.

Nos EUA, o padrão de emissão para o SO_2 estabelecido pela EPA para fornos de produção de clínquer de cimento depende da localização, condições de dispersão atmosférica e proximidade com núcleos populacionais.

Na União Européia, os padrões estabelecidos variam de país para país, mas são medidos nas condições de 25 °C, 101,3 kPa e 11% de O_2 livre nos gases exaustos em base seca. Sob estas condições, considera-se que, para emissões pouco abaixo de 1.000 mg SO_2/Nm^3 , recomenda-se tratamento dos gases utilizando-se calcário e, para emissões pouco acima de 1.000 mg SO_2/Nm^3 recomenda-se que sejam utilizados sistemas de lavadores a seco ou úmido. Para os fornos de produção de clínquer é recomendado manter a emissão entre 170 a 340 mg SO_2/Nm^3 (PA, 2005).

Como ilustração, cita-se o caso da HOLCIM (2006), que fez um monitoramento da emissão de poluentes pelos fornos rotativos de produção de clínquer da própria empresa,

como parte de um programa de desenvolvimento sustentável. Os resultados desse monitoramento, somente para a emissão de SO₂, encontram-se na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Emissão de SO₂, pelos fornos rotativos da HOLCIM.

Item	Número de fornos monitorados por ano.			Concentração média específica em gramas de SO ₂ /t clínquer		
	2003	2004	2005	2003	2004	2005
Fornos	119	133	135	705	680	565

Fonte: HOLCIM (2006).

Na Tabela 5.15 observa-se que, embora não haja informação sobre a produção de clínquer, a emissão de SO₂ diminuiu em torno de 20%, tomando-se por base o ano de 2003, durante o qual foi monitorado o menor número de fornos rotativos do período de abrangência do programa.

5.3.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL NO BRASIL

No Brasil, cabe ao Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, a responsabilidade de apresentar a legislação relativa ao meio ambiente e os instrumentos usados para tal fim são as resoluções.

Assim, a Resolução CONAMA n° 8, de 06/12/90, estabeleceu que para fontes fixas com potência menor do que 70 MW o limite de emissão é 5.000 g SO₂/Mkcal (carvão ou óleo combustível). Para fontes fixas com potência maior do que 70 MW, o limite de emissão é 2.000 g SO₂/Mkcal (carvão ou óleo combustível).

A Resolução CONAMA n° 382, de 26/12/2006, estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Em seu Artigo 7º, parágrafo 1º, cita que o órgão ambiental licenciador poderá estabelecer valores menos restritivos que os limites máximos de emissão estabelecidos nesta Resolução, considerando as limitações tecnológicas e o impacto nas condições locais, de acordo com o disposto na Resolução CONAMA n° 5 de 15/06/89. No seu Artigo 8º estabelece que permanecem aplicáveis os critérios e limites estabelecidos na Resolução CONAMA n° 8, de 06/12/90 para os processos de geração de calor não abrangidos por esta Resolução.

A Resolução CONAMA nº 382, no ANEXO XI – Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes da indústria do cimento Portland não estabelece limite de emissão para os óxidos de enxofre (SO_x), preconizando no seu item 7 que “em função das características locais da área de influência da fonte poluidora a qualidade do ar, o órgão ambiental licenciador poderá estabelecer limites de emissão mais restritivos, inclusive considerando a alternativa de utilização de combustíveis com menor potencial poluidor”.

No Estado do Paraná, a Resolução nº 041/02 estabelece os limites de emissão de SO₂ para fontes geradoras de potência térmica, conforme a Tabela 5.16 (SEMA-PR, 2002). Para fornos de produção de clínquer, a mesma Resolução estabelece o limite de 400 mg SO₂ /Nm³, com 7 % de O₂ livre nos gases exaustos em base seca.

Tabela 5.16 – Limites de emissão de SO₂, para 7% de O₂ livre nos gases de exaustão em base seca, conforme Resolução 041/02, no Estado do Paraná.

Potência Térmica (MW)	mg SO ₂ /Nm ³
< 10	-
10 – 50	3.000
50 – 100	1.400
> 100	400

No Estado de São Paulo, o padrão de emissão para a indústria cimenteira é de 350 mg SO₂/Nm³ a 7 % de O₂ livre nos gases exaustos, em base seca (Busato, 2004).

Como ilustração deste item, será feita uma comparação entre os dados da Tabela 5.15 com o limite de emissão no Estado de São Paulo. Para tanto será adotado o valor médio calculado de 1171 Nm³/t clínquer (7% O₂ livre, base seca), conforme Apêndice M, que representa o volume total de gases gerados, utilizados para se obter o valor da concentração de SO₂ no ano de 2003 (C(2003)), conforme segue:

$$C(2003) = \frac{705 \text{ gSO}_2}{tCLQ} \times \frac{tCLQ}{1171 \text{ Nm}^3} \times \frac{1000 \text{ mgSO}_2}{\text{gSO}_2} = 602 \frac{\text{mgSO}_2}{\text{Nm}^3}$$

Aplicando o mesmo raciocínio, obtêm-se os valores de C(2004) e C(2005), respectivamente 581 e 483 mg SO₂/Nm³ (7% O₂ livre, base seca) todos com valores acima do valor adotado para o Estado de São Paulo.

Como a legislação européia relaciona o limite de emissão em mgSO₂/Nm³ (11% de O₂ livre), apenas para efeito de comparação, pois não há informação do país em que esses fornos operam, as concentrações originais serão transformadas para concentrações em mgSO₂/Nm³

(11% de O₂ livre), utilizando a relação gases exaustos/t clínquer, calculada nesta tese e a Equação 5.73, proposta pela Resolução CONAMA 382 de 26/12/2006, já citada.

$$C_R = \frac{\%O_{2R}}{\%O_{2M}} \times C_M \quad (5.73)$$

sendo C_R a concentração do SO₂ estabelecida para a norma vigente, %O_{2R} e %O_{2M} a porcentagem de oxigênio estabelecida na norma e a porcentagem de oxigênio na amostra, respectivamente e C_M a concentração de SO₂ na amostra.

Substituindo os respectivos valores na Equação 5.73, acham-se os valores de C_R para 2003, 2004 e 2005, iguais a 946, 913 e 759 mgSO₂/Nm³ (11% de O₂ livre), todos acima da faixa recomendada de 170 a 340 mg SO₂/Nm³ (PA, 2005).

Portanto, vê-se claramente a importância da legislação no desenvolvimento sustentável, quando limita as emissões de poluentes, no caso específico do SO₂. É fundamental encontrar um equilíbrio entre produção de insumos, indispensáveis à manutenção do atual modelo de civilização, e a proteção do meio ambiente, também vital para a manutenção dessa mesma civilização.

Capítulo 6

ESTUDO DE CASO DE ABSORÇÃO DO SO_x, NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

6.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta o estudo de um caso específico, no qual é aplicada uma modelagem para calcular as quantidades de coque de petróleo e de cru, necessárias para produzir uma tonelada de clínquer (que será usada como base de cálculo para as demais etapas da modelagem), utilizando um forno rotativo com pré-calcinador e pré-aquecedor de quatro estágios, adaptado de Silva (2002).

A seguir, são citadas as etapas para aplicação da modelagem adotada:

1) São apresentadas as equações de formação e absorção de SO_x, considerando-se as reações simultâneas que ocorrem no sistema do forno rotativo e calculadas as respectivas energias livres de Gibbs, constantes de equilíbrio e graus de avanço.

2) É analisada a oxidação da pirita no pré-aquecedor e a decomposição do sulfato de cálcio no forno rotativo, se neste ocorrer ambiente redutor.

3) São realizados os cálculos estequiométricos para os combustíveis primário e secundário, objetivando a realização do balanço de massa para o dióxido de enxofre no sistema do forno rotativo.

4) É deduzida uma equação que relaciona o teor de enxofre do coque de petróleo com o teor de trióxido de enxofre no cru, prevendo os respectivos valores para que os gases efluentes do pré-aquecedor contenham dióxido de enxofre dentro do limite de emissão, em respeito à Legislação Ambiental.

5) A dedução dessa equação foi feita tendo como condições de contorno as composições do coque de petróleo e do cru, considerando a proporção percentual entre as quantidades de coque de petróleo como combustível primário e secundário. Integram, também, as condições de contorno os rendimentos da absorção do SO_2 , no forno rotativo e no pré-calcinador, os quais foram tirados da Tabela 6.18; o rendimento da absorção do SO_2 no pré-aquecedor foi obtido do balanço do enxofre de uma planta existente, descrita por Holsiepe et al (1998).

6) Os resultados obtidos foram comparados com valores medidos para a absorção e emissão de uma fábrica de Cimento Portland operando na Indonésia (PT Semen Andalas, 2006).

6.2 BALANÇO DE MASSA DO DIÓXIDO DE ENXOFRE PRODUZIDO PELO COMBUSTÍVEL NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO

O balanço de massa do enxofre no combustível baseia-se na necessidade energética para a produção de certa quantidade de clínquer. Segundo Cembureau (1999) o consumo específico de calor (CEC) é da ordem de 3100 kJ/kg clínquer, para forno rotativo com pré-aquecedores com quatro estágios de ciclones e um pré-calcinador. A fim de verificar o balanço de massa e avaliar as emissões de SO_x , será considerado neste trabalho que a necessidade energética será atendida pela queima de um coque de petróleo de alto teor de enxofre, cuja composição é apresentada na Tabela 6.1, na qual consta que o PCI deste coque de petróleo é 35.162 kJ/kg.

Tabela 6.1 – Composição e PCI característicos do coque de petróleo de alto teor de enxofre.

Componente	% em massa
C	87,90
H	3,51
S	7,47
Cinzas	0,33
N	1,61
PCI [kJ/kg]	35162

Fonte: Salvador et al (2002).

Então, o consumo de coque de petróleo (CP) por quilograma de clínquer (CLQ) será calculado pela Equação 6.1.

$$m_{(CP)} = \frac{CEC}{PCI} \quad (6.1)$$

Substituindo na Equação 6.1 os respectivos valores chega-se à expressão:

$$m_{(CP)} = \frac{3100\text{kJ/kg}_{(CLQ)}}{35162\text{kJ/kg}_{(CP)}}$$

Efetuando a operação e passando $\text{kg}_{(CLQ)}$ para $t_{(CLQ)}$, obtém-se a relação abaixo, que calcula a massa de coque de petróleo necessária à produção de 1 t de clínquer.

$$m_{(CP)} = \frac{88,16\text{kg}_{(CP)}}{t_{(CLQ)}}$$

A Tabela 6.1 mostra que o coque de petróleo tem 7,47% em massa de enxofre (S). Calcula-se a quantidade de enxofre presente no coque necessário à produção de 1 t de clínquer, conforme visto na Equação 6.2.

$$m_{(S)} = \frac{m_{(CP)} \times 0,0747}{t_{(CLQ)}} \quad (6.2)$$

Então, a massa de enxofre por tonelada de clínquer produzido será dada pela expressão a seguir.

$$m_{(S)} = \frac{6,6\text{kg}_{(S)}}{t_{(CLQ)}}$$

Como o enxofre é constituinte do coque de petróleo, na combustão deste, serão queimados 6,6 kg de enxofre para 1 t de clínquer produzido.

A combustão do enxofre ocorre conforme a Equação 6.3.



O balanço estequiométrico da Equação 6.3 mostra que, para 32 kg_(S) que reagem, formar-se-ão 64 kg_(SO₂). Assim, relaciona-se a quantidade de SO₂ gerado por tonelada de clínquer produzido, conforme segue.

$$m_{(SO_2)} = \frac{6,6\text{kg}_{(S)}}{t_{(CLQ)}} \times \frac{64\text{kg}_{(SO_2)}}{32\text{kg}_{(S)}}$$

$$m_{(SO_2)} = \frac{13,2\text{kg}_{(SO_2)}}{t_{(CLQ)}}$$

Segundo Taylor (1997) pode-se considerar que 40% das necessidades energéticas do forno são supridas pelo combustível primário e os 60% restantes pelo combustível secundário; assim, calculam-se, respectivamente, a quantidade de SO₂ gerado pelo combustível primário -m(SO₂)_{CPr} e pelo combustível secundário m(SO₂)_{CSec}. Os cálculos das quantidades em kmol desenvolvidos acima, tanto para o combustível primário quanto para o combustível secundário, encontram-se no Apêndice G.

$$m_{(SO_2)_{CPr}} = \frac{5,3\text{kg}_{(SO_2)}}{t_{(CLQ)}} \quad m_{(SO_2)_{CSec}} = \frac{7,9\text{kg}_{(SO_2)}}{t_{(CLQ)}}$$

6.3 BALANÇO DE MASSA PARA AS CORRENTES DE SÓLIDOS NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO

Para consolidar o raciocínio sobre o equacionamento do balanço de massa para as correntes formadas pelos sólidos no sistema do forno rotativo, é apresentada a composição da matéria-prima na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Composição média da matéria-prima para a produção de clínquer.

Componente	% em massa
CaCO ₃	78,11
SiO ₂	14,67
Al ₂ O ₃	2,53
Fe ₂ O ₃	2,72
MgCO ₃	1,01
SO ₃	0,49
K ₂ O	0,16
Na ₂ O	0,09
H ₂ O	0,23

Fonte: Adaptado de PCA (2001).

Para fim de balanço de massa de sólidos no sistema do forno rotativo, aplica-se o Princípio da Conservação da Massa no sistema modelado conforme a Figura 6.1, considerando-se as correntes em toneladas por tonelada de clínquer produzido (t/t CLQ).

Foram consideradas nulas as perdas por arraste de particulados, uma vez que o material retido no precipitador eletrostático retorna à corrente de alimentação do sistema.

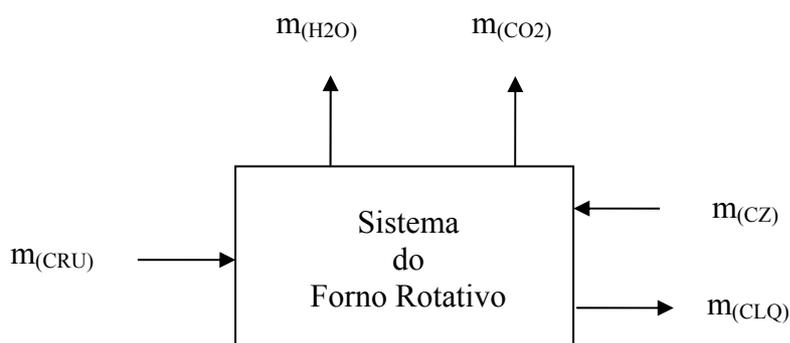


Figura 6.1 – Modelagem para o balanço de massa dos sólidos no sistema do forno rotativo.

Foi desconsiderada a perda da pirita (FeS₂) que se oxidou a SO₂, porque parte desse óxido foi absorvida pelo CaCO₃ nos estágios do pré-aquecedor, transformando-se em CaSO₄ que foi incorporado ao clínquer; também foi considerado que as cinzas do coque de petróleo integram-se, totalmente, ao clínquer. A Tabela 6.3 apresenta a identificação das correntes existentes na Figura 6.1.

Tabela 6.3 – Identificação das correntes da Figura 6.1.

Símbolo	Identificação
$m_{(CRU)}$	Matéria-prima alimentando o sistema
$m_{(H_2O)}$	Massa de água, contida na matéria-prima, evaporada e que sai do sistema.
$m_{(CO_2)}$	Massa de gás carbônico, gerado pela decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio existentes na matéria-prima, eliminado do sistema.
$m_{(CZ)}$	Massa de cinzas produzida pelo combustível e que se incorporam ao clínquer.
$m_{(CLQ)}$	Massa de clínquer produzido pelo sistema

A Equação 6.4 apresenta, matematicamente, o Princípio da Conservação da Massa, sem reação química, para um volume de controle definido.

$$\Sigma m_S - \Sigma m_E + \frac{dM}{dt} = 0 \quad (6.4)$$

na qual Σm_S e Σm_E representam, respectivamente, todas as vazões mássicas de saída e entrada no volume de controle e dM/dt representa a variação de massa do volume de controle em relação ao tempo.

Considerando que o sistema do forno rotativo opera em regime permanente, a variação da massa do volume de controle, em relação ao tempo, é zero; assim, a Equação 6.4, após rearranjo, dá origem à Equação 6.5.

$$\Sigma m_S = \Sigma m_E \quad (6.5)$$

Aplicando-se a Equação 6.5 ao sistema do forno rotativo, conforme mostrado na Figura 6.1, chega-se à Equação 6.6.

$$m_{(CRU)} - m_{(H_2O)} - m_{(CO_2)} + m_{(CZ)} = m_{(CLQ)} \quad (6.6)$$

Para a quantificação dos termos da Equação 6.6, deve-se considerar a composição da matéria-prima em termos de água e de carbonatos (normalmente de cálcio e de magnésio), o teor de cinzas do combustível e o consumo específico de combustível (CEC) por tonelada de clínquer produzido, recordando que o combustível considerado neste trabalho, é o coque de petróleo.

As composições do coque e da matéria-prima estão apresentadas nas Tabelas 6.1 e 6.2, respectivamente e o CEC baseia-se no raciocínio empregado para a obtenção da Equação 6.1.

A Tabela 6.4, na qual as porcentagens encontram-se em massa, apresenta a simbologia dos parâmetros usados para relacionar os termos da Equação 6.6, com os valores percentuais das Tabelas 6.1 e 6.2.

Tabela 6.4 – Identificação dos parâmetros para aplicar nos termos da Equação 6.6.

Parâmetro	Identificação
$p_{(H_2O)}$	Porcentagem de água na matéria-prima
$p_{(CaCO_3)}$	Porcentagem de carbonato de cálcio na matéria-prima
$p_{(MgCO_3)}$	Porcentagem de carbonato de magnésio na matéria-prima
$p_{(CZ)}$	Porcentagem de cinzas no coque de petróleo
$p_{(CP/CLQ)}$	Relação porcentual entre o coque de petróleo e o clínquer produzido
$m_{(CRU)}$	Massa de matéria-prima para produção do clínquer
$m_{(H_2O)}$	Massa de água contida na matéria-prima
$m_{(CO_2)}$	Massa de CO_2 liberada na decomposição do $CaCO_3$ e $MgCO_3$
$m_{(CZ)}$	Massa de cinzas produzidas pela queima do coque de petróleo
$m_{(CLQ)}$	Massa de clínquer produzido

Deste modo, os termos da Equação 6.6 podem ser calculados conforme segue:

a) a massa de água é calculada a partir de uma porcentagem da massa da matéria-prima, podendo ser expressa pela Equação 6.7.

$$m_{(H_2O)} = p_{(H_2O)} \cdot m_{(CRU)} \quad (6.7)$$

b) a massa de dióxido de carbono é calculada pela estequiometria das Equações 6.8 e 6.9.



A relação estequiométrica, em função da massa de matéria-prima (CRU), entre os componentes da reação química indicada pela Equação 6.8, é apresentada na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Relação estequiométrica, em massa, para a Equação 6.8.

Reagente	Produtos	
$CaCO_3$	CaO	CO_2
100 kg	56 kg	44 kg
$p_{(CaCO_3)} \cdot m_{(CRU)}$ kg	$0,56 \cdot p_{(CaCO_3)} \cdot m_{(CRU)}$ kg	$0,44 \cdot p_{(CaCO_3)} \cdot m_{(CRU)}$ kg



Pelo mesmo raciocínio, a relação estequiométrica, em função da massa de matéria-prima (CRU), entre os componentes da reação química indicada pela Equação 6.9, é apresentada na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Relação estequiométrica, em massa, para a Equação 6.9.

Reagente	Produtos	
MgCO ₃	MgO	CO ₂
84 kg	40 kg	44 kg
$p_{(\text{MgCO}_3)} \cdot m_{(\text{CRU})}$ kg	$0,476 \cdot p_{(\text{MgCO}_3)} \cdot m_{(\text{CRU})}$ kg	$0,524 \cdot p_{(\text{MgCO}_3)} \cdot m_{(\text{CRU})}$ kg

c) a massa de cinzas é certa porcentagem da massa de coque de petróleo a qual, por sua vez, é função da quantidade de clínquer produzida; deste modo, a massa de cinzas pode ser calculada pela Equação 6.10.

$$m_{(\text{CZ})} = p_{(\text{CZ})} \cdot p_{(\text{CP/CLQ})} \cdot m_{(\text{CLQ})} \quad (6.10)$$

Os termos da Equação 6.6, agora calculados, podem ser agrupados e apresentados na Tabela 6.7, para facilitar a visualização.

Tabela 6.7 – Valores algébricos dos termos da Equação 6.6.

Termo	Termo em função da matéria-prima
$m_{(\text{H}_2\text{O})}$	$p_{(\text{H}_2\text{O})} \cdot m_{(\text{CRU})}$
$m_{1(\text{CO}_2)}$	$0,44 \cdot p_{(\text{CaCO}_3)} \cdot m_{(\text{CRU})}$ para o CaCO ₃
$m_{2(\text{CO}_2)}$	$0,523 \cdot p_{(\text{MgCO}_3)} \cdot m_{(\text{CRU})}$ para o MgCO ₃
$m_{(\text{CO}_2)}$	$m_{1(\text{CO}_2)} + m_{2(\text{CO}_2)}$
$m_{(\text{CZ})}$	$P_{(\text{CZ})} \cdot p_{(\text{CP/CLQ})} \cdot m_{(\text{CLQ})}$

Aplicando na Equação 6.6 os valores apresentados na Tabela 6.7 e rearranjando os termos em função da massa da matéria-prima ($m_{(\text{MP})}$) e da massa de clínquer ($m_{(\text{CLQ})}$), obtém-se a Equação 6.11, que permite calcular a massa de matéria-prima necessária para a obtenção da massa desejada de clínquer a ser produzida.

$$\begin{aligned}
 (1 - p_{(H_2O)} - 0,44 \cdot p_{(CaCO_3)} - 0,523 \cdot p_{(MgCO_3)}) \cdot m_{(CRU)} \\
 = (1 - p_{(CZCP)} \cdot p_{(CP/CLQ)}) \cdot m_{(CLQ)}
 \end{aligned}
 \tag{6.11}$$

Se a base de cálculo for de 1 tonelada de clínquer, a Equação 6.11 dará origem à Equação 6.12, que permite calcular a quantidade necessária de matéria-prima para atender às necessidades do processo de produção de clínquer.

$$m_{(CRU)} = \frac{1 - p_{(CZCP)} \cdot p_{(CP/CLQ)}}{1 - p_{(H_2O)} - 0,44 \cdot p_{(CaCO_3)} - 0,523 \cdot p_{(MgCO_3)}}
 \tag{6.12}$$

Com os dados das Tabelas 6.1 e 6.2 e da Equação 6.12, conforme consta no Apêndice B, calcula-se a quantidade de matéria-prima necessária à produção de 1 (uma) tonelada de clínquer, obtendo-se:

$$m_{(CRU)} = 1,541 \text{ t}_{(CRU)}/\text{t}_{(CLQ)}.$$

Determinada a quantidade de matérias-primas pode-se calcular quanto de SO₂ será gerado pela oxidação da pirita contida nas matérias-primas.

6.4 GERAÇÃO E ABSORÇÃO DO SO_x NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO

Os cálculos estequiométricos da queima do combustível primário e do combustível secundário apresentarão a quantidade de SO₂ gerado no forno rotativo e no pré-calcinador. A equação de oxidação da pirita fornecerá a quantidade de SO₂ e SO₃ liberados no pré-aquecedor. O cálculo do SO₂ absorvido será realizado do forno rotativo para o pré-calcinador e, deste, para o pré-aquecedor.

A Tabela 6.8 apresenta o resultado da queima de 35,24 kg(CP)/t(CLQ) como combustível primário e considerando O₂ livre nos gases exaustos no valor de 2,4% em base seca, conforme prática operacional do forno rotativo.

Os cálculos para a construção das Tabelas 6.8 e 6.9 encontram-se no Apêndice G.

Tabela 6.8 – Reagentes e produtos do combustível primário.

Reagentes		Produtos (kmol/t _(CLQ))				
-	kmol/t _(CLQ)	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	N ₂	O ₂ livre
C	2,582795	2,582795	-	-	-	-
H ₂	0,618813	-	0,618813	-	-	-
S	0,082310	-	-	0,000155	-	-
N ₂	0,020274	-	-	-	12,616181	-
O ₂ livre	-	-	-	-	-	0,373767

A Tabela 6.9 apresenta o resultado da queima de 52,89 kg(CP)/t(CLQ) como combustível secundário considerando O₂ livre nos gases exaustos no valor de 1,7% em base seca, conforme a prática usual na operação do forno.

Tabela 6.9 – Reagentes e produtos do combustível secundário.

Reagentes		Produtos (kmol/t _(CLQ))				
-	kmol/t _(CLQ)	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	N ₂	O ₂ livre
C	3,874925	6,457720	-	-	-	-
H ₂	0,928395	-	1,547208	-	-	-
S	0,123488	-	-	0,014423	-	-
N ₂	0,030417	-	-	-	30,429212	-
O ₂ livre	-	-	-	-	-	0,638180

A quantidade de SO₂ e SO₃ gerados pela matéria-prima será calculada utilizando-se os dados da Tabela 6.2.

Para tanto, deve-se aplicar os valores percentuais dos compostos da Tabela 6.2 envolvidos na geração e absorção do SO_x, no valor calculado da quantidade de matéria-prima, ou seja, 1,541 t_(CRU)/t_(CLQ). Os valores obtidos encontram-se na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 – Valores gerados por 1,541 t_(CRU)/t_(CLQ), com a composição da Tabela 6.2.

Componente	Quantidade		Observação
	kg/t CLQ	kmol/t CLQ	
SO ₃	7,55	0,12	Considerado proveniente da pirita
CaCO ₃	1,204	12,04	CaO: 12,04 kmol/t _(CLQ) (decomposição do CaCO ₃)
K ₂ O	2,47	0,03	
Na ₂ O	1,39	0,02	

Como a quantidade de SO₃ é considerada proveniente da pirita contida na matéria-prima, torna-se necessário calcular quanto de pirita originou esse SO₃.

Observando-se os coeficientes estequiométricos da Equação 5.66 ($2\text{FeS}_2 + 6\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + \text{SO}_3$), constata-se que a relação entre o SO₂ e o SO₃ é de 3 para 1 em kmol, considerando-se a oxidação de 2 kmol de FeS₂. A Equação 6.13 mostra que a

relação entre SO_2 e SO_3 é de 1 para 1. Como o teor de SO_3 na matéria-prima é a soma do SO_3 com o SO_2 pode-se escrever as Equações 6.14 a 6.15, para calcular a quantidade em kmol de FeS_2 para aplicação no balanço de massa do enxofre no sistema do pré-aquecedor.



$$\frac{x}{y} = \frac{3}{1} \quad (6.14)$$

$$x + y = 0,12 \quad (6.15)$$

Assim, é obtido um sistema no qual x representa o número de kmol de SO_2 e y representa o número de kmol de SO_3 . Os valores de x e y são:

$$x = 0,09 \cdot \frac{\text{kmolSO}_2}{t_{(\text{CLQ})}}$$

$$y = 0,03 \cdot \frac{\text{kmolSO}_3}{t_{(\text{CLQ})}}$$

Aplicando os valores acima na Equação 5.66, conforme o cálculo apresentado na Tabela 6.11, chega-se à quantidade de pirita da matéria-prima conforme, Apêndice D:

Tabela 6.11 – Cálculos estequiométricos usando 0,03 kmol SO_3 /t CLQ como base de cálculo.

$2\text{FeS}_2 + 6\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + \text{SO}_3$					
kmol estequiométrico	2	6	1	3	1
Multiplicado por 0,058	2x0,03	6x0,03	1x0,03	3x0,03	1x0,03
kmol totais	0,06	0,18	0,03	0,09	0,03

Assim, a quantidade de pirita na matéria-prima considerada é:

$$\text{Pirita} = 0,06 \cdot \frac{\text{kmolFeS}_2}{t_{(\text{CLQ})}}$$

Em massa, esse valor será de:

$$\text{Pirita} = 7,2 \cdot \frac{\text{kg FeS}_2}{t_{(\text{CLQ})}}$$

Da Tabela 6.2 observa-se que no sistema do forno rotativo a presença de CaCO_3 é mais significativa do ponto de vista quantitativo do que a presença dos demais compostos, passíveis de reagirem com o dióxido de enxofre. Além disso, segundo Manovic et al (2006), considerar a presença do Na_2O e K_2O implicaria na utilização de um modelo complexo e extensiva investigação experimental. Deste modo, só serão consideradas, para fim de absorção de SO_x as equações que envolvem os compostos de cálcio.

Para o cálculo do tempo necessário para que determinada reação ocorra, é necessário aplicar a Equação 5.52 ($t = \exp\left\{\ln\left[-\frac{1}{A}\left(\ln\frac{C_A}{C_{A0}}\right)\right] + \frac{E_a}{R.T}\right\}$) ao sistema reacional. Esta equação calcula o tempo necessário para a ocorrência de uma determinada reação química, considerando-se certo grau de avanço, isto é, partindo-se da concentração inicial até uma concentração final, desejada (concentração final (C_A) igual a 0,01% da concentração inicial (C_{A0})), segundo Silva (1999).

A Tabela 6.12 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos (A e E_A) para as equações de decomposição do carbonato de cálcio, absorção do dióxido de enxofre pelo óxido de cálcio e a oxidação da pirita.

Tabela 6.12 – Reações químicas com seus respectivos parâmetros cinéticos.

Reação	A (1 / s)	E_A (kJ / kmol)
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	10^8 ⁽¹⁾	175728 ⁽¹⁾
$\text{CaO} + \text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$	$0,822$ ⁽²⁾	4446 ⁽²⁾
$2\text{FeS}_2 + 6\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + \text{SO}_3$	$18,69$ ⁽³⁾	95 ⁽³⁾

Fonte: ⁽¹⁾ Mastorakos et al (1999); ⁽²⁾ Ávila (2005) e ⁽³⁾ Zivikovic et Milosavljevic (1990).

O tempo necessário para a decomposição térmica do CaCO_3 , para a faixa de temperatura reinante no pré-calcinador, encontra-se na Tabela 6.13, cujo cálculo detalhado encontra-se no Apêndice H.

Tabela 6.13 – Tempo de residência em função da temperatura para a reação de calcinação do CaCO_3 .

T(K)	t(s)	t(min)
1123	14	0,229
1173	6	0,103
1203	3,9	0,049
1223	3	0,049
1273	1	0,025
1323	0,8	0,013
1423	0,3	$4,334 \times 10^{-3}$

A Figura 6.2 representa o gráfico do tempo necessário à decomposição térmica do carbonato de cálcio, com os dados da Tabela 6.13.

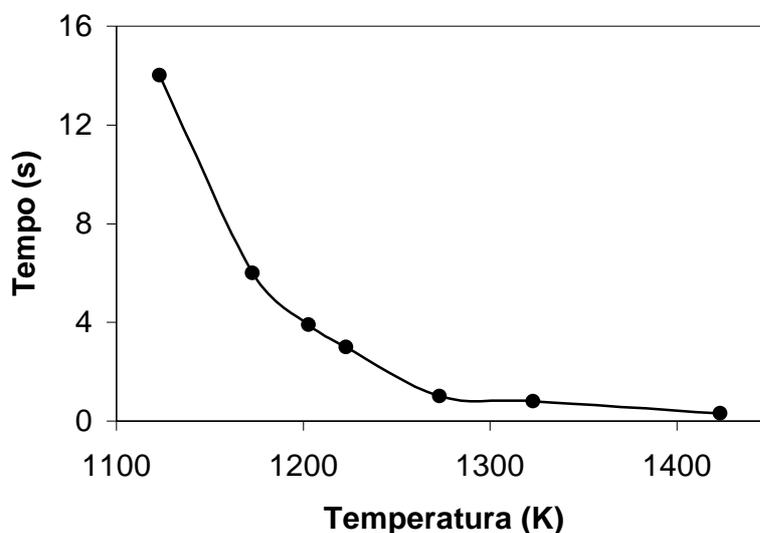


Figura 6.2 – Decomposição do carbonato de cálcio em função do tempo.

Segundo Svcena (apud Gomes, 2003) o tempo de permanência do material sólido no pré-calcinador e no pré-aquecedor é da ordem de 1 (um) minuto e segundo Manias (2005) o tempo de permanência do material sólido no pré-aquecedor é da ordem de 30 segundos, conclui-se que o tempo de permanência do material sólido no pré-calcinador é da ordem de 30 segundos.

Comparando-se esses dados com os valores da Tabela 6.13, chega-se à conclusão que há tempo suficiente para a quase totalidade da decomposição do CaCO_3 . De fato, conforme Taylor (1997) a decomposição do CaCO_3 é da ordem de 90 a 95%, o que garante o controle de temperatura no pré-calcinador.

Assim, fica evidenciada a formação de CaO para participar das reações de absorção do dióxido de enxofre.

Para o cálculo do grau de avanço da Equação 5.57 ($\text{SO}_2 + \text{CaO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$), serão considerados os dados apresentados na Tabela 6.14.

Tabela 6.14 – Moles reagentes dos componentes da Equação 5.57.

Moles	CaO	SO_2	$0,5 \text{O}_2$	CaSO_4
Iniciais	-	c	d	-
Reagentes	-	x	$0,5x$	-
Finais	-	$c-x$	$d-0,5x$	-
Totais	$c+d-1,5x$			
Fração molar (y)	-	$(c-x)/(c+d-1,5x)$	$(d-0,5x)/(c+d-1,5x)$	-

A constante de equilíbrio da Equação 5.57 será calculada pela Equação 5.14 ($K = \prod (y_i)^{v_i} \cdot (\frac{P}{P^0})^v$), que produzirá a Equação 6.16.

$$K_P = \frac{1}{P_{SO_2} \cdot (P_{O_2})^{0,5}} \quad (6.16)$$

As pressões parciais são calculadas pelas Equações 6.17 a e b.

$$P_{SO_2} = y_{SO_2} \cdot P \quad (6.17a)$$

$$P_{O_2} = y_{O_2} \cdot P \quad (6.17b)$$

Assim, com os dados da Tabela 6.14 e as Equações 6.16 e 6.17a e 6.17b, chega-se à Equação 6.18.

$$K_P = \frac{(c + d - 1,5x)^{1,5}}{(c - x) \cdot (d - 0,5x)^{0,5}} \cdot (P)^{-1,5} \quad (6.18)$$

Os valores de K_P da Equação 6.18 foram obtidos da Figura 5.2 e o resultado dos valores do grau de avanço encontra-se nas Tabelas 6.15 e 6.16, respectivamente para o combustível primário e para o combustível secundário, indicando as quantidades dos reagentes envolvidos e de quanto de SO_2 passa do forno rotativo para o pré-calcinador e, deste, para o pré-aquecedor. Os cálculos estão detalhados no Apêndice I.

Tabela 6.15 – Absorção de SO_2 no forno rotativo (combustível primário).

Reagentes e produtos	Valores	Observação
K_P	2,20E+04	Para $T = 1448$ K, como média entre a temperatura de saída do pré-calcinador e a temperatura da zona de queima do forno
c	0,082310	kmol $SO_2/t_{(CLQ)}$
d	0,373767	kmol $O_2/t_{(CLQ)}$
x	0,082294	kmol SO_2 absorvido no forno
SO_2 que passa para o pré-calcinador	0,000016	kmol $SO_2/t_{(CLQ)}$
Absorção do SO_2 (%)	99,98	

Tabela 6.16 – Absorção de SO₂ no pré-calcinador (combustível secundário).

Reagentes e produtos	Valores	Observação
K _p	1,07E+13	Para T = 1123 K, como média entre a temperatura de saída dos pré-aquecedores e a temperatura de saída do pré-calcinador
c	0,123504	kmol SO ₂ /t _(CLQ)
d	0,638227	kmol O ₂ /t _(CLQ)
x	0,123504	kmol SO ₂ absorvido no forno
SO ₂ que sai do pré-calcinador para os pré-aquecedores	0,000000	kmol SO ₂ /t _(CLQ)
Absorção do SO ₂ (%)	100	

O cálculo do tempo necessário para que haja a absorção de SO₂, conforme apresentado nas Tabelas 6.15 e 6.16 foi realizado pela Equação 5.52

$$(t = \exp\{\ln[-\frac{1}{A}(\ln \frac{C_A}{C_{Ao}})] + \frac{E_a}{R.T}\})$$

com os dados das Tabelas 6.8 e 6.9, obtendo-se os valores apresentados na Tabela 6.17.

Tabela 6.17 – Tempo necessário à realização da absorção do SO₂ no sistema do forno rotativo.

Local do Sistema do Forno Rotativo	T (K)	Concentração Inicial (kmol/volume)	Concentração Final (kmol/volume)	Tempo (s)
Forno	1448	0,082310	0,000081	8,9
Pré-calcinador	1123	0,123569	0,000000	14,7

No forno, segundo Rebers e Landreth (1997) o tempo de permanência dos gases é de 4 a 12 s; será adotado o valor médio de 8 s. No pré-calcinador, o tempo de permanência dos gases está em torno de 3,09 s, conforme Gomes (2004). De acordo com Lee e Lin (2000), o tempo de residência dos gases nos pré-aquecedores de quatro estágios está em torno de 5,5 s. Com esses valores, serão recalculadas as quantidades absorvidas de SO₂, considerando a absorção proporcional ao tempo de permanência dos gases em cada seção do sistema do forno rotativo.

A Tabela 6.17 apresenta as concentrações finais de SO₂/t_(CLQ) que seriam atingidas ao fim de 8,9 e 14,7 s. Mas como os valores citados para o tempo de permanência dos gases no forno e no pré-calcinador são diferentes, a aplicação da Equação 5.52

$$(t = \exp\{\ln[-\frac{1}{A}(\ln \frac{C_A}{C_{Ao}})] + \frac{E_a}{R.T}\}),$$

com os tempos adotados, gera os valores apresentados na Tabela 6.18.

Tabela 6.18 – Tempo necessário à absorção do SO₂ no sistema do forno rotativo.

Local do Sistema do Forno Rotativo	T (K)	Concentração Inicial (kmol/volume)	Tempo (s)	Concentração Final (kmol/volume)
Forno	1448	0,082310	8,0	0,000155
Pré-calcinador	1123	0,123643	3,09	0,014423

O cálculo da quantidade de SO₂ e SO₃ gerados pela oxidação de 0,116 kmol FeS₂/t_(CLQ) é feito utilizando a Equação 5.66 ($2\text{FeS}_2 + 6\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + \text{SO}_3$) para calcular quanto de pirita oxida-se em 0,5015 s, que é o tempo de residência para a temperatura média do pré-aquecedor (598 K). O valor encontrado é de praticamente 100% da pirita decomposta, conforme detalhado no Apêndice E. Como segundo Manias (2005) o tempo de residência dos sólidos no pré-aquecedor é da ordem de 30 s, conclui-se que toda a pirita é oxidada no pré-aquecedor.

Conforme consta na Tabela 6.11, serão geradas e liberadas no pré-aquecedor 0,174 kmolSO₂/t_(CLQ) e 0,058 kmolSO₃/t_(CLQ). As reações de absorção no pré-aquecedor apresentam alta conversão, conforme citado no item **5.2.5.3 Reações Simultâneas no Pré-aquecedor**, indicando com clareza que haverá absorção dos óxidos de enxofre.

Para calcular o tempo necessário à realização dessa absorção, como os valores dos parâmetros cinéticos não foram encontrados na literatura pesquisada, foi adotado um procedimento de cálculo, baseado no balanço de enxofre apresentado por Holaipe e al (1998), conforme a Figura 6.3.

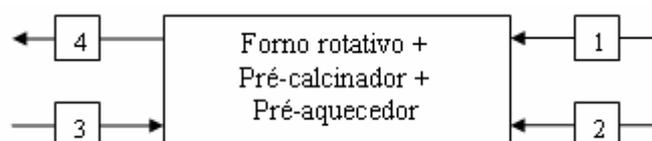


Figura 6.3 – Correntes para balanço de enxofre no sistema do forno rotativo.

A Tabela 6.19 apresenta a identificação e quantificação das correntes do sistema do forno rotativo apresentado por Holaipe et al (1998); os valores das correntes foram transformados para kmolSO₂/t_(CLQ) para melhor utilização dos valores apresentados na referência. Os cálculos encontram-se no Apêndice J.

Tabela 6.19 – Identificação e quantificação das correntes da Figura 46.

Corrente	Identificação	Valor kmolSO ₂ /t _(CLQ)
1	Combustível primário	1,26
2	Combustível secundário	1,68
3	Cru	18,34
4	Gases exaustos para o moinho	9,17

Fonte: Holaipe et al (1998).

Com os dados apresentados na Tabela 6.19, são calculados os valores de absorção no forno rotativo e no pré-calcinador, considerando, por hipótese, os rendimentos do trabalho apresentado por Holaipe et al (1998) iguais aos rendimentos calculados a partir da Tabela 6.18, nos valores 99,8% e 88,3%, respectivamente.

Assim, pode-se construir a Tabela 6.20, na qual os valores das correntes permitirão calcular o rendimento de absorção do SO₂ produzido pela oxidação da pirita no pré-aquecedor.

Tabela 6.20 – Quantificação das correntes do sistema apresentado por Holaipe et al (1998).

Equipamento	Entrada kmolSO ₂ /t _(CLQ)	Absorção (%)	Saída kmolSO ₂ /t _(CLQ)
Forno rotativo	1,26	99,8	0,002
Pré-calcinador	1,685 (1,68+0,002)	88,3	0,197
Pré-aquecedor	18,54 (18,34+0,197)	-	9,17

Para calcular a absorção no pré-aquecedor, serão usados os respectivos dados fornecidos pela Tabela 6.19, considerando-se que os óxidos SO₂ e SO₃ reagirão com o CaCO₃, conforme visto nas Equações 5.67 ($\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$) e 5.68 ($\text{CaCO}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$). Segundo Hu et al (2006) essas reações são de primeira ordem e, portanto, seguirão a Equação 5.38 ($\frac{dx}{dt} = k.(a - x)$) que, rearranjada, dará a Equação 6.19, na qual K é a constante de velocidade, C_i = 18,54 e C_f = 9,17, ambas em kmolSO₂/volume e t = 8,5 s, por ser pré-aquecedor de 6 estágios de ciclones (Lee e Lin 2000).

$$K = -\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_f}{C_i} \quad (6.19)$$

Resolvendo, chega-se ao valor K = 0,083 s⁻¹. Como no nosso estudo foi considerado um pré-aquecedor com 4 estágios de ciclones, a mesma temperatura média e as mesmas reações de absorção, poderá ser usado o valor da constante de velocidade K. Com os valores de C_i (concentração de SO₂ entrando no pré-aquecedor do pré-calcinador e do cru) = 0,12 (da Tabela 6.11) + 0,014423 (da Tabela 6.18) = 0,134423, t = 5,5 s (Lee e Lin, 2000), poderá ser calculado o valor de C_f, conforme a Equação 6.20.

$$C_f = C_i \cdot e^{-K \cdot t} \quad (6.20)$$

Da Equação 6.20 obtém-se o valor $C_f = 0,085157 \text{ kmolSO}_2/\text{volume}$ que corresponde a $0,085157 \text{ kmolSO}_2/t_{\text{CLQ}}$. Assim, a absorção no pré-aquecedor será de 36,7 %. Os cálculos detalhados encontram-se no Apêndice J.

Logo, em um balanço de massa global do SO_2 no sistema do forno rotativo, constata-se que entrarão $0,082310 \text{ kmol SO}_2/t_{\text{CLQ}}$ pelo combustível primário mais $0,123488 \text{ kmol SO}_2/t_{\text{CLQ}}$ pelo combustível secundário (conforme Apêndice G) e mais $0,12 \text{ kmol SO}_2/t_{\text{CLQ}}$ pela matéria-prima (Tabela 6.11), totalizando $0,325798 \text{ kmol SO}_2/t_{\text{CLQ}}$ e sairão $0,085157 \text{ kmol SO}_2/t_{\text{CLQ}}$, conforme calculado pela Equação 6.20, correspondendo à quantidade de $0,240641 \text{ kmol SO}_2/t_{\text{CLQ}}$ absorvida, representando 73,9% de absorção do SO_2 pelo sistema do forno rotativo. Como comparação com o estudo desenvolvido neste trabalho, é citado que a absorção de SO_x , para uma planta produtora de cimento na Indonésia, é de 80%; a planta opera com carvão contendo 0,49% de enxofre e não menciona a presença de enxofre na matéria-prima (Aceh, 2006).

Para centralizar a informação, a Tabela 6.21 apresenta os rendimentos da absorção de SO_2 , por equipamento do sistema do forno rotativo em estudo neste trabalho,.

Tabela 6.21 – Absorção (%) SO_2 nos componentes do sistema do forno rotativo.

Equipamento	Absorção (%)
Forno rotativo	99,8
Pré-calcinador	88,3
Pré-aquecedor	36,7

6.5 AGREGAÇÃO DE COMPOSTOS SULFUROSOS NO CLÍNQUER

A composição química do clínquer do Cimento Portland é apresentada na Tabela 4.7. Nessa tabela, o SO_3 representa o conteúdo total de enxofre contido no clínquer e sua especificação está na faixa de 0,20 a 2,07% em massa. Tal conteúdo refere-se ao enxofre na forma de sulfatos contidos nas matérias-primas e aos sulfatos originados nas reações de absorção do SO_2 nas várias seções do sistema do forno rotativo. O balanço de massa global do enxofre fornecido nas matérias-primas mais a quantidade de enxofre no combustível primário e secundário adicionados ao sistema pelo coque de petróleo e absorvido nas reações acima estudadas, devem estar na faixa apresentada pela especificação do clínquer sob pena de alterar as propriedades do cimento Portland produzido.

No caso em estudo, a Figura 6.5 representa o balanço de massa sobre a absorção do SO_2 pelo forno e pré-calcinador, produzindo sulfato de cálcio (CaSO_4), conforme a Equação 5.57 ($\text{SO}_2 + \text{CaO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$) considerada como a mais atuante na absorção do SO_2 .

A quantidade de sulfato de cálcio em $\text{kmol/t}_{(\text{CLQ})}$, produzido pela absorção do dióxido de enxofre no forno rotativo e no pré-calcinador, pode ser calculada usando-se os dados da Tabela 6.18 e apresentada na Figura 6.4.

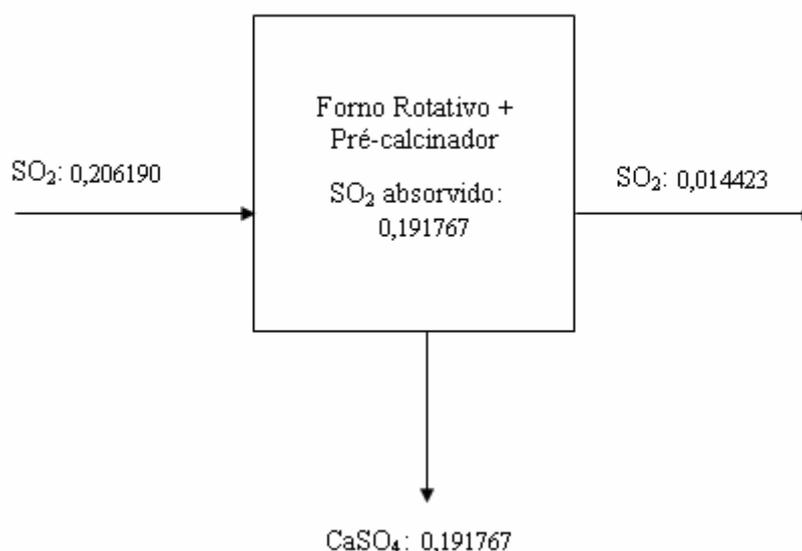


Figura 6.4 – Balanço de massa (kmol) produzindo sulfato de cálcio.

Os cálculos detalhados encontram-se no Apêndice K e os valores são apresentados na Tabela 6.22.

Tabela 6.22 – Produção de CaSO_4 no forno rotativo e nos pré-aquecedores.

Reagentes (kmol)				Produto (kmol)
Quantidade	CaO	SO_2	O_2	CaSO_4
Estequiométrica	1	1	0,5	1
Absorvida	0	0,191767	0	0
Reagente	0,191767	0,191767	0,095884	0,191767
Massa molar (kg/kmol)	56	64	32	136
Massa envolvida	10,73859	12,27309	3,068272	26,08031

A Tabela 6.22 mostra que, para a produção de 1 tonelada de clínquer, são produzidos aproximadamente 26,1 kg de CaSO_4 que serão incorporados ao clínquer. Este valor corresponde a 1,5% em massa de SO_3 e está dentro da especificação do clínquer, conforme a Tabela 4.7.

6.6 CÁLCULO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA PARA AS REAÇÕES QUÍMICAS FORMADORAS DOS CONSTITUINTES FUNDAMENTAIS DO CLÍNQUER

São considerados como constituintes fundamentais do clínquer o silicato dicálcico (C_2S), o silicato tricálcico (C_3S), o aluminato tricálcico (C_3A) e o ferro aluminato tetracálcico (C_4AF). Para possibilitar o cálculo do tempo necessário à formação desses compostos, os valores do fator pré-exponencial (A) e da energia de ativação (E_a) foram obtidos de Mastorakos et al (1999).

A Tabela 6.23 apresenta as equações de formação desses silicatos e aluminatos, juntamente com os respectivos parâmetros cinéticos.

Tabela 6.23 – Reações químicas com seus respectivos parâmetros cinéticos.

Reação	A (1/s)	E_a (kJ/kmol)
$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$	10^7	240000
$CaO + C_2S \rightarrow C_3S$	10^9	420000
$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow C_3A$	10^8	310000
$4CaO + Al_3O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow C_4AF$	10^8	330000

Fonte: Mastorakos et al (1999).

Os cálculos do tempo de residência para os compostos C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF foram feitos utilizando os dados da Tabela 6.23 aplicados sucessivamente na Equação 5.52

($t = \exp\left\{\ln\left[-\frac{1}{A} \left(\ln \frac{C_A}{C_{A0}}\right)\right] + \frac{E_a}{R.T}\right\}$) considerando concentração final igual a 0,01 % da

concentração inicial para cada um dos reagentes citados, com valores de temperatura compatível com a região do sistema do forno rotativo. Os cálculos estão detalhados no Apêndice L. Seguem-se as tabelas e gráficos gerados.

Como comparação entre o tempo necessário à formação de cada um dos constituintes fundamentais do clínquer e o tempo de permanência dos sólidos no forno rotativo, a literatura consultada mostra que o tempo de permanência dos sólidos no forno rotativo é de 30 minutos (SVCEVA, 2003, apud Gomes, 2004).

6.6.1 Silicato Dicálcico (C₂S)

O silicato dicálcico ou belita é produzido pela reação química entre o óxido de cálcio e a sílica, conforme a Equação 6.21.



A Tabela 6.24 representa a variação do tempo de residência em função da temperatura em que ocorre a reação química.

Tabela 6.24 – Variação do tempo de residência em função da temperatura para a reação de formação do C₂S.

T(K)	t(s)	t(min)
1273	6594	109,9
1323	2756	45,9
1373	1245	20,8
1423	595	9,9
1473	299	5,0
1523	187	3,1
1573	86	1,4
1623	49	0,8
1673	29	0,5
1723	17	0,3
1773	11	0,2

Na Tabela 6.24 observa-se que, na medida em que a temperatura aumenta, isto é, na medida em que o material vai se encaminhando para a região da chama, o tempo de formação do silicato dicálcico diminui. A tabela mostra, também, que o tempo necessário à reação está compatível com os 30 minutos de permanência dos sólidos no interior do forno rotativo.

6.6.2 Silicato Tricálcio (C₃S)

O silicato tricálcico, também chamado de alita, é produzido pela reação química entre o óxido de cálcio e o silicato dicálcico, de acordo com a Equação 6.22.



A Tabela 6.25 representa a variação do tempo de residência em função da temperatura em que ocorre a reação química.

Tabela 6.25 – Tempo de residência em função da temperatura para a reação de formação do C_3S .

T(K)	t(min)	t(h)
1423	401599	6693
1473	120351	2006
1523	39036	651
1573	13601	227
1623	5057	84
1673	1995	33
1723	831	14
1773	363	6

A Tabela 6.25 mostra que, com o aumento da temperatura, isto é, na medida em que o material vai se encaminhando para a região da chama, o tempo de formação do silicato tricálcico diminui. Todavia, o tempo necessário à formação da alita é bem maior que os 30 minutos de permanência dos sólidos no forno rotativo. Como a existência da alita no clínquer é um fato, a explicação da existência dela deve-se, provavelmente, à presença de mineralizadores, dentre eles o sulfato de cálcio, os quais agem cataliticamente no sentido de baixar a temperatura de clinquerização, acelerando a reação de formação da alita.

6.6.3 Aluminato Tricálcico (C_3A)

O aluminato tricálcico é o produto da reação química entre o óxido de cálcio e o óxido de alumínio, conforme mostrado na Equação 6.23.



A Tabela 6.26 representa a variação do tempo de residência em função da temperatura em que ocorre a reação química.

Tabela 6.26 – Tempo de residência em função da temperatura para a reação de formação do C₃A.

T(K)	t(s)	t(min)
1273	484033	8067
1323	160003	2667
1373	57331	956
1423	22079	368
1473	9072	151
1523	3952	66
1573	1815	30
1623	874	15
1673	440	7
1723	230	4
1773	125	2

Na Tabela 6.26 observa-se que, na medida em que a temperatura aumenta, isto é, na medida em que o material vai se encaminhando para a região da chama, o tempo de formação do aluminato tricálcico diminui. Como o tempo necessário à formação do aluminato tricálcico também é desfavorável em relação ao tempo de permanência dos sólidos no forno rotativo, segue-se a mesma explicação dada para a formação da alita. O enxofre é um desmineralizador que abaixa a temperatura de reação.

6.6.4 Ferro aluminato Tetracálcico (C₄AF)

O ferroaluminato tetracálcico é o produto da reação química entre o óxido de cálcio, o óxido de alumínio e o óxido de ferro, conforme mostrado na Equação 6.24.



A Tabela 6.27 representa a variação do tempo de residência em função da temperatura em que ocorre a reação química. A tabela mostra que, à medida que a temperatura aumenta, isto é, na medida que o material vai se encaminhando para a região da chama, o tempo de formação do ferroaluminato tetracálcico diminui.

Tabela 6.27 – Variação do tempo de residência em função da temperatura para a reação de formação do C_4AF .

T(K)	t(min)
1273	55384
1323	16430
1373	5510
1423	1995
1473	774
1523	320
1573	140
1623	64
1673	31
1723	16
1773	8

Comparando os dados da Tabela 6.27 com o tempo de permanência dos sólidos no forno rotativo, vê-se que a formação do C_4AF provavelmente será devido à influência dos mineralizadores presentes no processo.

6.7 USO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO [$Ca(OH)_2$] NA ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO_2)

A adição de absorventes tais como hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), óxido de cálcio ou cal virgem (CaO) ou cinzas aditivadas com alto teor de óxido de cálcio, pode absorver alguma quantidade de SO_2 contido nos gases exaustos. A injeção desses materiais alcalinos pode ser feita na forma seca ou na forma úmida. Esta técnica permite a absorção de SO_2 em moderadas concentrações na corrente gasosa. É recomendável que o material absorvente apresente-se com alta superfície específica (IPPC, 2000).

6.8 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO QUE RELACIONA O TEOR DE ENXOFRE DO COQUE DE PETRÓLEO COM O TEOR DE TRIÓXIDO DE ENXOFRE DO CRU

As condições de contorno, para a dedução da relação entre a quantidade de enxofre contido no coque de petróleo e a quantidade de trióxido de enxofre no cru, são as seguintes:

- a) o coque de petróleo apresenta $p_1\%$ em massa de enxofre;
- b) o combustível primário consome $p_2\%$ da massa total de coque de petróleo e o combustível secundário consome $p_3\%$ da massa total de coque de petróleo;
- c) o cru apresenta $p_4\%$ em massa de trióxido de enxofre;
- d) a absorção de dióxido de enxofre no forno rotativo é $P_5\%$ e $p_5\%$ é a porcentagem de dióxido de enxofre que passa do forno rotativo para o pré-calcinador;
- e) a absorção de dióxido de enxofre no pré-calcinador é $P_6\%$ e $p_6\%$ é a porcentagem de dióxido de enxofre que passa do pré-calcinador para o pré-aquecedor;
- f) a absorção de dióxido de enxofre no pré-aquecedor é $P_7\%$ e $p_7\%$ é a porcentagem de dióxido de enxofre que sai do pré-aquecedor para a chaminé;
- g) como normalmente o moinho opera no sistema horossazonal, este é motivo de considerá-lo fora das condições de contorno;
- h) a possível absorção do dióxido de enxofre no precipitador eletrostático também foi desconsiderada, o que torna a dedução mais conservativa.

A Figura 6.5 apresenta o fluxograma simplificado do sistema do forno rotativo, no qual são aplicadas as condições de contorno acima relacionadas.

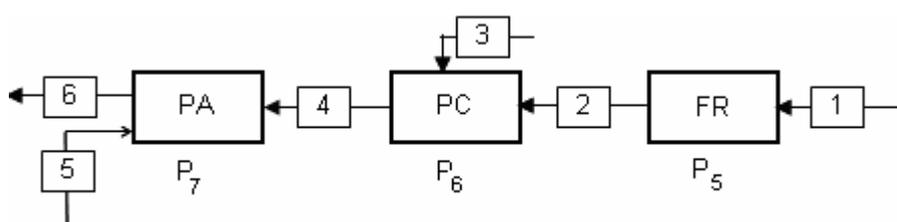


Figura 6.5 – Fluxograma simplificado do sistema do forno rotativo.

A Tabela 6.28 identifica as correntes e os principais equipamentos do sistema do forno rotativo, relacionados com a vazão e absorção do dióxido de enxofre no sistema considerado.

Tabela 6.28 - Identificação dos elementos constantes da Figura 6.5.

Correntes/equipamentos	Identificação
1	SO ₂ gerado pelo combustível primário
2	SO ₂ efluente do forno rotativo
3	SO ₂ gerado pelo combustível secundário
4	SO ₂ efluente do pré-calcinador
5	SO ₂ gerado pela matéria-prima
6	SO ₂ efluente do pré-aquecedor
FR	Forno rotativo
PC	Pré-calcinador
PA	Pré-aquecedor com quatro estágios

A dedução será feita segundo os seguintes passos:

1) a quantidade de enxofre no coque de petróleo, em kmol por tonelada de clínquer, é calculada pela Equação 6.25.

$$n(S)_{CP} = m(CP) \left(\frac{kgCP}{tCLQ} \right) \cdot p_1 \left(\frac{kgS}{kgCP} \right) \cdot \left(\frac{kmolS}{32kgS} \right) \quad (6.25)$$

Simplificando a Equação 6.25, chega-se à Equação 6.26.

$$n(S)_{CP} = \frac{p_1 \cdot m(CP)}{32} \left(\frac{kmolS}{tCLQ} \right) \quad (6.26)$$

A relação entre o número de kmol de S e o número de kmol de SO₂ é de um para um, conforme apresentado na Equação 6.27.



Assim, fazendo a substituição na Equação 6.26 obtém-se a Equação 6.28.

$$n(SO_2)_{CP} = \frac{p_1 \cdot m(CP)}{32} \left(\frac{kmolSO_2}{tCLQ} \right) \quad (6.28)$$

2) da Equação 6.28 obtém-se as quantidades de SO₂ gerado pelo combustível primário e secundário, respectivamente conforme as Equações 6.29 e 6.30.

$$n(SO_2)_1 = \frac{p_2 \cdot p_1 \cdot m(CP)}{32} \left(\frac{kmolSO_2}{tCLQ} \right) \quad (6.29)$$

$$n(SO_2)_3 = \frac{p_3 \cdot p_1 \cdot m(CP)}{32} \left(\frac{kmolSO_2}{tCLQ} \right) \quad (6.30)$$

3) a quantidade de SO₃ gerado pelo cru é calculada pela Equação 6.31.

$$n(SO_3)_5 = m(CRU) \left(\frac{kgCRU}{tCLQ} \right) \cdot p_4 \left(\frac{kgSO_3}{kgCRU} \right) \cdot \left(\frac{kmolSO_3}{80kgSO_3} \right) \quad (6.31)$$

Simplificando a Equação 6.31, obtém-se a Equação 6.32.

$$n(SO_3)_5 = \frac{p_4 \cdot m(CRU)}{80} \left(\frac{kmolSO_3}{tCLQ} \right) \quad (6.32)$$

Da Equação 6.33 observa-se que a relação entre o número de kmol de SO₃ e o número de kmol de SO₂ é de um para um.



Assim, pode-se escrever a Equação 6.34 a partir da Equação 6.33.

$$n(SO_2)_5 = \frac{p_4 \cdot m(CRU)}{80} \left(\frac{kmolSO_2}{tCLQ} \right) \quad (6.34)$$

4) considerando a absorção de SO₂ no forno rotativo, no pré-calcinador e no pré-aquecedor, serão obtidas as Equações 6.35 a 6.37.

$$n(SO_2)_2 = p_5 \cdot n(SO_2)_1 \quad (6.35)$$

$$n(SO_2)_4 = p_6 \cdot [n(SO_2)_2 + n(SO_2)_3] \quad (6.36)$$

$$n(SO_2)_6 = p_7 \cdot [n(SO_2)_4 + n(SO_2)_5] \quad (6.37)$$

Rearranjando as Equações 6.35 a 6.37, serão obtidas as expressões abaixo:

$$4a) \quad n(SO_2)_4 = p_6 \cdot n(SO_2)_2 + p_6 \cdot n(SO_2)_3 = p_6 \cdot p_5 \cdot n(SO_2)_1 + p_6 \cdot n(SO_2)_3$$

$$4b) \quad n(SO_2)_6 = p_3 \cdot n(SO_2)_4 + p_7 \cdot n(SO_2)_5 = p_7 \cdot p_6 \cdot p_5 \cdot n(SO_2)_1 + p_7 \cdot p_6 \cdot n(SO_2)_3 + p_7 \cdot n(SO_2)_5$$

$$4c) \quad n(SO_2)_6 = \frac{p_7 \cdot p_6 \cdot p_5 \cdot p_2 \cdot p_1 \cdot m(CP)}{32} + \frac{p_7 \cdot p_6 \cdot p_3 \cdot p_1 \cdot m(CP)}{32} + \frac{p_4 \cdot p_7 \cdot m(CRU)}{80}$$

Agrupando a expressão 4c e pondo em evidência os termos semelhantes pode-se escrever a Equação 6.38.

$$n(SO_2)_6 = \left[\frac{m(CP)}{32} \cdot (p_7 \cdot p_6 \cdot p_5 \cdot p_2 + p_7 \cdot p_6 \cdot p_3) \right] \cdot p_1 + \left[\frac{p_7 \cdot m(CRU)}{80} \right] \cdot p_4 \quad (6.38)$$

d) a quantidade de SO₂ efluente do pré-aquecedor será calculada em função do Limite de Emissão de SO₂ (LE) e da vazão dos gases efluentes (V), em Nm³ (com 7% O₂ livre) por tonelada de clínquer produzido, conforme a Equação 6.39.

$$n(SO_2)_6 = LE \left(\frac{mgSO_2}{Nm^3} \right) \cdot V \left(\frac{Nm^3}{tCLQ} \right) \cdot \left(\frac{kgSO_2}{10^6 mgSO_2} \right) \cdot \left(\frac{kmolSO_2}{64kgSO_2} \right) \quad (6.39)$$

Rearranjando a Equação 6.39, chega-se à Equação 6.40.

$$n(SO_2)_6 = \frac{LE \cdot V \cdot 10^{-6}}{64} \left(\frac{kmolSO_2}{tCLQ} \right) \quad (6.40)$$

e) a Equação 6.38 pode ser escrita sob a forma indicada pela Equação 6.41.

$$A = B \cdot p_1 + C \cdot p_4 \quad (6.41)$$

Na Equação 6.41, as variáveis são p₁ e p₄ e os termos constantes são:

$$A = \frac{LE \cdot V \cdot 10^{-6}}{64}$$

$$B = \frac{m(CP)}{32} \cdot (p_7 \cdot p_6 \cdot p_5 \cdot p_2 + p_7 \cdot p_6 \cdot p_3)$$

$$C = \frac{p_7 \cdot m(CRU)}{80}$$

Explicitando p₁ na Equação 6.41, obtém-se a Equação 6.42, tornando p₁ a variável dependente e p₄ a variável independente.

$$p_1 (\% \text{ S no coque de petróleo}) = -\frac{C}{B} \cdot p_4 (\% \text{ SO}_3 \text{ no cru}) + \frac{A}{B} \quad (6.42)$$

Como se pode observar, a Equação 6.42 representa uma reta, que apresenta os seguintes valores característicos:

a) para p_4 igual a zero, o valor de p_1 será a relação A/B , que será a ordenada na origem, representando o máximo valor para p_1 ;

b) para p_1 igual a zero, o valor de p_4 será a relação A/C , que representará o valor máximo para p_4 ;

c) a derivada de p_1 em relação a p_4 (dp_1/dp_4) será a relação $-C/B$, indicando que a função é decrescente no intervalo de p_4 variando de zero a A/C .

d) a Figura 6.6 apresenta, esquematicamente, o gráfico da função indicada pela Equação 6.42.

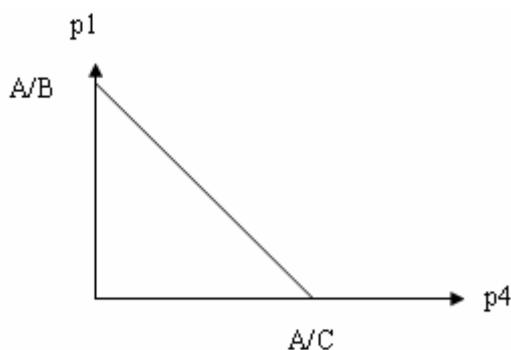


Figura 6.6 – Gráfico da função representada pela Equação 6.42

$$(p_1 (\% \text{ S no coque de petróleo}) = -\frac{C}{B} \cdot p_4 (\% \text{ SO}_3 \text{ no cru}) + \frac{A}{B}).$$

Uma equação, semelhante à Equação 6.42, pode ser deduzida para o uso de uma mistura de coque de petróleo e carvão, bem como para qualquer mistura de combustível, desde que essa informação seja considerada nas condições de contorno do modelo.

6.8.1 Aplicação da Equação 6.42 para o Caso em Estudo Neste Trabalho

Para o cálculo dos coeficientes da Equação 6.42 foram utilizados os valores adotados no presente trabalho, conforme a relação seguinte:

1) coque de petróleo: $m(\text{CP}) = 88,2 \text{ kgCP/tCLQ}$; $p_1 = \% \text{ S no coque de petróleo}$; $p_2 = 0,40$ e $p_3 = 0,60$;

2) cru: $m(\text{CRU}) = 1541 \text{ kgCRU/tCLQ}$; $p_4 = 0,0118$ (será utilizado para calcular p_1 pela Equação 6.60);

3) forno rotativo: $P_5 = 0,998$ e $p_5 = 0,002$;

4) pré-calcinador: $P_6 = 0,883$ e $p_6 = 0,117$;

5) pré-aquecedor: $P_7 = 0,367$ e $p_7 = 0,633$;

6) Limite de Emissão (LE) = $350 \text{ mgSO}_2/\text{Nm}^3$, para o Estado de São Paulo (Busato, 2004) e $V = 842 \text{ Nm}^3/\text{tCLQ}$ (Apêndice M).

Aplicando esses dados, os coeficientes A, B e C adquirem os seguintes valores, detalhados no Apêndice M:

$$A = 0,004605, B = 0,100178 \text{ e } C = 12,193162.$$

Substituindo-se esses valores na Equação 6.42, chega-se à Equação 6.43, que representa a relação entre o teor de enxofre no coque de petróleo com o teor de trióxido de enxofre no cru.

$$p_1 = -121,715527.p_4 + 0,045963 \quad (6.43)$$

Dois faixas de valores interessantes são obtidos da Equação 6.43, conforme apresentado na Tabela 6.29.

Tabela 6.29 – Valores extremos de p_1 e p_4 .

Valores em porcentagem	
p_1	p_4
4,5963	0
0	0,038

A Equação 6.42 mostra que, para um cru com zero por cento de trióxido de enxofre, o teor máximo permissível de enxofre no coque de petróleo será de 4,59%, para atender ao limite de emissão de $350 \text{ mgSO}_2/\text{Nm}^3$ (7% O_2 , na base seca). Este valor mostra que o coque e o cru adotados são incompatíveis, pois apresentam, respectivamente, 7,47% de enxofre. e 1,18% de SO_3 .

Para atender os valores de p_1 e p_4 , respectivamente 0,0747 e 0,0118, a Equação 6.41 apresentaria a forma da expressão a seguir:

$$A = 0,100178 \times 0,0747 + 12,193162 \times 0,0118 = 0,151363$$

Considerando o valor de A:

$$A = \frac{LE.V.10^{-6}}{64} = 0,154257$$

Resolvendo a expressão acima, acha-se o valor de LE:

$$LE = 8.430 \frac{mgSO_2}{Nm^3 (7\%O_2, BS)}$$

O valor obtido ultrapassa, e muito, limite de emissão (LE), que é 350 mgSO₂/Nm³.

Da Equação 6.42, com o auxílio da Tabela 6.29, fazendo p₄ variar desde o seu valor mínimo até o seu valor máximo, respectivamente, 0 e 0,038%, obtém-se a Tabela 6.30.

Tabela 6.30 – Valores de p₁ em função dos valores de p₄.

Valores em porcentagem	
p ₄	p ₁
0	4,596
0,005	3,988
0,01	3,379
0,015	2,771
0,02	2,162
0,025	1,554
0,03	0,945
0,035	0,336

A Tabela 6.30 é complementada pelo gráfico apresentado na Figura 6.7, que mostra a variação do teor de enxofre no coque de petróleo (p₁) em função do teor de trióxido de enxofre no cru (p₄).

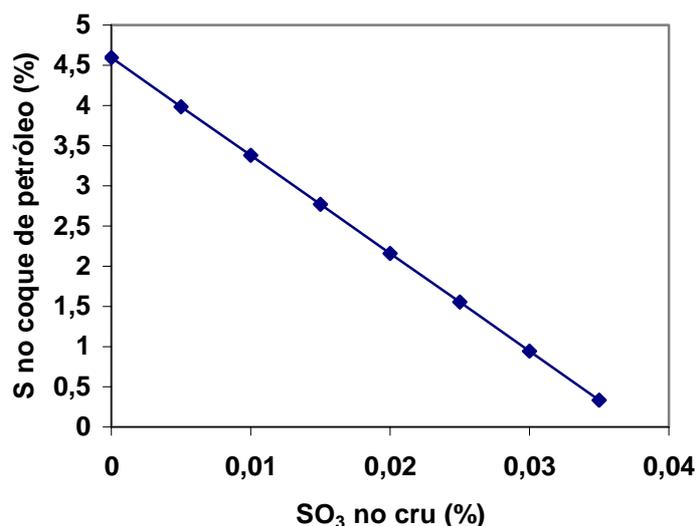


Figura 6.7 – Relação entre o teor de enxofre no coque de petróleo e o teor de trióxido de enxofre no cru.

Assim, pode-se buscar um coque de petróleo cujo teor de enxofre seja compatível com o teor de trióxido de enxofre no cru.

Como foi demonstrado, o conteúdo de enxofre no coque de petróleo deve estar relacionado inversamente ao teor de trióxido de enxofre proveniente da pirita no cru.

Foi visto que o enxofre contido na pirita tem condições termodinâmicas de oxidar-se totalmente no pré-aquecedor. Como o óxido de cálcio ainda não está presente no pré-aquecedor, a absorção do SO₂ e SO₃ acontece com a participação do CaCO₃, em reações químicas menos favoráveis do ponto de vista termodinâmico.

Assim, fica evidente que a presença de pirita no cru é altamente indesejável e que os gases sulfurosos por ela gerados tem muito maior chance de escapar do pré-aquecedor. Esse efeito será minimizado na operação do moinho, onde os gases efluentes do pré-aquecedor trocam calor e massa com a atmosfera do moinho, formada por finos da moagem do calcário. Todavia, o moinho não opera continuamente mas, sim, em períodos de menor demanda de energia elétrica.

Quanto ao pré-calcinador e ao forno rotativo, as suas eficiências de absorção de gases sulfurosos são bem maiores, devido à presença do CaO que é melhor seqüestrador de SO₂ que o CaCO₃. Graças a isso, combustíveis com maior teor de enxofre poderão ser usados porque o maior problema é a presença de pirita no cru.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1 CONCLUSÕES

A disponibilidade de petróleos leves está diminuindo no contexto mundial enquanto a demanda de frações leves de petróleo, como a gasolina, o querosene e o diesel vêm aumentando.

Por outro lado, a oferta de petróleos pesados vem aumentando e o processamento de petróleo pesado produz menos das tão desejadas frações leves do petróleo.

As refinarias de petróleo operam habitualmente com processos de craqueamento de frações pesadas para obter frações leves. Dentre os processos de craqueamento de frações pesadas há o processo de coqueamento, que transforma o resíduo de vácuo em frações leves tais como gás liquefeito de petróleo, gasolina e diesel, gerando um resíduo sólido chamado de coque de petróleo.

Assim, se houver necessidade de produzir óleo combustível, o resíduo de vácuo será usado como matéria-prima para a produção daquele combustível, diminuindo a produção de coque de petróleo. Por outro lado, se não houver demanda de óleo combustível, o resíduo de vácuo será processado na unidade de coqueamento, gerando frações leves e coque de petróleo.

Para equilibrar a demanda com a oferta de frações leves em um esquema onde os petróleos vão se tornando cada vez mais pesados, a solução mais adotada pelos refinadores tem sido a de aumentar o número de unidades de coqueamento aumentando, assim, a produção de coque de petróleo.

Como o coque de petróleo é um resíduo do petróleo, os contaminantes existentes no petróleo têm a tendência de acumular-se no coque. Dentre os contaminantes do petróleo aparece o enxofre que, sob a forma dos mais variados compostos, vai integrar-se no coque de petróleo.

O “upgrade” dos petróleos extrapesados e betumes gera petróleos chamados sintéticos, que podem ser processados por refinarias tradicionais gerando mais coque de petróleo; acontece que a maioria das plantas de “upgrade” opera com processos que geram coque como um de seus subprodutos. Com o aumento da oferta dessas matérias-primas, certamente haverá aumento na produção de coque de petróleo.

Então, para equilibrar o equacionamento abrangendo petróleo pesado, frações leves e coque produzido, há que se criar processos consumidores de coque de petróleo.

Há os consumidores que só podem utilizar coque de petróleo com baixo teor de enxofre e há os consumidores que podem utilizar coques com maior teor de enxofre. Há, também, os processos alternativos de consumo de coque de petróleo, como a gaseificação que produz gás para uso como gás combustível ou como gás de síntese que é matéria-prima em outros segmentos industriais. No âmbito dos consumidores que podem operar com coque de petróleo com maior teor de enxofre, surge a indústria cimenteira, que absorve o SO_2 , incorporando-o ao seu produto final sem prejuízo de suas propriedades tecnológicas.

O sistema do forno rotativo de produção de clínquer de cimento Portland apresenta condições termodinâmicas propícias a absorver o SO_2 gerado pela queima do coque de petróleo tanto como combustível primário quanto como combustível secundário. O estudo das condições termodinâmicas baseou-se, principalmente, no cálculo da energia livre de Gibbs, da constante de equilíbrio e no tempo necessário à complementação das reações envolvendo o SO_2 e o SO_3 com os demais reagentes.

Como a matéria-prima da fabricação do clínquer pode conter enxofre sob a forma de pirita, cuidados especiais devem ser tomados na operação do sistema do forno rotativo, como, por exemplo, o uso de hidróxido de cálcio para absorver os óxidos gasosos do enxofre, pois a pirita oxida-se produzindo SO_2 e SO_3 no pré-aquecedor onde o rendimento da absorção desses gases é menor, comprometendo a qualidade dos gases exaustos quanto ao teor de SO_2 .

Visando fornecer uma ferramenta que auxilie no controle operacional do sistema do forno rotativo, foi deduzida, teoricamente, uma equação relacionando os teores de enxofre do cru e do coque de petróleo. Como não foram encontrados, na literatura consultada, os parâmetros cinéticos indispensáveis ao cálculo da velocidade das reações químicas, foram adotados valores de balanço de enxofre encontrados na literatura e aplicados no caso em estudo, para obter-se o rendimento de absorção do SO_2 no forno rotativo, no pré-calcinador e no pré-aquecedor.

Assim, poderão ser usadas matérias-primas com teor controlado de pirita e misturas de coques com diversos teores de enxofre, visando a geração de gases exaustos dentro dos padrões de emissão, determinados pela Legislação ambiental.

A Legislação Ambiental, a nível internacional, adota valores diversos para emissão de SO_2 em função do país onde a cimenteira se localiza. No Brasil, o CONAMA vem atuando através das Resoluções para regulamentar as emissões dos mais diversos poluentes, dentre eles o SO_2 , respeitando os órgãos ambientais regionais em suas decisões.

Assim, para a escolha entre os vários tipos de coque de petróleo ofertados no mercado, deve-se analisar a relação custo-benefício para o potencial consumidor, objetivando a seleção otimizada do tipo de coque de petróleo mais adequado a cada segmento industrial, respeitando os parâmetros legais de emissão de SO_2 .

7.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

O aumento da oferta de petróleos pesados, extrapesados e betume vai exigir novas tecnologias de produção, bombeamento, armazenamento e separação da água contida. Devem ser aumentadas as pesquisas quanto ao escoamento desses óleos pelas tubulações, desde o poço ao processamento e a quebra da emulsão água-óleo formada ao longo da cadeia produtiva e de transporte desses óleos.

Como há fortes indícios do crescimento da produção de coque de petróleo, torna-se necessário um incremento nas pesquisas envolvendo o coque de petróleo quanto à melhoria de sua qualidade e utilização como matéria-prima em novos processos, objetivando ampliar o mercado consumidor.

Para aprimorar a relação entre o enxofre contido no cru e no coque de petróleo, visando consumir coques com elevado teor de enxofre, seria de grande importância o levantamento experimental dos parâmetros cinéticos das reações químicas de absorção do SO_2 ao longo do

sistema do forno rotativo. Para tanto, torna-se necessária a parceria com uma indústria cimenteira que opere com coque de petróleo de alto teor de enxofre, que dê acesso às planilhas operacionais do sistema do forno rotativo e permita a coleta de amostras em pontos importantes do sistema.

7.3 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Considerando-se que os petróleos não convencionais representam um importante fator para a continuidade da indústria do petróleo e considerando-se a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias, podem ser apresentadas sugestões para trabalhos futuros, tais como:

a) realização de estudos teóricos e experimentais sobre o levantamento de dados, relativos às propriedades dos petróleos não convencionais, necessárias ao desenvolvimento de projetos de equipamentos utilizados na execução das mais diversas operações, ao longo da cadeia produtiva desses petróleos;

b) apresentar o EVETE (Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica) para os projetos envolvendo os petróleos não convencionais, informando a sua produção mundial, custo de produção e refino, quantidade produzida de derivados leves, enfatizado a geração de coque de petróleo e os impactos sócio-ambientais gerados;

c) aprimorar a modelagem para o estudo da absorção do dióxido de enxofre no sistema do forno rotativo, visando garantir que, embora seja usado como combustível coque de petróleo com alto teor de enxofre e matérias-primas contendo pirita, a produção de clínquer de cimento Portland esteja dentro do padrão de emissão exigido pela Legislação Ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABCP, (2002)**, Associação Brasileira de Cimento Portland, Boletim Técnico BT-106, Disponível em <http://www.abcp.org.br>, Acesso em 01/02/2005,
- ACEH, (2006)**, Indonesia: Reconstruction of Cement Production Facility in Aceh Project. Summary Environmental Impact Assessment. Project Number 39932-01. December 2006.
- ADAMS, H., (1994)**, A Basic Principles of Delayed Coking. Adams Consulting Enterprises, Inc.
- ADELMAN, M. A., (2002)**, World Oil Production & Prices 1947 –2000. The Quarterly Review of Economics and Finance 42, pp.169-191.
- AFONSO, J. C. et al, (2004)**. Química Nova vol 27 no 2. Reciclagem Química de Zeólitas Comerciais Desativadas. Scielo.
- ALBRAS (2006)** Alumínio Brasileiro S.A. Disponível em www.cvrld.com.br/files/2002_alum_albras_brgaap.pdf. Acesso em 12/06/2006.
- ALI, S. M. F., (2003)**, Heavy Oil – evermore mobile. Journal of Petroleum Science & Engineering. 37, pp. 5 – 9.
- ALLSTAR, (2004)**, Aeronautics Learning Laboratory for Science and Research. Florida International University. Disponível em <http://www.allstar.fiu.edu/aero/flight60.htm>. Acesso em 2004.

- ANP, (2003)**, Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 2003.
- ANP, (2004)** Agência Nacional de Petróleo. Glossário do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural. Disponível em http://www.anp.gov.br/doc/anuario2004/Glossario_do_Anuario_2004.pdf. Acesso em 2006.
- ANP, (2005)**, Agência Nacional do Petróleo. Anuário Estatístico – 2005. Disponível em <http://www.anp.gov.br/doc/anuario2005/T2.24.xls>. Acesso em 2006.
- ARANDA, D. (2006)**, Amostras de Produtores Industriais de Biodiesel. Prof. Donato Aranda. Laboratório Greentec. Escola Nacional de Química. UFRJ. Fortaleza. Disponível em www.biodiesel.gov.br/docs/ppt/fortaleza/01.ppt Acesso em 22/10/2006.
- ÁVILA, I. (2005)** Estudo Termogravimétrico da Absorção de Dióxido de Enxofre por Calcário. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos.
- AWMA. (2006)**. Disponível em <http://www.awma.org.hk/content/activities/777.pdf>. Acesso em 2006.
- BARROS et al.,(2003)**, Coking Considerations. Hydrocarbon Engineering. June 2003, pp. 61-65.
- BATTYE, R. et al, (2000)**, NO_x Control Technologies for the Cement Industry. EPA Contract No. 68-D98-026, Work Assignment No. 2-28, EC/R Project No. ISD-228. September 19, 2000.
- BEN, (2004)**, Balanço Energético Nacional, Consumo de Energia por Setor 1987/2002, Disponível em <http://www,mme.gov,br> , Acesso em 18/10/2004,
- BERKELEY (2004)** Disponível em: <http://www.ucmp.berkeley.edu/history/agricola.html>. Acesso em: 07/09/2004.
- BORGES, C., N. (2004)**, Especificação do Coque Verde de Petróleo e Resíduo de Vácuo. Refinaria Presidente Bernardes – Cubatão. RPBC. Petrobras.

- BORZANI, W., (1986)** Cinética Química: Algumas Observações Relativas à Determinação da Ordem de Uma Reação. Instituto Mauá de Tecnologia.
- BR N°20. (2006)**, Coque Verde. O Uso Pioneiro do Coque Verde. Disponível em <http://www.br.com.br/portalbr/pdf/solucoes/SolucoesBR20.pdf>. Acesso em 2006.
- BRIA, M., (2004)**, Os Desafios Tecnológicos do Refino de Petróleo no Brasil. Perspectivas Futuras. Universidade Federal de Itajubá. Disponível em http://www.prh16.unifei.edu.br/downloads/palestra_petrobras2004.ppt. Acesso em 2005.
- BRYERS, R. W. (1994)**, Utilization of Petroleum Coke and Petroleum Coke/coal Blends as a Means of Steam Raising. Fuel Processing Technology 44 pp 121 – 141.
- BUSATO, L. C. (2004)** VI FIMAI. Seminário de Co-Processamento, Formação e Controle de Emissões em Fornos de Produção de Cimento.
- BYE, G. C.(1999)** Portland Cement. Thomas Telford Publisher. Disponível em <http://books.google.com>. Acesso em 2006.
- CAPP (2006)** Canadian Association of Petroleum Producers – Glossary. Upgrading. Disponível em www.capp.ca. Acesso em 2006.
- CARVALHO, J. R. L. et al. (1977)**, Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Departamento de Engenharia Mecânica.Universidade Federal de Minas Gerais.
- CEMBUREAU ,(1998)**, European Cement Association, Best Available Techniques for the Cement Industry, December, Disponível em <http://www.cembureau.be>, Acesso em 18/10/2004,
- CEMBUREAU, (1999)** The European Cement Association. Best available techniques for the cement industry. –Disponível em: <http://www.cembureau.be>. Acesso em 10/10/2003.
- CEMBUREAU (2003)** European Cement Association, Activity Report 2003, Disponível em <http://www.cembureau.be>, Acesso em 02/02/2005.

CEPA, (1999) Centro de Estudos e Pesquisas Ambientais. Instituto de Física. USP. Disponível em: <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/historia.html>. Acesso em: 2006.

CEPETRO- Centro de Estudo de Petróleo. UNICAMP. Disponível em http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html. Acesso em 2005.

CEPETRO - Centro de Estudo de Petróleo. UNICAMP. Breve Relato Sobre a Descoberta do Petróleo no Brasil. Disponível em <http://www.dep.fem.unicamp.br/petro.htm>. Acesso 2006.

CHEVRON – Chevron U.S.A. Inc. History by Time Period: 1876 – 1911. Disponível em http://www.chevron.com/products/learning_center/history/time/1876-1911/. Acesso em 2005.

CHOA, (2006) Canadian Heavy Oil Association. Ensyn Petroleum Inc. Disponível em <http://www.ensyn.com/info/info.htm>. Acesso em 2006.

CHOI, G, e GLASSER, F., P, (1988), The sulphur cycle in cement kilns: vapour pressures and solid-phase stability of the sulphate phases, Cement and Concrete Research, Vol, 18, pp 367-374.

CIMENTO **ITAMBÉ.** Disponível em http://cimentoibambe.com.br/?acao=sec&p=sobre/cons_mund. Acesso em 2006.

CIPLAN. (2005) Disponível em: http://www,ciplan,com,br/producao_hist_cimento,cfm, Acesso em: 30/01/2005

CO – Cement Organization. Disponível em www.cement.org.au/photographs.cfm. Acesso em 08/05/2006.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA/005 de 15 de junho de 1989. Publicada no D.O.U. de 30/08/89.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA/008 de 06 de dezembro de 1990. Publicada no D.O.U. de 28/12/90.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA/382 de 23 de dezembro de 2006.

COPEsul - Companhia Petroquímica do Sul. Central de Matérias-primas do Pólo Petroquímico do Sul. Triunfo. Rio Grande do Sul. Disponível em <http://www.copesul.com.br/site/petroquimica/main.htm>. Acesso em 2005.

DOE/EIA (2007) Weekly Petroleum Status Report 12 Apr 2007, http://www.eia.doe.gov/pub/oil_gas/petroleum/data_publications/weekly_petroleum_status_report/current/pdf/wpsrall.pdf

DOU, L et al, (1998), “Origins of Heavy Oils in the Erlian Basin, NE China”, Marine and Petroleum Geology, 15, pp. 759-781.

DYNAMIS - Disponível em: <http://www.dynamismecanica.com.br/industrias.htm>. Acesso em: 25/11/2004.

EAG – Environment Agency. Disponível em www.environment-agency.gov.uk. Acesso em 27/12/2005.

EB – Encyclopaedia Britannica on Line. Disponível em <http://Owww.search.eb.com.library.uor.edu/ebi/article-198385>. Acesso em 15/02/2006.

EDUCATERRA (2005), O Truste e a Democracia, J. D. Rockefeller e a Standard Oil Company, As Grandes Fortunas. Disponível em <http://educaterra.terra.com.br>. Acesso em 15/01/2006.

EIA, (2002), Energy Information Administration/Petroleum Marketing Monthly October. 2002.

EIA, (2007) - Energy Information Administration, Petroleum Marketing Monthly March, 2007.

EIA.DOI - Energy Information Administration. WTI e Brent Petroleum Prices. Disponível em <http://tonto.eia.doe.gov/oog/ftparea/wogirs/xls/psw14.xls#1-Crude Oil!A1>. Acesso em 2006.

ELLIS, P., J. e PAUL, C., A, (1998), Tutorial: Delayed Coking Fundamentals. Great Lakes Carbon Corporation. Port Arthur, Texas. USA.

ELLIS, P., J. e PAUL, C. (2000), Tutorial: Petroleum Coke Calcining and Uses of Calcined Petroleum Coke. Atlanta, GA. USA. March 5-9.

EM QUESTÃO – INFORMATIVO. Disponível em http://www.brasil.gov.br/noticias/em_questao/. Acesso em 2006.

ENCYCLOPAEDIA BRITANICA – Smeaton, John, Disponível em <http://www.britannica.com> ,Acesso em 24/01/2005,

ENERGY PUBLISHING, (2007), LLC's Domestic and International Petcoke Report. October.2007.

ENGINEERING – The Library. Biography. Nikolaus August Otto. Disponível em <http://www.engineering.com/content/ContentDisplay?contentId=41003021>. Acesso em 2005.

ENSYN GROUP INCORPORATION, (2002), Renewable Energy from Biomass. Disponível em <http://www.ensyn.com/info/11122000.htm>. Acesso em 2006.

ESTRELLA, G. O. (2003), Prospecção na Bacia de Santos e seu Impacto no País e na Região. Seminário Bacia de Santos: Energia a Serviço do Desenvolvimento Regional. Universidade Santa Cecília.Santos. SP.

ETC, (2007) – Environmental Technology Centre, Environmental Canada, 28 Mar 2007, http://www.etc-cte.ec.gc.ca/databases/spills/oil_prop_e.html. Acesso em 11/05/2007.

ÊXODO – www.bibliaonline.com.br/ex. Livro de Êxodo, capítulo 2 versículo 3. Acesso em 12/04/2007.

FCEL – FuelCell Energy Inc. Disponível em <http://www.fce.com/downloads/wabash.pdf>. Acesso em 2006.

- FERREIRA, R. L. P. et al., (2003)** 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro.
- FREEL, B. e GRAHAM, R., (2000)**, Commercial Bio-Oil Production Via Rapid Thermal Processing. Disponível em: <http://www.ensyn.com>. Acesso em 2006.
- FURIMSKY, E. (1999)**, Gasification in petroleum refinery of 21st century. Oil & Gas Science and Technology.1999.
- FURIMSKY, E. (1999)** Characterization of Cokes from Fluid/flexi-coking of Heavy Feeds. Fuel Processing Technology, 205-230.
- GARCIA, R. (2002)** Combustíveis e Combustão Industrial. Editora Interciência. Rio de Janeiro.
- GATECH** – Geórgia Institute of Technology. Atlanta. Georgia. USA. Portland Cement Composition and Specifications. Bogue Composition. Disponível em <http://www.gatech.edu>. Acesso em 2006.
- GCPA** - Gulf Coast Power Association, 14 April 2005, ConocoPhillips, “Petroleum Coke Gasification Synergies for Refineries”.
- GÊNESIS** - www.bibliaonline.com.br/. Livro de Gênesis, capítulo 6 versículo 14. Acesso em 12/04/2007.
- GLARBORG, P. e MARSHALL, P., (2005)**, Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates. Combustion and Flame pp 22 – 39.
- GLASSMAN, I., (1987)**, Combustion. 2th Edition. Academic Press, Inc. New York.
- GOMES, V.B.** Substituição de Combustíveis Primários e Redução de Energia Elétrica no Setor Cimenteiro Nacional. Projeto de Pesquisa CNPQ/CTENERG no 551.466/01-4, 2004.
- GOMIDE, R.(1997)**, Operações Unitárias. 6 volumes. Edição do Autor. São Paulo.

- GUPTA, S. e BRUIJN, T., (2000)**, National Centre for Upgrading Technology (NCUT). Heavy Oil Upgrading with Water via Super Critical Partial Oxidation. Disponível em <http://www.ptac.org/cho/chop9803.html>. Acesso em 2006.
- HAMMOND, D., G. et al**, Review of Fluid Bed Coking Technologies. PTQ Autumn 2003. Disponível em www.eptq.com. Acesso em 25/3/2005.
- HFMGV** - Henry Ford Museum and Greenfield Village. Disponível em <http://www.hfmgv.org/exhibits/hf/default.asp#fmc>. Acesso em 2005.
- HIMMELBLAU, D., M. (1984)**. Engenharia Química: princípios e cálculos. Prentice-Hall. Rio de Janeiro.
- HIRSCH, R. L. et al, (2005)**, Peaking of World Oil Production: Impacts, Mitigation, & Risk Management.
- HOLAIEPE, D. et al (1998)** IEEE/PCA Cement Industry Technical Conference – Rapid City, South Dakota, “Roanokes’s Conversion to a 6-Stage Precalciner”.
- HT** – Hydrocarbons Technology – Hamaca – Ameriven Syncrude Project, Orinoco, Venezuela. Disponível em www.hydrocarbons-technology.com. Acesso em 2006.
- HU, G. et al, (2006)**, “Review of the Direct Sulfation Reaction of Limestone”, Progress in Energy and Combustion Science, received 20 December 2005, accepted 22 March 2006.
- IEA-COAL** – Disponível em <http://www.iea-coal.org.uk>. Acesso em: 26/11/2004.
- IECC** – Disponível em http://iehmtu.edata-center.com/toc/chap_k/ch11s15.html. Acesso em 2006.
- IMP** – Instituto Mexicano del Petróleo. Acerca del Petróleo. Tipos de Petróleo. Disponível em <http://www.imp.mx>. Acesso em 2004.
- IR** – Industry and Resources. Mineral Resources of Saskatchewan. Disponível em www.ir.gov.sk.ca . Acesso em 2006.

ISL (2006) Images and Scenes of Lloydminster Images and Scene of Lloydminster – ISL. Disponível em <http://www.bordercity.com/pictures/>. Acesso em 2006.

KÄÄNTEE, U., et al, (2002), Cement Manufacturing Using Alternative Fuels And The Advantages Of Process Modelling. Disponível em: http://www.wbcds.org/web/projects/cement/tf2/R2002_UK.pdf. Acesso em 01/03/2005.

KCC – Katika Chandra Company. Disponível em http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://kartika17.tripod.com/sitebuildercontent/sitebuilderpictures/min3.jpg&imgrefurl=http://kartika17.tripod.com/&h=377&w=429&sz=46&hl=pt-BR&start=13&tbnid=_E8uNLFwLAZMDM:&tbnh=108&tbnw=123&prev=/images%3Fq%3DVERTICAL%2BSHAFT%2BKILN%26svnum%3D10%26hl%3Dpt-BR%26lr%3D%26sa%3DG. Acesso em 09/06/2006.

LEE, C. C. e LIN, S. D. (2000), Handbook of Environmental Engineering Calculations. McGraw-Hill Professional. Disponível em <http://books.google.com>. Acesso em 2006.

LEITNER, J. et al. (2003), Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides. Thermochimica Acta. 395. pp 27-46.

LEVENSPIEL, O. (2000). Engenharia das Reações Químicas. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo.

LI, Y. et al. (2005), SO₂ Removal and CO₂ Capture by Limestone Resulting from Calcination/Sulfation/Carbonation Cycles. Energy & Fuels 19, pp 1927 – 1934.

LIU, F et al, (1995), Energy Efficiency of China's Cement Industry. Energy, vol. 20, no 7, pp. 669-681.

MAHAN, B., M. e MYERS, R. J. (2000) Química – um curso universitário”. Tradução da 4ª Edição Americana. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo. SP 2000.

- MANDIL, C., (2002)**, Environmental and technological issues associated with non-conventional oil. Recent technological advancements. Institut Français du Pétrole.
- MANIAS, G. (2005)**, Kiln Burning Systems: An Overview. Disponível em http://cementamericas.com./mag/cement_kiln_burning_systems/. Acesso em 2006.
- MANNING, R. et al., (2003)**, Petcoke Firing in Lime Recovery Kilns Becomes Option as Energy Costs Rise. Pulp & Paper, pg 30.
- MANOVIC, V. et al. (2005)**. Modeling of Inherent SO₂ Capture in Coal Particles During Combustion in Fluidized Bed. Chemical Engineering Science 61 (2006) 1676 – 1685.
- MARQUES, J.,F., (2004)**, Estudo da Fase Térmica do Processo Claus Utilizando Fluidodinâmica Computacional. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. USP.
- MASTORAKOS, E. et al., (1999)**, CFD Predictions for Cement Kilns Including Flame Modelling, Heat Transfer and Clíiquer Chemistry. Applies Mathematical Modelling 23, pp 55 – 76.
- MEN** – Mechanical Engineering Magazine on line. Feature Focus: Tomorrow's Coal Systems. Disponível em www.memagazine.org. Acesso em 26/12/2005.
- MEYER, R. F., e ATTANASI, E. D., (2003)**, “Heavy Oil and Natural Bitumen – Strategic Petroleum Resources”, U.S. Geological Survey, Fact Sheet 70-03, August.
- MILANI, E., J. et al (2000)**. Petróleo na Margem Continental Brasileira: Geología, Exploração, Resultados e Perspectivas. Revista Brasileira de Geofísica, volume 18, n° 3. São Paulo.
- MME**. Ministério das Minas e Energia. Disponível em: <http://www.gov.br/ben>. Acesso em 29/11/2004
- MOORE, W., J., (1968)**, Físico-Química. Editora Ao Livro Técnico e Editora da Universidade de São Paulo.

- MORAN, M., J. e SHAPIRO, H., M. (2002).** Princípios de Termodinâmica para Engenharia. Editora L.T.C. 4ª Edição.
- NEIVA, J.,(1986),** Conheça o Petróleo. Editora ao Livro Técnico. SP.
- NELSON, W., L. , (1949),** Petroleum Refinery Engineering. McGraw-Hill Book Company, Inc.
- OBALLA,M., C. e OBALLA, O. (1994)** Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates. Marcel Dekker Publisher. Disponível em www.books.google.com. Acesso em 2006.
- OBREGÓN, R. M., (2001),** “Hidrodinâmica do Escoamento Bifásico Óleo Pesado – Água em um Tubo Horizontal”, tese de doutorado, UNICAMP, CEPETRO – Centro de Estudo do Petróleo, 22 Mar 2006, <http://www.dep.fem.unicamp.br/petro.htm>.
- OPEC.** Organization of the Petroleum Exporting Countries. Disponível em: <http://www.opec.org>. Acesso em: 22/11/2004.
- OPEC - Organization of the Petroleum Exporting Countries.** Monthly Oil Market Report. August 2005. Feature Article: Evolving Crude Quality and Implications for Refineries. Disponível em www.opec.org. Acesso em 13/05/2006.
- OSHA - U.S. Department of Labor Occupational Safety & Health Administration.** Disponível em http://www.osha-slc.gov/dts/osta/otm/otm_iv/otm_iv_2.html#6. Acesso em 2005.
- OTS – Lloydminster Oilfield Technical Society.** Heavy Oil Science Center. Husky Oil Lloydminster Upgrader. Disponível em <http://www.lloydminsterheavyoil.com/upgraderlaunch.htm>. Acesso em 2006.
- PA – Power Alstom.** Disponível em <http://www.power.alstom.com/power-generation-equipment/coal-fired-power-plant.htm>. Acesso em 2005.
- PÁLIDO, R, e FERNÁNDEZ, G., (2005),** “Mexican Bottom of Barrel Life Cycle Environmental Improvement Proposal”, Energy, received 20 October 2005.

- PCA, (2001)**, Portland Cement Association, Formation and techniques for control of sulfur dioxide and other sulfur compounds in Portland Cement kiln systems, Disponível em <http://www.portcement.org>, Acesso em 22/03/2004,
- PEES, S., T., (2004)**, “Oil History. The Drake Chapter. Oilhistory” Disponível em, <http://www.oilhistory.com/pages/drake.html>. Acesso em 2004.
- PEREIRA NETO, J., C., (2004)**, Reflexões sobre Conceitos de Cinética Química e do Equilíbrio Químico. Edição do Autor.
- PERRY, S. et al. (1999)**, Chemical Handbook. McGraw-Hill Company Inc. Versão Eletrônica.
- PETROBRAS** – Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em www2.petrobras.com.br/portal/Petrobras.htm. Acesso em 2006.
- PETROBRÁS/GLOSSÁRIO.** Disponível em <http://www2.petrobras.com.br/ri/port/glossario/glossario.asp>. Acesso em 2005.
- PETROBRÁS** – Hbio: Processo Desenvolvido pelo CENPES e Patenteado pela Petrobras. Disponível em www2.petrobras.com.br/petrobras/portugues/noticias/repar.htm . Acesso em 25/07/2006.
- PETROBRÁS/RPBC, (2003)** Visita à Unidade de Produção de Coque. Refinaria Presidente Bernardes – Petrobras. Cubatão/SP.
- PETROCOQUE, (2003)**, Visita às Instalações da Planta Produtora de Coque Calcinado.
- PETROLEUMWORD.** - Disponível em: <http://www.petroleumworld.com/%D1apa050304.htm>. Acesso em: 09/09/2004.
- PT SÊMEN ANDALAS** – Environmental Assessment Report. Indonesia for the Asian Development Bank. December 2006.
- QP** – Qatar Petroleum. Disponível em <http://www.qp.com.qa>. Acesso em 2006.

- RANA, M. S., et al, (2005)**, “Characteristics of Maya Crude hydrodemetallization and Hydrodesulfurization Catalysts”, *Catalysis Today* 104, pp. 86-93.
- REBERS, P. A. e LANDRETH, R. E., (1997)**, *Municipal Solid Wastes. Technology & Industrial Arts*. CRC Press. Disponível em <http://books.google.com>. Acesso em 2006.
- REVISTA PETRO & QUÍMICA**. Edição 270 – MARÇO/2005. Disponível em http://www.clube-do-petróleo-e-gas.com.br/reportagens/ed_270/270.html. Acesso em 2006.
- RPBC, (2003)**, Refinaria Presidente Bernardes – Cubatão. Visita à UCP II.
- SALVADOR, S. et al., (2002)**, Reaction Rates for the Oxidation of Highly Sulphurised Petroleum cokes: The Influence of Thermogravimetric Conditions and Some Coke Properties. *Fuel*, 715-720.
- SANIERI, A et al., (2004)**, Pipeline Transportation of Heavy Oils, a Strategic, Economic and Technological Challenge. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. Vol. 59 (2004) no 5. pp. 455-466.
- SEMA-PR**. Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Paraná. 2004.
- SILVA, R. J., (1999)**, Termodinâmica: Equilíbrio Químico, Cinética das Reações, Análise Exergética e Termoeconomia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Programa de Mestrado. Escola Federal de Itajubá.
- SILVA, R. J., (2002)**, Combustíveis e Combustão. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Programa de Doutorado. Universidade Federal de Itajubá.
- SMITH, J. M. e VAN NESS, H. C.,(1987)**, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill International Edition. Fourth Edition. Singapore.
- SMITH, J., M. et al., (2000)**, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Quinta Edição Editora L.T.C.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do cimento, Presskit julho/2004 Disponível em <http://www,snic,com,br>, Acesso em 02/02/2005.

SODERBERG B.et al., (2006) A Crash Programme Scenario for the Canadian Oil Sands Industry. Energy Police. Article in press.

SPEIGHT, J., G., (2004), New Approaches to Hydroprocessing.Catalysis Today. Article im Press.

STC – Sumitomo Titanium Corporation. Titanium Manufacturing Process & Products. Disponível em <http://www.sumitomo-ti.co.jp/titan e/titan.html> . Acesso em 2006.

SWAIN, E. J., (1997), Gravity, sulfur content of U.S. crude slate holding steady. Oil & Gas Journal/Jan. 1997.

SWAIN., E., J., (2003), Petroleum coke production from US refineries will increase. Oil & Gas Journal/Nov.3. 2003.

SZKLO, A. S., (2005), Fundamentos do refino de petróleo. Editora Interciência.

SZKLO, A. S., (2006),”Placing Brazil´s Heavy Acid Oils on International Markets”, Energy Policy 34, pp. 692-705.

THE FRANKLIN INSTITUTE ON LINE – Thomas Alva Edison. Disponível em <http://www.fi.edu/>. Acesso em 2005.

THOMAS, J. E., (2001), Fundamentos de engenharia de petróleo. Editora Interciência.

UBA – Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingenieria. Processos de destilación atmosférica de crudos y al vacío. Disponível em <http://www.fi.uba/materias/7605/Archivos/Refineria.pdf>. Acesso em 2006.

UFBA – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica. DCTM. Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais. Cimento Portland. Disponível em http://www.entop.ufba.br/UNIDADE02_03_CIMENTO.pdf. Acesso em 2006.

- USC** – United States Congress, 28 Mar 2007, http://www.house.gov/jec/publications/109/06-26-06_oil_sands.pdf.
- USDE** – United State Department of Energy. A Literature Review on Cold Cracking of Petroleum Crude Oil. Energy Policy Act of 2005 Section 1406. Disponível em [http://www.fossil.energy.gov/epact/cold cracking report.pdf](http://www.fossil.energy.gov/epact/cold_cracking_report.pdf). Acesso em 2007.
- USGS** – United States Geological Service. Heavy Oil and Natural Bitumen – Strategic Petroleum Resources. USGS Fact Sheet FS – 070 – 03. 2003.
- USGS** – United States Geological Survey. China’s Growing Appetite for Minerals. Open File Report 2004 – 1374.
- WAN WYLEN, G;. J. et SONTAG, R., E., (1970)**, Fundamentos da Termodinâmica Clássica. Editora Edgard Blücher Ltda e Editora da Universidade de São Paulo.
- WARBIRDFORUM** – The Warbird’s Forum. Frank Whittle. Disponível em <http://www.warbirdforum.com/whittle.htm>. Acesso em 2005.
- WC** – World Cement. Specific Heat Consumption in varius Kiln Systems. Disponível www.cement.org.au/technical/cement_production_right.htm. Acesso em 08/06/2006.
- WEC** – World Energy Council. Natural Bitumen and Extra-heavy Oil. The Complete 2001 Survey of Energy Resources. Disponível em <http://www.worldenergy.org/wec-geis/publications/reports/ser/bitumen/bitumen.asp>. Acesso em 2006.
- WHOC** – World Heavy Oil Conference, 2006, Paper 2006-727, 17 Mar 2007, <http://www.capc.cn/newsinfoe.asp>.
- WIKIPEDIA** – Primeira Refinaria de Petróleo. John D. Rockefeller. Disponível em http://wikipedia.qwika.com/en2pt/John_D_Rockefeller. Acesso em 12/10/2005.
- WITTCOFF, H., A. et al., (2004)**, Industrial organic chemical. Wiley – IEEE. 2004. Disponível em <http://books.google.com>. Acesso em 2005.

WORLD CEMENT REGIONAL REVIEW, July 2004, Disponível em <http://www.palladian-publications.com>, Acesso em 30/01/2005,

WOS – Western Oil Sands (2006). Scotford Upgrader. Disponível em <http://www.westernoilsands.com/index.html>. Acesso em 2006.

WU, W. et CHEN, J., (1998), Characteristics of Chine Heavy Crudes. Journal of Petroleum Science and Engineering 22 (1999) 25 – 30.

WWC – World Cement. China. China Update. Disponível em www.worldcement.com. Acesso em 08/05/2006.

ZAHNER, L. W., (1995), Architectural Metals. John Wiley and Sons. Disponível em <http://books.google.com>. Acesso em 2006.

ZHAO, S. et al. (2004), Feedstock characteristic index and critical properties of heavy crudes and petroleum residua. Journal of Petroleum Science & Engineering.

ZÍLIO, E., L. e PINTO, U., B., (2002), Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 45 (1): 21 – 25, jan/mar. 2002. Disponível em <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em: 2004.

ZIVKOVIC, Z., D. et MILOSAVLJEVIC, N., (1990) Kinetics and Mechanism of Pyrite Oxidation. Thermochemica Acta, 157 (1990) 215 – 219.

Apêndice A

ENERGIA LIVRE DE GIBBS E CONSTANTES DE EQUILÍBRIO PARA OS COMPOSTOS DAS FIGURAS 5.1 E 5.2

A.1 CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS E DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

Seguem-se os cálculos da Energia Livre de Gibbs e das constantes de equilíbrio para as substâncias químicas apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2.

Cálculo da energia livre de Gibbs para a Equação (1A)



$$T := 298, 498 .. 1998 \quad \text{K}$$

$$T_0 := 298 \quad \text{K}$$

CaSO₃

$$\text{HCaSO}_3(T) := -288400 + \int_{T_0}^T \left(19.68 + 0.001183 T - \frac{307600}{T^2} \right) dT$$

$$\text{SCaSO}_3(T) := 21.2 + \int_{T_0}^T \frac{\left(19.68 + 0.001183 \cdot T - \frac{307600}{T^2} \right)}{T} dT$$

$$\text{GCaSO}_3(T) := \text{HCaSO}_3(T) - T \cdot \text{SCaSO}_3(T)$$

CO₂

$$\text{HCO}_2(T) := -94500 + \int_{T_0}^T \left(10.34 + 0.00274 T - \frac{195500}{T^2} \right) dT$$

$$\text{SCO}_2(T) := 21.2 + \int_{T_0}^T \frac{\left(10.34 + 0.00274 \cdot T - \frac{195500}{T^2} \right)}{T} dT$$

$$\text{GCO}_2(T) := \text{HCO}_2(T) - T \cdot \text{SCO}_2(T)$$

CaCO₃

$$\text{HCaCO}_3(T) := -288400 + \int_{T_0}^T \left(19.68 + 0.01189 \cdot T - \frac{307600}{T^2} \right) dT$$

$$\text{SCaCO}_3(T) := 21.2 + \int_{T_0}^T \frac{\left(19.68 + 0.01189 \cdot T - \frac{307600}{T^2} \right)}{T} dT$$

$$\text{GCaCO}_3(T) := \text{HCaCO}_3(T) - T \cdot \text{SCaCO}_3(T)$$

SO₂

$$\text{HSO}_2(T) := -70950 + \int_{T_0}^T \left(7.70 + 0.00530 \cdot T - 0.00000083 \cdot T^2 \right) dT$$

$$\text{SSO}_2(T) := 21.2 + \int_{T_0}^T \frac{\left(7.70 + 0.00530 \cdot T - 0.00000083 \cdot T^2 \right)}{T} dT$$

$$\text{GSO}_2(T) := \text{HSO}_2(T) - T \cdot \text{SSO}_2(T)$$

$$\text{GREAÇÃO}(T) := \text{GCaSO}_3(T) + \text{GCO}_2(T) - \text{GCaCO}_3(T) - \text{GSO}_2(T)$$

Tabela 1A - Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) X Temperatura (K)

T =	GRECÃO (T) =
298	-23550
498	-23349
698	-22777
898	-21826
1098	-20481
1298	-18733
1498	-16575
1698	-14004
1898	-11020

$$k(T) := e^{\left(\frac{- \text{GRECÃO (T)}}{1.987 \cdot T} \right)}$$

Tabela 2A - Logaritmo da constante de equilíbrio X Temperatura (K)

T =	ln(k(T)) =
298	40
498	24
698	16
898	12
1098	9
1298	7
1498	6
1698	4
1898	3

Estudo do equilíbrio para a equação 2A



$$T := 1073, 1083 .. 1123 \quad K$$

$$\Delta H_{\text{CaSO}_3}(T) := -342420 + \int_{823}^T (17.7 + 0.01014 \cdot T - 8.3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 108000 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta S_{\text{CaSO}_3}(T) := 25.5 + \int_{823}^T \frac{(17.7 + 0.01014 \cdot T - 8.3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 108000 \cdot T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{CaSO}_3}(T) := \Delta H_{\text{CaSO}_3}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{CaSO}_3}(T)$$

$$\Delta H_{\text{CaO}}(T) := -151790 + \int_{823}^T (10.00 + 0.00484 \cdot T - 108000 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta S_{\text{CaO}}(T) := 9.5 + \int_{823}^T \frac{(10.00 + 0.00484 \cdot T - 108000 \cdot T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{CaO}}(T) := \Delta H_{\text{CaO}}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{CaO}}(T)$$

$$\Delta H_{\text{SO}_2}(T) := -70950 + \int_{823}^T (7.70 + 0.0053 \cdot T - 8.3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) dT$$

$$\Delta S_{\text{SO}_2}(T) := 25.5 + \int_{823}^T \frac{(7.70 + 0.0053 \cdot T - 8.3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{SO}_2}(T) := \Delta H_{\text{SO}_2}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{SO}_2}(T)$$

$$\Delta GR(T) := 4.186 \cdot (\Delta G_{CaSO_3}(T) - \Delta G_{CaO}(T) - \Delta G_{SO_2}(T))$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta GR(T)}{8.314 \cdot T} \right)}$$

Tabela 3A - Variação da energia livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio em função da temperatura (oC e K)

T - 273 =	T =	$\Delta GR(T) =$	K(T) =
800	1073	-458310	$2.05 \cdot 10^{22}$
810	1083	-457913	$1.221 \cdot 10^{22}$
820	1093	-457515	$7.337 \cdot 10^{21}$
830	1103	-457117	$4.451 \cdot 10^{21}$
840	1113	-456720	$2.724 \cdot 10^{21}$
850	1123	-456322	$1.682 \cdot 10^{21}$

Estudo do equilíbrio para a equação 3A



VALORES PARA O INTERVALO DE 298 A 514 K.

$$T := 298, 348.. 514$$

$$\Delta\text{HNa}_2\text{SO}_4(T) := -333500 + 14.97 \cdot T + 26.45 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 6815$$

$$\Delta\text{SNa}_2\text{SO}_4(T) := 35.73 + 14.97 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 26.45 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GNa}_2\text{SO}_4(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HNa}_2\text{SO}_4(T) - \Delta\text{SNa}_2\text{SO}_4(T))$$

$$\Delta\text{HNa}_2\text{O}(T) := -100700 + 15.70 \cdot T + 2.70 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 4921$$

$$\Delta\text{SNa}_2\text{O}(T) := 17.0 + 15.70 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 2.70 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GNa}_2\text{O}(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HNa}_2\text{O}(T) - \Delta\text{SNa}_2\text{O}(T))$$

$$\Delta\text{HSO}_2(T) := -70944 + 11.04 \cdot T + 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 3992$$

$$\Delta\text{SSO}_2(T) := 59.7 + 11.04 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 1.84 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GSO}_2(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HSO}_2(T) - \Delta\text{SSO}_2(T))$$

$$\Delta\text{HO}_2(T) := -0 + 7.16 \cdot T + 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.40 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2313$$

$$\Delta\text{SO}_2(T) := 7.02 + 7.16 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0.40 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GO}_2(T) := 0.5 \cdot 4.186 \cdot (\Delta\text{HO}_2(T) - \Delta\text{SO}_2(T))$$

$$\Delta G_R(T) := \Delta G_{Na_2SO_4}(T) - \Delta G_{Na_2O}(T) - \Delta G_{SO_2}(T) - \Delta G_{O_2}(T)$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta G_R(T)}{8.314 \cdot T}\right)}$$

Tabela 4 A -Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio em função da temperatura (K)

$\Delta G_R(T) =$	$T =$	$K(T) =$
-677347	298	$5.4 \cdot 10^{118}$
-677098	348	$4.324 \cdot 10^{101}$
-676482	398	$6.118 \cdot 10^{88}$
-675463	448	$5.736 \cdot 10^{78}$
-674021	498	$5.01 \cdot 10^{70}$

Estudo do equilíbrio para a equação 4A



VALORES PARA O INTERVALO DE 514 A 1157 K.

$$T := 514,564..1157$$

$$\Delta\text{HNa}_2\text{SO}_4(T) := -333500 + 29,06 \cdot T + 9,67 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 7837$$

$$\Delta\text{SNa}_2\text{SO}_4(T) := 35,73 + 29,06 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 9,67 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0,5 \cdot 0 \cdot 10^5 \left(T^{-2} - 298^{-2}\right)$$

$$\Delta\text{GNa}_2\text{SO}_4(T) := 4,186 \cdot (\Delta\text{HNa}_2\text{SO}_4(T) - \Delta\text{SNa}_2\text{SO}_4(T))$$

$$\Delta\text{HNa}_2\text{O}(T) := -100700 + 15,70 \cdot T + 2,70 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 4921$$

$$\Delta\text{SNa}_2\text{O}(T) := 17,0 + 15,70 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 2,70 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0,5 \cdot 0 \cdot 10^5 \left(T^{-2} - 298^{-2}\right)$$

$$\Delta\text{GNa}_2\text{O}(T) := 4,186 \cdot (\Delta\text{HNa}_2\text{O}(T) - \Delta\text{SNa}_2\text{O}(T))$$

$$\Delta\text{HSO}_2(T) := -70944 + 11,04 \cdot T + 0,94 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 3992$$

$$\Delta\text{SSO}_2(T) := 59,7 + 11,04 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0,94 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0,5 \cdot 1,84 \cdot 10^5 \left(T^{-2} - 298^{-2}\right)$$

$$\Delta\text{GSO}_2(T) := 4,186 \cdot (\Delta\text{HSO}_2(T) - \Delta\text{SSO}_2(T))$$

$$\Delta\text{HO}_2(T) := -0 + 7,16 \cdot T + 0,50 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,40 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2313$$

$$\Delta\text{SO}_2(T) := 7,02 + 7,16 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0,50 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0,5 \cdot 0,40 \cdot 10^5 \left(T^{-2} - 298^{-2}\right)$$

$$\Delta\text{GO}_2(T) := 0,5 \cdot 4,186 \cdot (\Delta\text{HO}_2(T) - \Delta\text{SO}_2(T))$$

$$\Delta GR(T) := \Delta GNa_2SO_4(T) - \Delta GNa_2O(T) - \Delta GSO_2(T) - \Delta GO_2(T)$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta GR(T)}{8.314 \cdot T}\right)}$$

Tabela 5A - Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio X temperatura (K)

T =	$\Delta GR(T) =$	K(T) =
514	-665989	$4.817 \cdot 10^{67}$
564	-664803	$3.739 \cdot 10^{61}$
614	-663521	$2.815 \cdot 10^{56}$
664	-662136	$1.23 \cdot 10^{52}$
714	-660645	$2.153 \cdot 10^{48}$
764	-659044	$1.149 \cdot 10^{45}$
814	-657332	$1.523 \cdot 10^{42}$
864	-655508	$4.279 \cdot 10^{39}$
914	-653569	$2.251 \cdot 10^{37}$
964	-651514	$2.013 \cdot 10^{35}$
1014	-649343	$2.826 \cdot 10^{33}$
1064	-647056	$5.846 \cdot 10^{31}$
1114	-644651	$1.692 \cdot 10^{30}$

Estudo do equilíbrio para a equação 5 A



VALORES PARA O INTERVALO DE 1157 A 2000 K.

$$T := 1157, 1207 .. 2000$$

$$\Delta\text{HNa}_2\text{SO}_4(T) := -333500 + 47.18 \cdot T + 0 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 10190$$

$$\Delta\text{SNa}_2\text{SO}_4(T) := 35.73 + 47.18 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GNa}_2\text{SO}_4(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HNa}_2\text{SO}_4(T) - \Delta\text{SNa}_2\text{SO}_4(T))$$

$$\Delta\text{HNa}_2\text{O}(T) := -100700 + 15.70 \cdot T + 2.70 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 4921$$

$$\Delta\text{SNa}_2\text{O}(T) := 17.0 + 15.70 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 2.70 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GNa}_2\text{O}(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HNa}_2\text{O}(T) - \Delta\text{SNa}_2\text{O}(T))$$

$$\Delta\text{HSO}_2(T) := -70944 + 11.04 \cdot T + 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 3992$$

$$\Delta\text{SSO}_2(T) := 59.7 + 11.04 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 1.84 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GSO}_2(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HSO}_2(T) - \Delta\text{SSO}_2(T))$$

$$\Delta\text{HO}_2(T) := -0 + 7.16 \cdot T + 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.40 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2313$$

$$\Delta\text{SO}_2(T) := 7.02 + 7.16 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0.40 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GO}_2(T) := 0.5 \cdot 4.186 \cdot (\Delta\text{HO}_2(T) - \Delta\text{SO}_2(T))$$

$$\Delta GR(T) := \Delta G_{Na_2SO_4}(T) - \Delta G_{Na_2O}(T) - \Delta G_{SO_2}(T) - \Delta G_{O_2}(T)$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta GR(T)}{8.314 \cdot T}\right)}$$

Tabela 6A - Energia livre de Gibbs (kJ/kmo) e constante de equilíbrio X temperatura (K)

T =	$\Delta GR(T) =$	$K(T) =$
1157	-618799	$8.664 \cdot 10^{27}$
1207	-617166	$5.125 \cdot 10^{26}$
1257	-615616	$3.827 \cdot 10^{25}$
1307	-614150	$3.512 \cdot 10^{24}$
1357	-612768	$3.872 \cdot 10^{23}$
1407	-611468	$5.029 \cdot 10^{22}$
1457	-610251	$7.564 \cdot 10^{21}$
1507	-609116	$1.299 \cdot 10^{21}$
1557	-608065	$2.513 \cdot 10^{20}$
1607	-607096	$5.42 \cdot 10^{19}$
1657	-606209	$1.29 \cdot 10^{19}$
1707	-605404	$3.359 \cdot 10^{18}$
1757	-604682	$9.495 \cdot 10^{17}$
1807	-604042	$2.894 \cdot 10^{17}$
1857	-603484	$9.456 \cdot 10^{16}$
1907	-603008	$3.293 \cdot 10^{16}$

Estudo do equilíbrio para a equação 6A



VALORES PARA O INTERVALO DE 298 A 856 K.

$$T := 298, 348.. 856$$

$$\Delta\text{HK}_2\text{SO}_4(T) := -342600 + 28.77 \cdot T + 11.9 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 4.26 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 11064$$

$$\Delta\text{SK}_2\text{SO}_4(T) := 42.0 + 28.77 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 11.9 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 4.26 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GK}_2\text{SO}_4(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HK}_2\text{SO}_4(T) - \Delta\text{SK}_2\text{SO}_4(T))$$

$$\Delta\text{HK}_2\text{O}(T) := -86400 + 13.89 \cdot T + 0.26 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.24 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 4084$$

$$\Delta\text{SK}_2\text{O}(T) := 23.5 + 13.89 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.26 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) - 0.5 \cdot 0.24 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GK}_2\text{O}(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HK}_2\text{O}(T) - \Delta\text{SK}_2\text{O}(T))$$

$$\Delta\text{HSO}_2(T) := -70944 + 11.04 \cdot T + 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 3992$$

$$\Delta\text{SSO}_2(T) := 59.7 + 11.04 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 1.84 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GSO}_2(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HSO}_2(T) - \Delta\text{SSO}_2(T))$$

$$\Delta\text{HO}_2(T) := -0 + 7.16 \cdot T + 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.40 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2313$$

$$\Delta\text{SO}_2(T) := 7.02 + 7.16 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0.40 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GO}_2(T) := 0.5 \cdot 4.186 \cdot (\Delta\text{HO}_2(T) - \Delta\text{SO}_2(T))$$

$$\Delta GR(T) := \Delta GK2SO4(T) - \Delta GK2O(T) - \Delta GSO2(T) - \Delta GO2(T)$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta GR(T)}{8.314 \cdot T}\right)}$$

Tabela 7A - Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio X temperatura (K)

T =	$\Delta GR(T) =$	K(T) =
298	-775297	$7.98 \cdot 10^{135}$
348	-774329	$1.701 \cdot 10^{116}$
398	-773018	$2.862 \cdot 10^{101}$
448	-771406	$8.819 \cdot 10^{89}$
498	-769517	$5.208 \cdot 10^{80}$
548	-767368	$1.403 \cdot 10^{73}$
598	-764968	$6.63 \cdot 10^{66}$
648	-762325	$2.835 \cdot 10^{61}$
698	-759445	$6.838 \cdot 10^{56}$
748	-756331	$6.582 \cdot 10^{52}$
798	-752986	$1.95 \cdot 10^{49}$
848	-749412	$1.457 \cdot 10^{46}$

Estudo do equilíbrio para a equação 7A



VALORES PARA O INTERVALO DE 856 A 1342 K.

$$T := 856,906..1342$$

$$\Delta\text{HK}_2\text{SO}_4(T) := -342600 + 36.60 \cdot T + 6.70 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.10^5 \cdot T^{-1} - 8747$$

$$\Delta\text{SK}_2\text{SO}_4(T) := 42.0 + 36.60 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 6.70 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0.10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GK}_2\text{SO}_4(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HK}_2\text{SO}_4(T) - \Delta\text{SK}_2\text{SO}_4(T))$$

$$\Delta\text{HK}_2\text{O}(T) := -86400 + 13.89 \cdot T + 0.26 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.24 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 4084$$

$$\Delta\text{SK}_2\text{O}(T) := 23.5 + 13.89 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.26 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) - 0.5 \cdot 0.24 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GK}_2\text{O}(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HK}_2\text{O}(T) - \Delta\text{SK}_2\text{O}(T))$$

$$\Delta\text{HSO}_2(T) := -70944 + 11.04 \cdot T + 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 3992$$

$$\Delta\text{SSO}_2(T) := 59.7 + 11.04 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 1.84 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GSO}_2(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HSO}_2(T) - \Delta\text{SSO}_2(T))$$

$$\Delta\text{HO}_2(T) := -0 + 7.16 \cdot T + 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.40 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2313$$

$$\Delta\text{SO}_2(T) := 7.02 + 7.16 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0.40 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GO}_2(T) := 0.5 \cdot 4.186 \cdot (\Delta\text{HO}_2(T) - \Delta\text{SO}_2(T))$$

$$\Delta GR(T) := \Delta GK2SO4(T) - \Delta GK2O(T) - \Delta GSO2(T) - \Delta GO2(T)$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta GR(T)}{8.314 \cdot T}\right)}$$

Tabela 8A - Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio X temperatura (K)

T =	$\Delta GR(T) =$	K(T) =
856	-729115	$3.115 \cdot 10^{44}$
906	-725441	$6.702 \cdot 10^{41}$
956	-721663	$2.705 \cdot 10^{39}$
1006	-717778	$1.865 \cdot 10^{37}$
1056	-713788	$2.035 \cdot 10^{35}$
1106	-709690	$3.302 \cdot 10^{33}$
1156	-705486	$7.568 \cdot 10^{31}$
1206	-701174	$2.347 \cdot 10^{30}$
1256	-696754	$9.5 \cdot 10^{28}$
1306	-692226	$4.866 \cdot 10^{27}$

Estudo do equilíbrio para a Equação 8A.



VALORES PARA O INTERVALO DE 1342 A 1700 K.

$$T := 1342, 1392.. 2000$$

$$\Delta\text{HK}_2\text{SO}_4(T) := -342600 + 47.8 \cdot T + 0 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 6680$$

$$\Delta\text{SK}_2\text{SO}_4(T) := 42.0 + 47.8 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GK}_2\text{SO}_4(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HK}_2\text{SO}_4(T) - \Delta\text{SK}_2\text{SO}_4(T))$$

$$\Delta\text{HK}_2\text{O}(T) := -86400 + 13.89 \cdot T + 0.26 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.24 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 4084$$

$$\Delta\text{SK}_2\text{O}(T) := 23.5 + 13.89 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.26 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) - 0.5 \cdot 0.24 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GK}_2\text{O}(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HK}_2\text{O}(T) - \Delta\text{SK}_2\text{O}(T))$$

$$\Delta\text{HSO}_2(T) := -70944 + 11.04 \cdot T + 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 3992$$

$$\Delta\text{SSO}_2(T) := 59.7 + 11.04 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 1.84 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GSO}_2(T) := 4.186 \cdot (\Delta\text{HSO}_2(T) - \Delta\text{SSO}_2(T))$$

$$\Delta\text{HO}_2(T) := -0 + 7.16 \cdot T + 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.40 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2313$$

$$\Delta\text{SO}_2(T) := 7.02 + 7.16 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + 0.5 \cdot 0.40 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta\text{GO}_2(T) := 0.5 \cdot 4.186 \cdot (\Delta\text{HO}_2(T) - \Delta\text{SO}_2(T))$$

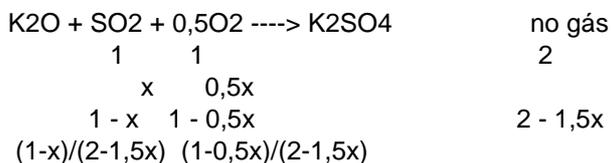
$$\Delta GR(T) := \Delta GK2SO4(T) - \Delta GK2O(T) - \Delta GSO2(T) - \Delta GO2(T)$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta GR(T)}{8.314 \cdot T}\right)}$$

Tabela 9A - Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) x temperatura (Celsius e K)

T - 273 =	T =	$\Delta GR(T) =$	K(T) =
1069	1342	-667852	$9.902 \cdot 10^{25}$
1119	1392	-664626	$8.728 \cdot 10^{24}$
1169	1442	-661432	$9.129 \cdot 10^{23}$
1219	1492	-658270	$1.114 \cdot 10^{23}$
1269	1542	-655139	$1.561 \cdot 10^{22}$
1319	1592	-652039	$2.481 \cdot 10^{21}$
1369	1642	-648971	$4.421 \cdot 10^{20}$
1419	1692	-645934	$8.743 \cdot 10^{19}$
1469	1742	-642927	$1.902 \cdot 10^{19}$
1519	1792	-639952	$4.513 \cdot 10^{18}$
1569	1842	-637008	$1.16 \cdot 10^{18}$
1619	1892	-634094	$3.212 \cdot 10^{17}$
1669	1942	-631212	$9.518 \cdot 10^{16}$
1719	1992	-628360	$3.003 \cdot 10^{16}$

Cálculos do equilíbrio da Equação 8A.



$$K = (y_{SO2})^{-1} \cdot (y_{O2})^{-0,5}$$

Cálculos:

$$K := 4.88 \cdot 10^2 \quad x := 0$$

Given

$$\left(\frac{1-x}{2-1,5x}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{1-0,5x}{2-1,5x}\right)^{-0,5} = K$$

$$\text{Find}(x) = 0.999$$

Estudo do equilíbrio para a equação 9A.



utilizando coeficientes de Leitner e Carvalho (298 a 2000K)

$$T := 298,498..1998$$

$$\Delta \text{HCaSO}_4(T) := -342400 + 26.27 \cdot T + 1.73 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3.6 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 9199$$

$$\Delta \text{SCaSO}_4(T) := 25.50 + 26.27 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 1.73 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + \left(\frac{3.6}{2}\right) \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta \text{GCaSO}_4(T) := \Delta \text{HCaSO}_4(T) - T \cdot \Delta \text{SCaSO}_4(T)$$

$$\Delta \text{HCaO}(T) := -151600 + 11.67 \cdot T + 0.54 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.56 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 4051$$

$$\Delta \text{SCaO}(T) := 9.50 + 11.67 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.54 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + \left(\frac{1.56}{2}\right) \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta \text{GCaO}(T) := \Delta \text{HCaO}(T) - T \cdot \Delta \text{SCaO}(T)$$

$$\Delta \text{HSO}_2(T) := -70950 + 11.04 \cdot T + 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 3992$$

$$\Delta \text{SSO}_2(T) := 59.25 + 11.04 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.94 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + \left(\frac{1.84}{2}\right) \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta \text{GSO}_2(T) := \Delta \text{HSO}_2(T) - T \cdot \Delta \text{SSO}_2(T)$$

$$\Delta \text{HO}_2(T) := 0 + 7.16 \cdot T + 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.40 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2313$$

$$\Delta \text{SO}_2(T) := 49.00 + 7.16 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 2 \cdot 0.50 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + \left(\frac{0.40}{2}\right) \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\Delta \text{GO}_2(T) := 0.5 \cdot (\Delta \text{HO}_2(T) - T \cdot \Delta \text{SO}_2(T))$$

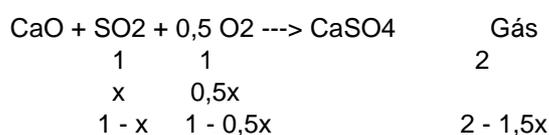
$$\Delta \text{GR}(T) := 4.186 \cdot (\Delta \text{GCaSO}_4(T) - \Delta \text{GCaO}(T) - \Delta \text{GSO}_2(T) - \Delta \text{GO}_2(T))$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta \text{GR}(T)}{8.314 \cdot T}\right)}$$

Tabela 10 A - Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio x temperatura (oC e K)

T - 273 =	T =	$\Delta G_R(T) =$	K(T) =	$\ln(K(T)) =$
25	298	-417202	$1.35 \cdot 10^{73}$	168.391
225	498	-360477	$6.48 \cdot 10^{37}$	87.064
425	698	-303745	$5.39 \cdot 10^{22}$	52.341
625	898	-247008	$2.34 \cdot 10^{14}$	33.085
825	1098	-190268	$1.13 \cdot 10^9$	20.843
1025	1298	-133524	$2.36 \cdot 10^5$	12.373
1225	1498	-76778	$4.76 \cdot 10^2$	6.165
1425	1698	-20029	$4.13 \cdot 10^0$	1.419
1625	1898	36721	$9.76 \cdot 10^{-2}$	-2.327

Cálculo da conversão para a equação abaixo, considerando que, inicialmente, haja 1 mol de SO₂ e 1 mol de O₂



$$y_{\text{SO}_2} = (1 - x)/(2 - 1,5x)$$

$$y_{\text{O}_2} = (1 - 0,5x)/(2 - 1,5x)$$

$$K = (y_{\text{SO}_2})^{-1} \cdot (y_{\text{O}_2})^{-0,5}$$

Cálculos no mathcad

1716 K

$$K := 1.65 \quad x := 0$$

Given

$$\left(\frac{1 - x}{2 - 1,5x} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{1 - 0,5x}{2 - 1,5x} \right)^{-0,5} = K$$

Find(x) = ■

Os valores constantes das Tabelas 11A e 12A foram obtidos a partir das planilhas de cálculo dos valores da Energia Livre de Gibbs e das constantes de equilíbrio em função da temperatura. Com esses valores foram construídos os gráficos das Figuras 5.1 e 5.2.

Tabela 11^a - Valores para traçar o gráfico "Energia Livre de Gibbs x Temperatura"

	298	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700	1900
K ₂ O	-695792	-695257	-643163	-594265	-554930	-530345	-514031	-492672	-471951	-451852
Na ₂ O	-594967	-594414	-539617	-487409	-429798	-380796	-333561	-288118	-244479	-202657
CaO	-417202	-416635	-359909	-303178	-246441	-189700	-132957	-76210,4	-19462	37288,45
CaO*	-447741	-447379	-411144	-374840	-338438	-301911	-265232	-228372	-191303	-153998
CaCO ₃	-317543	-317481	-310218	-300695	-288839	-274613	-257995	-238968	-217521	-193645

Tabela 12A - Valores para traçar o gráfico "Ln K x T"

	298	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700	1900
K ₂ O	280,8361	278,7496	154,718	102,111	74,16272	57,99039	47,5594	39,50537	33,39164	28,60436
Na ₂ O	240,1414	238,3183	129,8093	83,75021	57,4396	41,63801	30,86188	23,10305	17,29748	12,82914
CaO	168,3914	167,0413	86,57913	52,09415	32,93517	20,74269	12,30145	6,111008	1,37698	-2,36054
CaO*	180,7176	179,3676	98,90401	64,40766	45,23001	33,01238	24,53988	18,31223	13,53515	9,748821
CaCO ₃	128,1671	127,2879	74,6255	51,6675	38,60139	30,02749	23,87033	19,16193	15,39016	12,25867

OBS. $K_2O = K_2O + SO_2 + 0,5 O_2 \rightarrow K_2SO_4$
 $Na_2O = Na_2O + SO_2 + 0,5 O_2 \rightarrow Na_2SO_4$
 $CaO = CaO + SO_2 + 0,5 O_2 \rightarrow CaSO_4$
 $CaO^* = CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3$
 $CaCO_3 = CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2$

Apêndice B

QUANTIDADE NECESSÁRIA DE MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

B.1 CÁLCULO DA QUANTIDADE DE MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE UMA TONELADA DE CLÍNQUER.

Seguem-se os cálculos da quantidade de matéria-prima para a produção de uma tonelada de clínquer em função das composições do coque de petróleo e do cru, conforme as Tabelas 6.1 e 6.2 e a Equação 6.12.

Cálculo da massa de cru em função da quantidade de clínquer e da composição do cru e do clínquer.

Dados obtidos das Tabelas 37, 42 e 50 e das Equações 5.48 e 5.49.

$$p1 := 0.0023 \quad p2 := 0.7811 \quad p3 := 0.0101 \quad p4 := 0.0033 \quad p5 := 0.0882$$

$$mCru := \frac{1 - p4 \cdot p5}{1 - p1 - 0.44p2 - 0.523p3}$$

$$mCru = 1.541 \quad \frac{tCru}{tClínquer}$$

Apêndice C

EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS NO FORNO ROTATIVO

C.1 CÁLCULO DA CONVERSÃO DAS EQUAÇÕES 5.55, 5.56 E 5.57

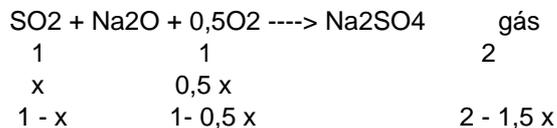
Seguem-se os cálculos da conversão das Equações 5.55 a 5.57, mostrando que devido aos altos valores das constantes de equilíbrio, a conversão tende para o valor limite que é 1 (um).

Estudo do equilíbrio da reação química indicada pela Equação 1C.



Moles iniciais: 1 de SO₂, 1 de Na₂O e 1 de O₂

Considerando só os compostos gasosos, obtêm-se os valores:



$$(1 - x)/(2 - 1,5 x) \quad (1 - 0,5 x)/(2 - 1,5 x)$$

$$k = y(\text{SO}_2)^{-1} \cdot y(\text{O}_2)^{-0,5}$$

$$x := 0 \quad k := 3.293 \cdot 10^5$$

Given

$$\left(\frac{1 - x}{2 - 1,5x} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{1 - 0,5x}{2 - 1,5x} \right)^{-0,5} = k$$

$$\text{Find}(x) = 1$$

Variação do valor de k(x) em função do crescimento de x.

$$x := 0,9990, 0,9991.. 0,9999$$

$$k(x) := \left(\frac{1 - x}{2 - 1,5x} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{1 - 0,5x}{2 - 1,5x} \right)^{-0,5}$$

Tabela 1C - Constante de equilíbrio x grau de avanço

x =	k(x) =
0.999	502.001
0.9991	557.556
0.9992	627.001
0.9993	716.286
0.9994	835.334
0.9995	1.002·10 ³
0.9996	1.252·10 ³
0.9997	1.669·10 ³
0.9998	2.502·10 ³
0.9999	5.002·10 ³

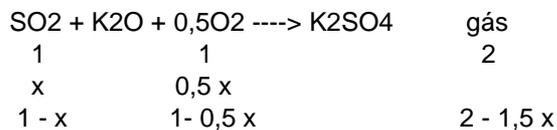
A Tabela 1C mostra o crescimento exponencial da constante de equilíbrio à medida que vai crescendo o valor do grau de avanço da reação indicada pela Equação 1C.

Estudo do equilíbrio da reação química indicada pela Equação 2C.



Moles iniciais: 1 de SO_2 , 1 de K_2O e 1 de O_2

Considerando só os compostos gasosos, obtêm-se os valores:



$$(1 - x)/(2 - 1,5 x) \quad (1 - 0,5 x)/(2 - 1,5 x)$$

$$k = y(\text{SO}_2)^{-1} \cdot y(\text{O}_2)^{-0,5}$$

$$x := 0 \quad k := 3.293 \cdot 10^5$$

Given

$$\left(\frac{1 - x}{2 - 1,5x} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{1 - 0,5x}{2 - 1,5x} \right)^{-0,5} = k$$

$$\text{Find}(x) = 1$$

Variação do valor de $k(x)$ em função do crescimento de x .

$$x := 0,9990, 0,9991.. 0,9999$$

$$k(x) := \left(\frac{1 - x}{2 - 1,5x} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{1 - 0,5x}{2 - 1,5x} \right)^{-0,5}$$

Tabela 2C - Variação da constante de equilíbrio com o grau de avanço.

x =	k(x) =
0.999	502.001
0.9991	557.556
0.9992	627.001
0.9993	716.286
0.9994	835.334
0.9995	$1.002 \cdot 10^3$
0.9996	$1.252 \cdot 10^3$
0.9997	$1.669 \cdot 10^3$
0.9998	$2.502 \cdot 10^3$
0.9999	$5.002 \cdot 10^3$

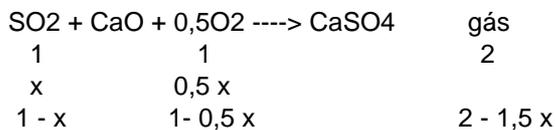
A Tabela 2C mostra o crescimento do valor de $k(x)$ à medida que cresce o valor de x , notando-se o crescimento altamente exponencial de $k(x)$ para valores próximos a 1.

Estudo do equilíbrio da reação química indicada pela Equação 3C.



Moles iniciais: 1 de SO₂, 1 de CaO e 1 de O₂

Considerando só os compostos gasosos, obtêm-se os valores:



$$(1 - x)/(2 - 1,5 x) \quad (1 - 0,5 x)/(2 - 1,5 x)$$

$$k = y(\text{SO}_2)^{-1} \cdot y(\text{O}_2)^{-0,5}$$

$$x := 0 \quad k := 3.293 \cdot 10^5$$

Given

$$\left(\frac{1 - x}{2 - 1,5x} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{1 - 0,5x}{2 - 1,5x} \right)^{-0,5} = k$$

Find(x) = 1

Variação do valor de k(x) em função do crescimento de x.

$$x := 0.9990, 0.9991.. 0.9999$$

$$k(x) := \left(\frac{1 - x}{2 - 1,5x} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{1 - 0,5x}{2 - 1,5x} \right)^{-0,5}$$

Tabela 3C - Valores da constante de equilíbrio x grau de avanço.

x =	k(x) =
0.999	502.001
0.9991	557.556
0.9992	627.001
0.9993	716.286
0.9994	835.334
0.9995	1.002·10 ³
0.9996	1.252·10 ³
0.9997	1.669·10 ³
0.9998	2.502·10 ³
0.9999	5.002·10 ³

A Tabela 3C mostra o crescimento do valor de k(x) à medida que cresce o valor de x, notando-se o crescimento altamente exponencial de k(x) para valores próximos a 1.

Balço de massa para a absorção de SO₂ no forno rotativo

Moles iniciais (kmol/tCLQ): 0,082310 de SO₂, 12,04 de CaO e 0,373767 de O₂. O valor de K_p(1448 K) é 2,20x10⁻⁰⁴ (Tabela 80).

Considerando só os compostos gasosos, obtém-se a Equação 4C:

$$a := 11.97 \quad c := 0.082310 \quad d := 0.373767 \quad K_p := 2.20 \cdot 10^{-04} \quad x_1 := 0$$

Given

$$\frac{(c + d - 1.5 \cdot x_1)^{1.5}}{(c - x_1) \cdot (d - 0.5 \cdot x_1)^{0.5}} = K_p \quad (4C)$$

$$\text{Find}(x_1) = 0.082295$$

Assim, serão absorvidas 0,082295 kmol SO₂/tCLQ. Conversão do SO₂ será:

$$\text{ConvSO}_2 := \frac{0.082295 \cdot 100}{0.082310} \quad \text{ConvSO}_2 = 99.98 \quad \%$$

Apêndice D

EQUAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA PIRITA NO PRÉ-AQUECEDOR

D.1 CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS, CONSTANTE DE EQUILÍBRIO, CONVERSÃO E TEMPO DE RESIDÊNCIA PARA A OXIDAÇÃO DA PIRITA

Seguem-se os cálculos Energia Livre de Gibbs, da constante de equilíbrio, da conversão e do tempo necessário para que ocorra a oxidação da pirita contida na matéria-prima, segundo a Equação 5.66, mostrando que as condições termodinâmicas são favoráveis à realização da oxidação e que, devido aos elevados valores da constante de equilíbrio, a conversão tende para o valor limite que é 1 (um).

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Equação 1D



Substância	Índice
Fe ₂ O ₃	1
SO ₂	2
FeS ₂	3
O ₂	4
SO ₃	5

Coefficientes (cal/mol) obtidos de Perry (1994)

a1 := 24.72	b1 := 0.01604	c1 := -423400	273 – 1097	K
a2 := 7.70	b2 := 0.00530	c2 := -0.00000083	300 – 2500	K
a3 := 10.7	b3 := 0.01336	c3 := 0	273 – 773	K
a4 := 8.27	b4 := 0.000258	c4 := -187700	300 – 5000	K
a5 := 11.84	b5 := 0.00543	c5 := -93850	300 - 2500	K

hf (kcal/mol) e sf (cal/mol.K) obtidos de Carvalho (1977)

hf1 := -196.3	sf1 := 20.9
hf2 := -70.944	sf2 := 59.3
hf3 := -42.4	sf3 := 12.6
hf4 := 0	sf4 := 7.016
hf5 := -104.6	sf5 := 29.1

Cálculos

$$\begin{aligned} T_o &:= 25 + 273.15 & T_o &= 298.15 \quad \text{K} \\ T &:= 373,403.. 823 & & \text{K} \end{aligned}$$

Fe₂O₃ (1)

$$h1(T) := 4.186 \left[hf1 \cdot 1000 + \int_{T_o}^T \left(a1 + b1 \cdot T + \frac{c1}{T^2} \right) dT \right] \quad \text{kJ/kmol}$$

$$s1(T) := 4.186 \left(sf1 + \int_{T_o}^T \frac{a1 + b1 \cdot T + \frac{c1}{T^2}}{T} dT \right) \quad \text{kJ/kmol}$$

$$g1(T) := h1(T) - T \cdot s1(T) \quad \text{kJ/kmol}$$

SO₂ (2)

$$h_2(T) := 4.186 \cdot \left[hf_2 \cdot 1000 + \int_{T_0}^T (a_2 + b_2 \cdot T + c_2 \cdot T^2) dT \right] \quad \text{kJ/kmol}$$

$$s_2(T) := 4.186 \cdot \left(sf_2 + \int_{T_0}^T \frac{a_2 + b_2 \cdot T + c_2 \cdot T^2}{T} dT \right) \quad \text{kJ/kmol}$$

$$g_2(T) := h_2(T) - T \cdot s_2(T) \quad \text{kJ/kmol}$$

SO₃ (5)

$$h_5(T) := 4.186 \cdot \left[hf_5 \cdot 1000 + \int_{T_0}^T (a_5 + b_5 \cdot T + c_5 \cdot T^{-2}) dT \right] \quad \text{kJ/kmol}$$

$$s_5(T) := 4.186 \cdot \left(sf_5 + \int_{T_0}^T \frac{a_5 + b_5 \cdot T + c_5 \cdot T^{-2}}{T} dT \right) \quad \text{kJ/kmol}$$

$$g_5(T) := h_5(T) - T \cdot s_5(T) \quad \text{kJ/kmol}$$

FeS₂ (3)

$$h_3(T) := 4.186 \cdot \left[hf_3 \cdot 1000 + \int_{T_0}^T \left(a_3 + b_3 \cdot T + \frac{c_3}{T^2} \right) dT \right] \quad \text{kJ/kmol}$$

$$s_3(T) := 4.186 \cdot \left(sf_3 + \int_{T_0}^T \frac{a_3 + b_3 \cdot T + \frac{c_3}{T^2}}{T} dT \right) \quad \text{kJ/kmol}$$

$$g_3(T) := h_3(T) - T \cdot s_3(T) \quad \text{kJ/kmol}$$

O2 (4)

$$h_4(T) := 4.186 \left[hf_4 \cdot 1000 + \int_{T_0}^T \left(a_4 + b_4 \cdot T + \frac{c_4}{T^2} \right) dT \right] \quad \text{kJ/kmol}$$

$$s_4(T) := 4.186 \left(sf_4 + \int_{T_0}^T \frac{a_4 + b_4 \cdot T + \frac{c_4}{T^2}}{T} dT \right) \quad \text{kJ/kmol}$$

$$g_4(T) := h_4(T) - T \cdot s_4(T) \quad \text{kJ/kmol}$$

Energia Livre de Gibbs da Equação 1

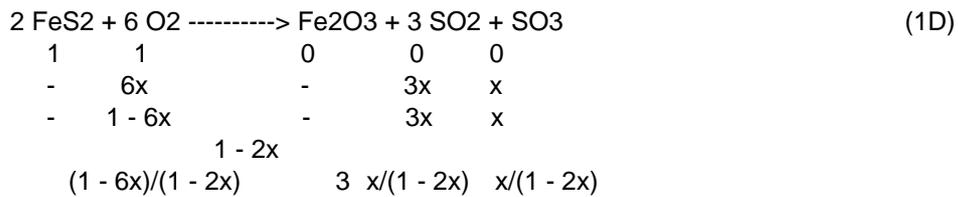
$$G(T) := g_1(T) + 3 \cdot g_2(T) + g_5(T) - 2 \cdot g_3(T) - 6 \cdot g_4(T) \quad \text{kJ/kmol}$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-G(T)}{8.314 \cdot T} \right)}$$

Tabela 1D - Energia Livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio x temperatura

T - 273 =	T =	G(T) =	K(T) =
100	373	-2046172	3.587·10 ²⁸⁶
130	403	-2066234	6.661·10 ²⁶⁷
160	433	-2086256	4.82·10 ²⁵¹
190	463	-2106237	4.262·10 ²³⁷
220	493	-2126179	1.916·10 ²²⁵
250	523	-2146083	2.227·10 ²¹⁴
280	553	-2165950	3.947·10 ²⁰⁴
310	583	-2185783	7·10 ¹⁹⁵
340	613	-2205583	8.867·10 ¹⁸⁷
370	643	-2225351	6.092·10 ¹⁸⁰
400	673	-2245090	1.812·10 ¹⁷⁴
430	703	-2264801	1.934·10 ¹⁶⁸
460	733	-2284485	6.332·10 ¹⁶²
490	763	-2304144	5.576·10 ¹⁵⁷
520	793	-2323779	1.18·10 ¹⁵³
550	823	-2343391	5.459·10 ¹⁴⁸

Cálculos de equilíbrio para a Equação 1D



$$K_p = (P_{\text{SO}_3}) \cdot (P_{\text{SO}_2})^3 \cdot (P_{\text{O}_2})^{-6} \cdot (P/P_0)^{-2}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$K_p = 27x^4 \cdot (1 - 2x)^2 / (1 - 6x)^6$$

No intervalo entre 100 a 550°C os valores de $K(T)$ são decrescente, porém extremamente altos, valendo $K(100 \text{ °C}) = \exp(806)$ e $K(550 \text{ °C}) = \exp(342)$, indicando que a reação química representada pela Equação 1 apresenta alta conversão.

A reação global, para o mecanismo adotado, será representada pela Equação 1D.



Assim, a partir da Equação 1, pode ser feito o cálculo da concentração final de FeS₂ para a temperatura média no pré-aquecedor, no valor de 598 K, considerando, para essa temperatura, o tempo de 0,5015 s para o passo mais lento do mecanismo de oxidação da pirita, conforme Equações 6.19 a 6.23. A quantidade inicial de FeS₂ foi calculada e seu valor é de 0,06 kmol/tCLQ, conforme a Tabela 76. Convertendo para concentração, obtém-se o valor de 0,06 kmol/volume.

$$C_a := 0.0016$$

Given

$$e^{\left[\ln \left[- \left(\frac{1}{18.69} \right) \cdot \ln \left(\frac{C_a}{0.06} \right) \right] + \frac{95}{8.315 \cdot 598} \right]} = 0.5015$$

$$\text{Find}(C_a) = 7.287 \times 10^{-6} \quad \frac{\text{kmol}}{\text{vol}}$$

Convertendo o valor acima e arredondando chega-se a:

$$\text{Quantidade final} = 7,3 \times 10^{-6} \text{ kmol/tCLQ}$$

A quantidade reagente de FeS₂ será:

$$\text{QuantidadeReagente} := 0.06 - 7.3 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{QuantidadeReagente} = 0.06 \quad \frac{\text{kmol}}{\text{tCLQ}}$$

Assim, vê-se que a conversão é praticamente de 100% e os valores envolvidos estão indicados na Tabela 2D.

Tabela 2D - Cálculo estequiométrico para a Equação 1D (Eq. 6.24 no texto)

	2FeS ₂	+ 6O ₂ --->	Fe ₂ O ₃	+ 3SO ₂	+ SO ₃
kmol	-	-	-	-	-
Estequi.	2	6	1	3	1
B.Cálculo	0,06	0	0	0	0
Reag.	0,06	0,18	0	0	0
Prod.	0	0	0,03	0,09	0,03
Totais	0,06	0,18	0,03	0,09	0,03

Apêndice E

ABSORÇÃO DO SO_x PELO CARBONATO DE CÁLCIO NO PRÉ-AQUECEDOR

E.1 CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS, CONSTANTE DE EQUILÍBRIO E CONVERSÃO PARA A ABSORÇÃO DO SO_x PELO CARBONATO DE CÁLCIO

Seguem-se os cálculos Energia Livre de Gibbs, da constante de equilíbrio e da conversão da absorção do SO₂ e SO₃ pelo CaCO₃, no pré-aquecedor, segundo as Equações 5.67 e 5.68, mostrando que as condições termodinâmicas são favoráveis à realização da absorção e que, devido aos elevados valores da constante de equilíbrio, a conversão tende para o valor limite que é 1 (um).

Estudo do equilíbrio para a Equação 1E.



$$T := 373, 403.. 823 \quad K$$

$$\Delta H_{\text{CaSO}_3}(T) := -342400 + \int_{298}^T \left(17.7 + 0.01014 \cdot T - 8.3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 108000 \cdot T^{-2} \right) dT$$

$$\Delta S_{\text{CaSO}_3}(T) := 25.2 + \int_{298}^T \frac{\left(17.7 + 0.01014 \cdot T - 8.3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 108000 \cdot T^{-2} \right)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{CaSO}_3}(T) := \Delta H_{\text{CaSO}_3}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{CaSO}_3}(T)$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2}(T) := -94054 + \int_{298}^T \left(10.34 + 0.00274 \cdot T - 195500 \cdot T^{-2} \right) dT$$

$$\Delta S_{\text{CO}_2}(T) := 51.07 + \int_{298}^T \left(\frac{10.34 + 0.00274 \cdot T - 195500 \cdot T^{-2}}{T} \right) dT$$

$$\Delta G_{\text{CO}_2}(T) := \Delta H_{\text{CO}_2}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{CO}_2}(T)$$

$$\Delta_{\text{H}}\text{CaCO}_3(T) := -288400 + \int_{298}^T \left(19.68 + 0.01189 \cdot T - \frac{307600}{T^2} \right) dT$$

$$\Delta_{\text{S}}\text{CaCO}_3(T) := 21.2 + \int_{298}^T \frac{\left(19.68 + 0.01189 \cdot T - \frac{307600}{T^2} \right)}{T} dT$$

$$\Delta_{\text{G}}\text{CaCO}_3(T) := \Delta_{\text{H}}\text{CaCO}_3(T) - T \cdot \Delta_{\text{S}}\text{CaCO}_3(T)$$

$$\Delta_{\text{H}}\text{SO}_2(T) := -70950 + \int_{298}^T \left(7.70 + 0.00530 \cdot T - 0.00000083 \cdot T^2 \right) dT$$

$$\Delta_{\text{S}}\text{SO}_2(T) := 59.25 + \int_{298}^T \frac{\left(7.70 + 0.00530 \cdot T - 0.00000083 \cdot T^2 \right)}{T} dT$$

$$\Delta_{\text{G}}\text{SO}_2(T) := \Delta_{\text{H}}\text{SO}_2(T) - T \cdot \Delta_{\text{S}}\text{SO}_2(T)$$

$$\Delta_{\text{GR}}(T) := 4.186 \cdot (\Delta_{\text{G}}\text{CaSO}_3(T) + \Delta_{\text{G}}\text{CO}_2(T) - \Delta_{\text{G}}\text{CaCO}_3(T) - \Delta_{\text{G}}\text{SO}_2(T))$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta_{\text{GR}}(T)}{8.314 \cdot T} \right)}$$

Tabela 1E - Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio x temperatura

T =	T - 273 =	$\Delta G_R(T) =$	K(T) =	$\ln(K(T)) =$
373	100	-316206	$1.92 \cdot 10^{44}$	101.965
403	130	-315655	$8.22 \cdot 10^{40}$	94.21
433	160	-315095	$1.03 \cdot 10^{38}$	87.527
463	190	-314524	$3.06 \cdot 10^{35}$	81.708
493	220	-313942	$1.84 \cdot 10^{33}$	76.594
523	250	-313350	$1.98 \cdot 10^{31}$	72.064
553	280	-312746	$3.48 \cdot 10^{29}$	68.023
583	310	-312131	$9.26 \cdot 10^{27}$	64.396
613	340	-311503	$3.5 \cdot 10^{26}$	61.121
643	370	-310864	$1.8 \cdot 10^{25}$	58.15
673	400	-310212	$1.2 \cdot 10^{24}$	55.441
703	430	-309548	$1 \cdot 10^{23}$	52.962
733	460	-308871	$1.03 \cdot 10^{22}$	50.683
763	490	-308181	$1.26 \cdot 10^{21}$	48.582
793	520	-307478	$1.8 \cdot 10^{20}$	46.637
823	550	-306762	$2.95 \cdot 10^{19}$	44.832



início	1	0	1
reação	a	a	
equilíbrio	1 - a	a	1
fração	(1 - a)/1	a/1	

$$K = (\text{PCO}_2) \cdot (\text{PSO}_2)^{-1} \cdot (\text{P/P})^0$$

$$K = a/(1 - a)$$

Rearranjando, chega-se à Equação 2E:

$$a = K/(K+1) \quad (2E)$$

Para T = 373 K (100 °C), K(T) = $1,92 \cdot 10^{44}$

Para T = 823 K (550 °C), K(T) = $2,95 \cdot 10^{19}$

Estes valores aplicados à Equação 2E, mostram que, no intervalo de temperatura considerado, o valor de a é praticamente igual a 1.

Estudo do equilíbrio para a equação 3E, que ocorre no pré-aquecedor



$$T := 373,403 \dots 823 \quad K$$

$$\Delta H_{\text{CaSO}_4}(T) := -342400 + \int_{298}^T (18.52 + 0.02197 \cdot T - 156800 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta S_{\text{CaSO}_4}(T) := 25.2 + \int_{298}^T \frac{(18.52 + 0.02197 \cdot T - 156800 \cdot T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{CaSO}_4}(T) := \Delta H_{\text{CaSO}_4}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{CaSO}_4}(T)$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2}(T) := -94054 + \int_{298}^T (10.34 + 0.00274 \cdot T - 195500 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta S_{\text{CO}_2}(T) := 51.07 + \int_{298}^T \left(\frac{10.34 + 0.00274 \cdot T - 195500 \cdot T^{-2}}{T} \right) dT$$

$$\Delta G_{\text{CO}_2}(T) := \Delta H_{\text{CO}_2}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{CO}_2}(T)$$

$$\Delta H_{\text{CaCO}_3}(T) := -288400 + \int_{298}^T \left(19.68 + 0.01189T - \frac{307600}{T^2} \right) dT$$

$$\Delta S_{\text{CaCO}_3}(T) := 21.2 + \int_{298}^T \frac{\left(19.68 + 0.01189 \cdot T - \frac{307600}{T^2} \right)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{CaCO}_3}(T) := \Delta H_{\text{CaCO}_3}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{CaCO}_3}(T)$$

$$\Delta H_{\text{SO}_3}(T) := -94400 + \int_{298}^T \left(11.84 + 0.005429T - 8.3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 93850T^{-2} \right) dT$$

$$\Delta S_{\text{SO}_3}(T) := 61.2 + \int_{298}^T \frac{\left(11.84 + 0.005429 \cdot T - 8.3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 93850 \cdot T^{-2} \right)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{SO}_3}(T) := \Delta H_{\text{SO}_3}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{SO}_3}(T)$$

$$\Delta G_{\text{R}}(T) := 4.186 \cdot (\Delta G_{\text{CaSO}_4}(T) + \Delta G_{\text{CO}_2}(T) - \Delta G_{\text{CaCO}_3}(T) - \Delta G_{\text{SO}_3}(T))$$

$$K(T) := e^{\left(\frac{-\Delta G_{\text{R}}(T)}{8.314 \cdot T} \right)}$$

Tabela 2E - Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio x temperatura (oC e K)

T =	T - 273 =	$\Delta G_R(T) =$	K(T) =	$\ln(K(T)) =$
373	100	-215035	$1.3 \cdot 10^{30}$	69.341
403	130	-214278	$5.95 \cdot 10^{27}$	63.953
433	160	-213528	$5.75 \cdot 10^{25}$	59.314
463	190	-212787	$1.02 \cdot 10^{24}$	55.278
493	220	-212055	$2.94 \cdot 10^{22}$	51.736
523	250	-211333	$1.28 \cdot 10^{21}$	48.602
553	280	-210623	$7.86 \cdot 10^{19}$	45.811
583	310	-209926	$6.45 \cdot 10^{18}$	43.31
613	340	-209242	$6.77 \cdot 10^{17}$	41.056
643	370	-208573	$8.79 \cdot 10^{16}$	39.015
673	400	-207918	$1.37 \cdot 10^{16}$	37.159
703	430	-207279	$2.52 \cdot 10^{15}$	35.464
733	460	-206656	$5.34 \cdot 10^{14}$	33.911
763	490	-206050	$1.28 \cdot 10^{14}$	32.482
793	520	-205462	$3.42 \cdot 10^{13}$	31.164
823	550	-204892	$1.01 \cdot 10^{13}$	29.944

Cálculo da conversão



início	1	0	1
reação	a	a	
equilíbrio	1 - a	a	1
fração	(1 - a)/1	a/1	

$$K = (\text{PCO}_2) \cdot (\text{PSO}_3)^{-1} \cdot (\text{P/P})^0 \quad \text{P} = 1 \text{ atm}$$

$$K = a/(1 - a)$$

Rearranjando, chega-se a:

$$a = K/(K + 1)$$

Para T = 373 K (100 °C), K(T) = $1,3 \times 10^{30}$

Para T = 823 K (550 °C), K(T) = $1,01 \times 10^{13}$

$$K := 1.3 \cdot 10^{30} \quad a := \frac{K}{K + 1} \quad a = 1$$

$$K1 := 1.01 \cdot 10^{13} \quad a1 := \frac{K1}{K1 + 1} \quad a1 = 1$$

Assim, no pré-aquecedor, a reação em estudo apresenta alta conversão.

Apêndice F

DECOMPOSIÇÃO DO SULFATO DE CÁLCIO NO FORNO ROTATIVO

F.1 CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS, CONSTANTE DE EQUILÍBRIO E CONVERSÃO PARA A DECOMPOSIÇÃO DO SULFATO DE CÁLCIO PELO MONÓXIDO DE CARBONO NO FORNO ROTATIVO

Seguem-se os cálculos Energia Livre de Gibbs, da constante de equilíbrio e da conversão para a decomposição do CaSO_4 , pelo CO no forno rotativo, segundo a Equação 5.70, mostrando que as condições termodinâmicas são favoráveis à realização da decomposição que, além de diminuir o rendimento de absorção do SO_2 , tende a aumentar o teor desse poluente nos gases exaustos.

Cálculo da energia livre de Gibbs para a Equação (1F)



$$T := 298,498..1898 \quad \text{K}$$

$$T_0 := 298 \quad \text{K}$$

$$\Delta H_{\text{CaO}}(T) := -151790 + \int_{823}^T (10.00 + 0.00484 \cdot T - 108000 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta S_{\text{CaO}}(T) := 9.5 + \int_{823}^T \frac{(10.00 + 0.00484 \cdot T - 108000 \cdot T^{-2})}{T} dT$$

$$G_{\text{CaO}}(T) := \Delta H_{\text{CaO}}(T) - T \cdot \Delta S_{\text{CaO}}(T)$$

SO₂

$$H_{\text{SO}_2}(T) := -70950 + \int_{T_0}^T (7.70 + 0.00530 T - 0.00000083 T^2) dT$$

$$S_{\text{SO}_2}(T) := 59.25 + \int_{T_0}^T \frac{(7.70 + 0.00530 \cdot T - 0.00000083 \cdot T^2)}{T} dT$$

$$G_{\text{SO}_2}(T) := H_{\text{SO}_2}(T) - T \cdot S_{\text{SO}_2}(T)$$

CO₂

$$\Delta \text{HCO}_2 (T) := -94054 + \int_{298}^T \left(10.34 + 0.00274 \cdot T - 195500 \cdot T^{-2} \right) dT$$

$$\Delta \text{SCO}_2 (T) := 51.07 + \int_{298}^T \left(\frac{10.34 + 0.00274 \cdot T - 195500 \cdot T^{-2}}{T} \right) dT$$

$$\text{GCO}_2 (T) := \Delta \text{HCO}_2 (T) - T \cdot \Delta \text{SCO}_2 (T)$$

CaSO₄

$$\text{HCaSO}_4 (T) := -342400 + \int_{T_0}^T \left(18.52 + 0.02197 T - \frac{156800}{T^2} \right) dT$$

$$\text{SCaSO}_4 (T) := 25.5 + \int_{T_0}^T \left(\frac{18.52 + 0.02197 \cdot T - \frac{156800}{T^2}}{T} \right) dT$$

$$\text{GCaSO}_4 (T) := \text{HCaSO}_4 (T) - T \cdot \text{SCaSO}_4 (T)$$

CO

$$\text{HCO} (T) := -26420 + \int_{T_0}^T (6.60 + 0.00120 T) dT$$

$$\text{SCO} (T) := 47.21 + \int_{T_0}^T \frac{(6.60 + 0.00120 T)}{T} dT$$

$$\text{GCO} (T) := \text{HCO} (T) - T \cdot \text{SCO} (T)$$

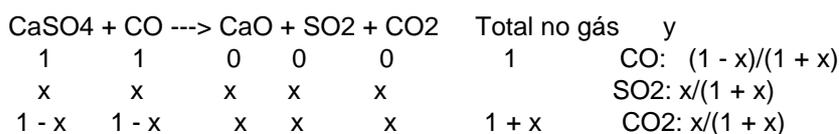
$$\text{GREAÇÃO (T)} := 4.186 \cdot (\text{GCaO (T)} + \text{GSO}_2(\text{T}) + \text{GCO}_2(\text{T}) - \text{GCaSO}_4(\text{T}) - \text{GCO}(\text{T}))$$

$$K(\text{T}) := e^{\left(\frac{-\text{GREAÇÃO (T)}}{8.314 \cdot \text{T}} \right)}$$

Tabela 1F - Energia livre de Gibbs (kJ/kmol) e constante de equilíbrio (o C e K)

T - 273 =	T =	GREAÇÃO (T) =	K(T) =
25	298	147227	0.0
225	498	118459	0.0
425	698	90711	0.0
625	898	64152	0.0
825	1098	38926	0.0
1025	1298	15148	0.2
1225	1498	-7094	1.8
1425	1698	-27725	7.1
1625	1898	-46680	19.3

Cálculo da conversão da Equação 1F, para 1 mol inicial tanto de CaSO₄ quanto de CO



$$k = (y_{\text{SO}_2}) \cdot (y_{\text{CO}_2}) \cdot (y_{\text{CO}})^{-1}$$

$$\text{GREAÇÃO (1432.645)} = 0 \quad \text{GREAÇÃO (1433)} = -39 \quad \text{GREAÇÃO (1443)} = -1135$$

$$k := 19 \quad x := 0$$

Given

$$\left(\frac{x}{1+x} \right) \cdot \left(\frac{x}{1+x} \right) \cdot \left(\frac{1-x}{1+x} \right)^{-1} = k$$

Find (x) = ■

Modo simplificado para o cálculo de x:

$$k1 := 19$$

$$x1 := \sqrt{\left(\frac{k1}{1+k1} \right)}$$

$$x1 = 0.975$$

A Figura 1F apresenta a variação da conversão da Equação 1E em função da temperatura.

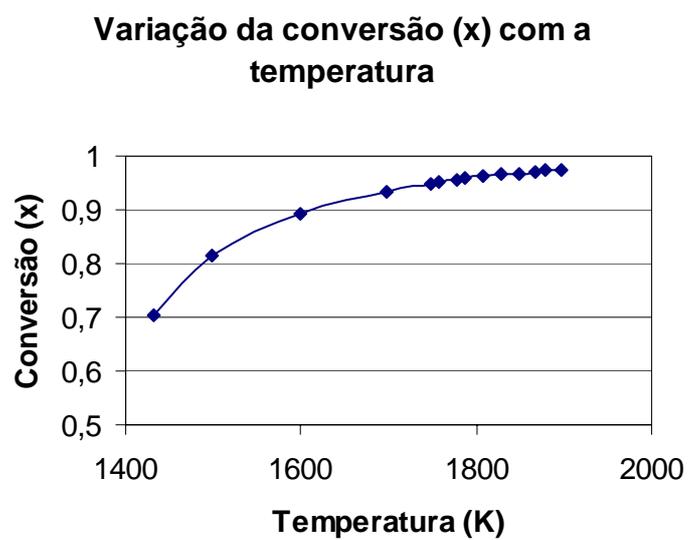


Figura 1F - Variação da conversão em função da temperatura.

Apêndice G

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DO COMBUSTÍVEL PRIMÁRIO (FORNO ROTATIVO) E COMBUSTÍVEL SECUNDÁRIO (PRÉ- CALCINADOR)

G.1 CÁLCULO DA QUANTIDADE DE REAGENTES E PRODUTOS DO COMBUSTÍVEL PRIMÁRIO E DO COMBUSTÍVEL SECUNDÁRIO, USANDO COQUE DE PETRÓLEO

São apresentados os cálculos estequiométricos da combustão de coque de petróleo no sistema de combustão do forno rotativo (combustível primário) e combustível secundário (pré-calcinador), originando as Tabelas 6.8 e 6.9.

Cálculos estequiométricos da combustão de coque de petróleo no sistema de combustão do forno rotativo - combustível primário (forno rotativo) e combustível secundário - pré-calcinador.

Dados: composição do coque de petróleo (Tabela 1G), oxigênio livre nos gases exaustos (2,4% no forno e 1,7% no pré-calcinador), consumo de coque (CP) em quilograma por tonelada de clínquer (CQ) (88,16 kg CP/t CLQ), queima como combustível primário (40%), como combustível secundário (60%) e Figuras 1G e 2G.

Tabela 1G - Composição do coque de petróleo

Compon.	% massa
C	87,90
H	3,51
S	7,47
Cinzas	0,33
N	1,61

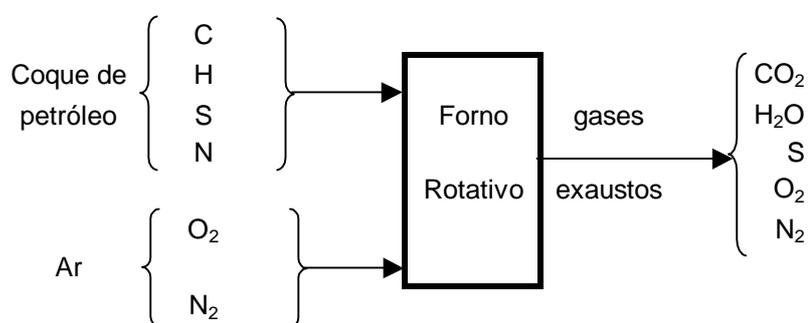


Figura 1G - Fluxograma simplificado da combustão no forno rotativo.

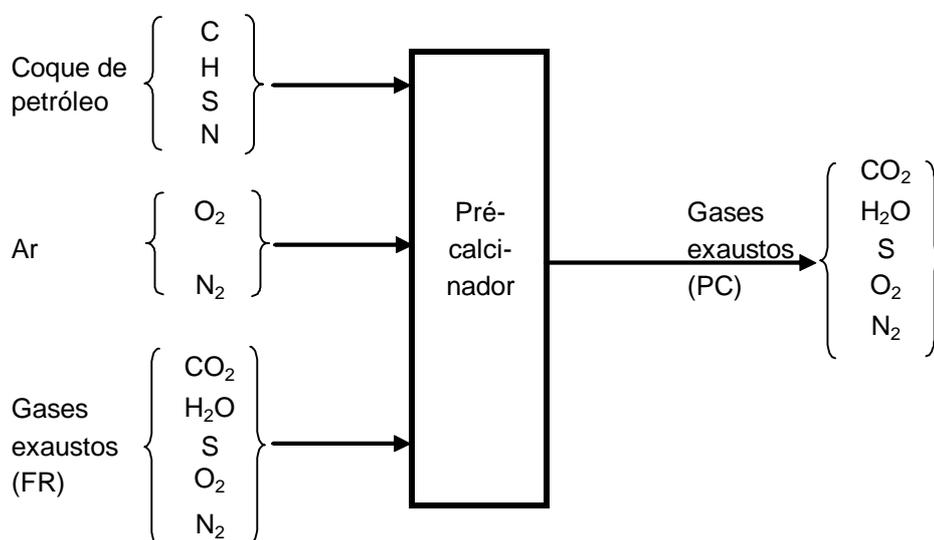


Figura 2G - Fluxograma simplificado da combustão no pré-calcinador.

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DA COMBUSTÃO

A) Combustível primário

1) Cálculo das quantidades molares dos componentes

$$m_{CP} := 0.40 \cdot 88.16$$

$$m_{CP} = 35.26 \text{ kg CP/t CQ}$$

$$n_C := 35.260.8790 \div 12$$

$$n_C = 2.582795 \text{ kmol C/t CQ}$$

$$n_{H_2} := 35.260.0351 \div 2$$

$$n_{H_2} = 0.618813 \text{ kmol } H_2/\text{t CQ}$$

$$n_S := 35.260.0747 \div 32$$

$$n_S = 0.08231 \text{ kmol S/t CQ}$$

$$n_{N_2} := 35.260.0161 \div 28$$

$$n_{N_2} = 0.020274 \text{ kmol } N_2/\text{t CQ}$$

2) Equações de combustão



Tabela 2G - Cálculos estequiométricos para a Equação [1G]

Valores	C	O ₂	CO ₂
Esteq.	1	1	1
Comb.	2,582795	-	-
Reação	2,582795	2,582795	2,582795



Tabela 3G - Cálculos estequiométricos para a Equação [2G]

Valores	H ₂	O ₂	H ₂ O
Esteq.	1	0,5	1
Comb.	0,618813	-	-
Reação	0,618813	0,309407	0,618813



Tabela 4G - Cálculos estequiométricos para a Equação [3G]

Valores	S	O ₂	SO ₂
Esteq.	1	1	1
Comb.	0,08231	-	-
Reação	0,08231	0,08231	0,08231

Oxigênio estequiométrico: O_{2est}

$$O_{2est} := 2.582795 + 0.309407 + 0.08231$$

$$O_{2est} = 2.974512 \quad \text{kmol / t CQ}$$

$$O_{2comb} := 0$$

$$O_{2teórico} := O_{2est} - O_{2comb}$$

$$O_{2teórico} = 2.974512 \quad \text{kmol / tCQ}$$

$$nO_{2excesso} = x$$

$$nO_{2real} = 2.974512 + x$$

$$nN_2 = \frac{79}{21}(2.974512 + x)$$

Quantidade de SO_2 efluente do forno rotativo, conforme a Tabela 83: 0,000874 kmol/tCLQ

Gases exaustos para a Figura 1, em kmol / tCQ

$$nCO_2 := 2.582795 \quad nSO_2 := 0.000874 \quad nN_2 = \frac{79}{21}(2.974512 + x) + 0.020274$$

$$nH_2O := 0.618813 \quad nO_2 = x$$

Nos gases exaustos, x representa 2,4% na base seca, conforme apresentado na Equação:

$$0.024 = \frac{x}{2.582795 + 0.000874 + x + \left(\frac{79}{21}\right) \cdot (2.974512 + x) + 0.020274} \quad \text{solve, } x \rightarrow .373766775483870967$$

$$x := 0.373767 \quad \text{kmol } O_2 / \text{tCQ}$$

$$nN_2 := \frac{79}{21}(2.974512 + 0.373767) + 0.020274 \quad nN_2 = 12.616181$$

B) Combustível secundário

1) Cálculo das quantidades molares dos componentes

$$mCP := 0.6088.16$$

$$mCP = 52.9 \quad \text{kg CP/t CQ}$$

$$nC := 52.9 \cdot 0.8790 \div 12$$

$$nC = 3.874925 \quad \text{kmol C/t CQ}$$

$$n_{H_2} := 52.9 \cdot 0.0351 \div 2$$

$$n_{H_2} = 0.928395 \text{ kmol } H_2 / t \text{ CQ}$$

$$n_S := 52.9 \cdot 0.0747 \div 32$$

$$n_S = 0.123488 \text{ kmol S/t CQ}$$

$$n_{N_2} := 52.9 \cdot 0.0161 \div 28$$

$$n_{N_2} = 0.030417 \text{ kmol } N_2 / t \text{ CQ}$$

2) Equações de combustão



Tabela 5G - Cálculos estequiométricos para a Equação [4G]

Valores	C	O ₂	CO ₂
Esteq.	1	1	1
Comb.	3,874925	-	-
Reação	3,874925	3,874925	3,874925



Tabela 6G - Cálculos estequiométricos para a Equação [5G]

Valores	H ₂	O ₂	H ₂ O
Esteq.	1	0,5	1
Comb.	0,928395	-	-
Reação	0,928395	0,464198	0,928395



Tabela 7G - Cálculos estequiométricos para a Equação [6G]

Valores	S	O ₂	SO ₂
Esteq.	1	1	1
Comb.	0,123488	-	-
Reação	0,123488	0,123488	0,123488

Oxigênio estequiométrico: O_{2est}

$$O_{2est} := 3.874925 + 0.464198 + 0.123488$$

$$O_{2est} = 4.462611 \text{ kmol / t CQ}$$

$$O_{2comb} := 0 + 0.373767$$

$$O_{2teórico} := O_{2est} - O_{2comb}$$

$$O_{2teórico} = 4.088844 \text{ kmol /tCQ}$$

$$n_{O_{2excesso}} = x1$$

$$nO_{2real} = 4.088844 + x1$$

$$nN_2 = \frac{79}{21}(4.088844 + x1)$$

Quantidade de SO₂ efluente do pré-calcinador, conforme a Tabela 83: 0,011876 kmol/tCLQ

Gases exaustos para a Figura 2, em kmol / tCQ

$$nCO_2 := 3.874925 + 2.585795 \quad nCO_2 = 6.46072$$

$$nSO_2 := 0.011876$$

$$nN_2 = \frac{79}{21}(4.088844 + x1) + 0.030417 + 12.616181$$

$$nH_2O := 0.928395 + 0.618813 \quad nH_2O = 1.547208$$

$$nO_2 = x1$$

Nos gases exaustos, x representa 1,7% na base seca, conforme apresentado na Equação:

$$0.017 = \frac{x1}{6.460720 + 0.011876 + x1 + \left(\frac{79}{21}\right) \cdot (4.088844 + x1) + 0.030417 + 12.616181} \quad \text{solve , x1}$$

$$x1 := 0.638180 \quad \text{kmol O}_2 / \text{tCQ}$$

$$nN_2 := \frac{79}{21}(4.088844 + x1) + 0.030417 + 12.616181 \quad nN_2 = 30.429212 \quad \text{kmol N}_2 / \text{tCQ}$$

Apêndice H

TEMPO NECESSÁRIO PARA A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO CARBONATO DE CÁLCIO

H.1 CÁLCULO DO TEMPO NECESSÁRIO PARA A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO CARBONATO DE CÁLCIO NO PRÉ-CALCINADOR

São apresentados os cálculos resultantes da aplicação da Equação 5.52 com os parâmetros cinéticos dados da Tabela 6.12, referentes ao CaCO_3 ; os valores obtidos encontram-se na Tabela 6.13.

Tempo de residência para a Equação 1H



$$A := 10^8 \quad 1 / \text{s} \quad E_a := 175728 \quad \text{kJ} / \text{kmol} \quad T := 850 + 273$$

$$\text{Cao} := 100 \quad \text{Ca} := 0.01 \quad R := 8.314 \quad \text{kJ} / \text{kmol} \quad T = 1123 \quad \text{K}$$

$$T := 1123, 1173, 1223, 1273, 1323, 1373, 1423$$

$$t(T) := e^{\left[\ln \left[\left[- \left(\frac{1}{A} \right) \cdot \left(\ln \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Cao}} \right) \right) \right] + \frac{E_a}{R \cdot T} \right] \right]}$$

Tabela 1H - Tempo de residência (s) da Eq. 1H versus temperatura (K)

T(K)	t(T)(s)
T =	t(T) =
1123	13.75
1173	6.164
1223	2.951
1273	1.497
1323	0.799
1373	0.447
1423	0.26

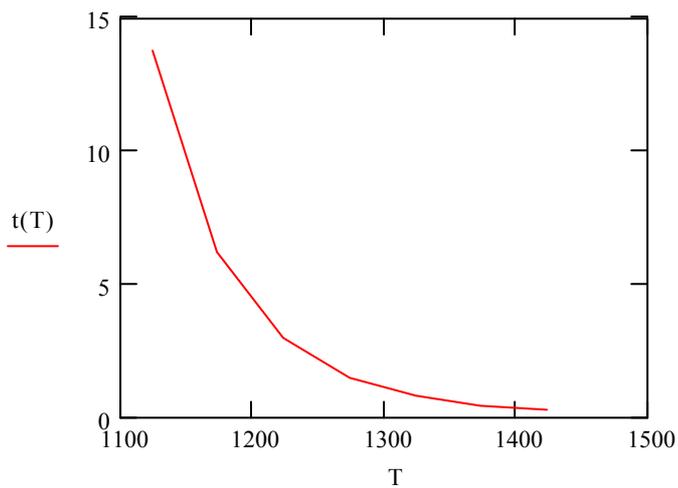


Figura 1H - Representação gráfica da Tabela 1H.

Apêndice I

ABSORÇÃO DO SO₂ NO FORNO ROTATIVO E NO PRÉ-CALCINADOR

I.1 CÁLCULO DA QUANTIDADE DE SO₂ ABSORVIDO NO FORNO ROTATIVO E NO PRÉ-CALCINADOR

São apresentados os cálculos estequiométricos da Equação 5.57 utilizando-se os dados apresentados na Tabela 6.14 os quais originaram a Equação 6.18; o resultado dos cálculos foi transferido para as Tabelas 6.15 e 6.16.

Cálculo estequiométrico para a Equação 1I de absorção de SO₂ no forno rotativo.



$$K_p = \frac{(c + d - 1,5x)^{1,5} (P)^{-1,5}}{(c - x) \cdot (d - 0,5x)^{0,5}}$$

Substituindo os respectivos valores, obtém-se:

$$2,20 \cdot 10^4 = \frac{(0,082310 + 0,373797 - 1,5x)^{1,5} \cdot (1)^{-1,5}}{(0,082310 - x) \cdot (0,373767 - 0,5x)^{0,5}} \text{ solve } ,x \rightarrow \left(\begin{array}{l} 8,2294877852427703766 \cdot 10^{-2} \\ .74753400274848764847 \end{array} \right)$$

A resposta com validade física é:

$x = 0,082294$ kmol de SO₂ por tonelada de clínquer.

A massa de SO₂ que passa para o pré-calcinador será:

$$m_{\text{SO}_2\text{pc}} := 0,082310 - 0,0822294$$

$$m_{\text{SO}_2\text{pc}} = 0,000081 \quad \text{kmol SO}_2 / \text{t clínquer}$$

Cálculo estequiométrico para a Equação 2I de absorção de SO₂ no pré-calcinador.



$$K_p = \frac{(c + d - 1,5x)^{1,5} (P)^{-1,5}}{(c - x) \cdot (d - 0,5x)^{0,5}}$$

Substituindo os respectivos valores, obtém-se:

$$c = 0,000081 (\text{efluente do forno rotativo}) + 0,123488 (\text{combustível secundário}) = 0,123569$$

$$1,07 \cdot 10^{13} = \frac{(0,123569 + 0,638227 - 1,5x)^{1,5} \cdot (1)^{-1,5}}{(0,123569 - x) \cdot (0,638227 - 0,5x)^{0,5}} \text{ solve } ,x \rightarrow \left(\begin{array}{l} 1,2764540000000000000 \\ .12356899999994612687 \end{array} \right)$$

A resposta com validade física é:

$x = 0,123569$ kmol de SO₂ por tonelada de clínquer.

A massa de SO₂ que passa para os pré-aquecedores será:

$$m_{\text{SO}_2\text{paq}} := 0,123569 - 0,123569$$

$$m_{\text{SO}_2\text{paq}} = 0 \quad \text{kmol SO}_2 / \text{t clínquer}$$

Apêndice J

RENDIMENTO DA ABSORÇÃO DE SO₂ NO SISTEMA DO FORNO ROTATIVO

J.1 CÁLCULO DO RENDIMENTO DA ABSORÇÃO DO SO₂ NO FORNO ROTATIVO, NO PRÉ-CALCINADOR E NO PRÉ-AQUECEDOR

São apresentados os cálculos obtidos de uma planta produtora de cimento Portland que foram aplicados na planta em estudo, gerando as Tabelas 6.19 a 6.20, apresentando os rendimentos teóricos de absorção do SO₂ no forno rotativo, no pré-calcinador e no pré-aquecedor de 4 estágios.

Balanço de enxofre (Holoiepe et al, 1998)

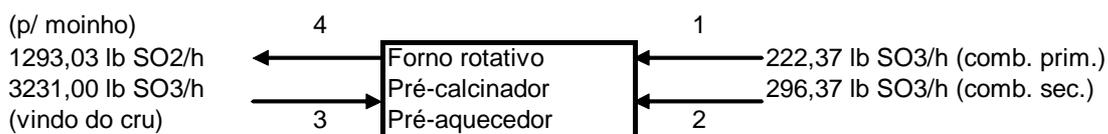


Figura 1J - Balanço de enxofre (Holoiepe et al, 1998)

$$n_1 = 222,37 \text{ lb SO}_3/\text{h} \times 0,454 \text{ kg SO}_3/\text{lb SO}_3 \times \text{kmol SO}_3/80 \text{ kg SO}_3 = 1,26 \text{ kmol SO}_3/\text{h}$$

$$n_2 = 296,37 \text{ lb SO}_3/\text{h} \times 0,454 \text{ kg SO}_3/\text{lb SO}_3 \times \text{kmol SO}_3/80 \text{ kg SO}_3 = 1,68 \text{ kmol SO}_3/\text{h}$$

$$n_3 = 3231,00 \text{ lb SO}_3/\text{h} \times 0,454 \text{ kg SO}_3/\text{lb SO}_3 \times \text{kmol SO}_3/80 \text{ kg SO}_3 = 18,34 \text{ kmol SO}_3/\text{h}$$

$$n_4 = 1293,03 \text{ lb SO}_2/\text{h} \times 0,454 \text{ kg SO}_2/\text{lb SO}_2 \times \text{kmol SO}_2/64 \text{ kg SO}_2 = 9,17 \text{ kmol SO}_2/\text{h}$$

Equivalência entre SO₂ e SO₃ (Eq. 1J)



Então

$$n_1 = 1,26 \text{ kmol SO}_2/\text{h}$$

$$n_2 = 1,68 \text{ kmol SO}_2/\text{h}$$

$$n_3 = 18,34 \text{ kmol SO}_2/\text{h}$$

$$n_4 = 9,17 \text{ kmol SO}_2/\text{h}$$

A Figura 1J dá origem à Figura 2J.

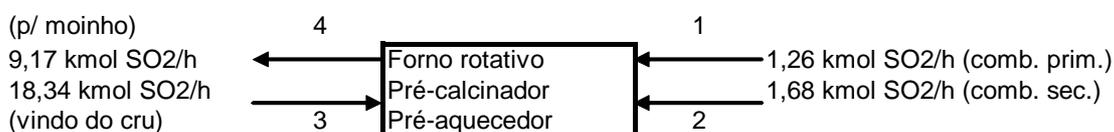


Figura 2J - Balanço de enxofre.

No forno rotativo e no pré-calcinador o absorvedor de SO₂ será considerado o CaO.

No pré-aquecedor o absorvedor de SO₂ e SO₃ será considerado o CaCO₂

As reações serão consideradas de primeira ordem (Hu et al 2006).

Usando os dados da Tabela 83 e os rendimentos apresentados na página 171, constrói-se a Figura 3J, cujas correntes estão em kmol SO₂/tCLQ.

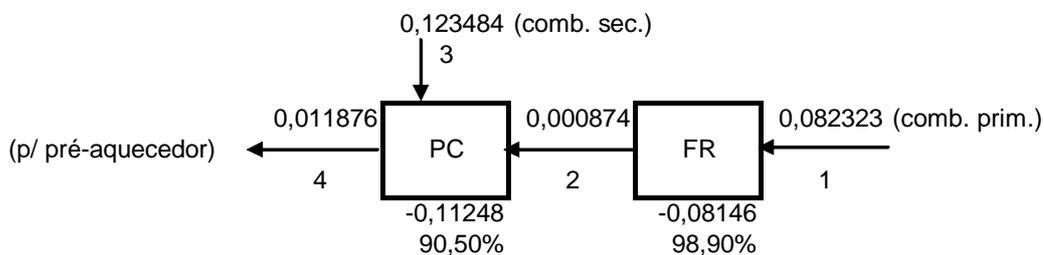


Figura 3J - FR = forno rotativo; PC = pré-aquecedor.

Aplicando-se os valores das absorções (98,9 e 90,5 %) da Figura 3J nas correntes da Figura 2J, obtêm-se os valores aplicados à Unidade de Roanoke (Holaipe et al, 1998), gerando a Figura 4J cujas correntes apresentam-se em kmol SO₂/h.

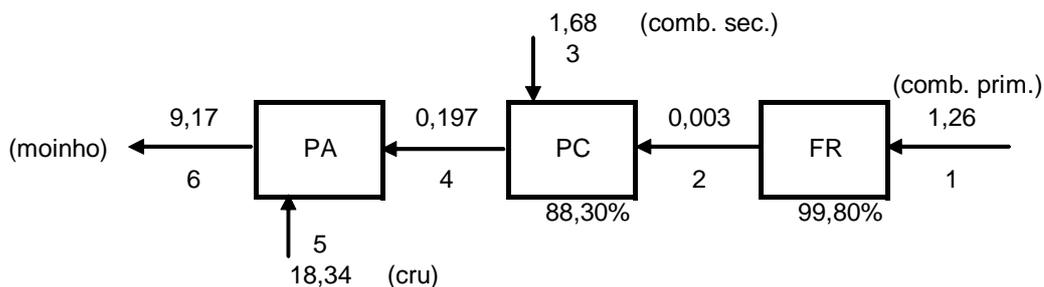


Figura 4J - PA = pré-aquecedor.

Considerando que as reações que ocorrem na planta citada por Holaipe sejam as mesmas que ocorrem na planta considerada neste trabalho, pode-se calcular a constante de velocidade considerando reação de primeira ordem, conforme acima citado, aplicando a Eq.2J.

$$k = -(1/t) \times \ln (c_f/c_i) \quad [2J]$$

onde; $t = 8,5$ s (6 estágios; Lee e Lin, 2000); $c_i = 18,54$ (18,34 + 0,197) e $c_f = 9,17$

$$k = 0,083/s$$

Aplicando o valor de k ao pré-aquecedor do estudo desta tese e desdobrando a Eq. 2J serão obtidas a Equação 3J e a Figura 5J, que completa a Figura 3J.

$$c_f = c_i \times \exp(-kxt) \quad [3J]$$

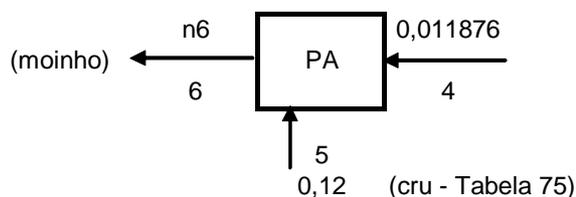


Figura 5J - Correntes entrando e saindo no pré-aquecedor.

Aplicando na Eq. 3J os valores: $t = 5,5$ s (4 estágios; Lee e Lin, 2000), $k = 0,083/s$ e $c_i = 0,244876$ (0,12 + 0,011876) chega-se a $c_f = 0,083543$ kmol SO₂/volume correspondente a $n6 = 0,083543$ kmol SO₂/tCLQ.

Então, a quantidade de SO₂/tCLQ absorvida será: $(0,12 + 0,011876) - 0,083543 = 0,048333$ Logo, a % absorvida de SO₂/tCLQ será: $0,048333 \times 100/(0,12 + 0,011876) = 36,7$.

Apêndice K

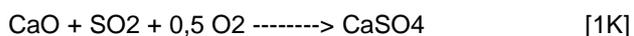
PRODUÇÃO DE SULFATO DE CÁLCIO NO FORNO ROTATIVO E NO PRÉ-CALCINADOR

K.1 CÁLCULO DA MASSA DE SULFATO DE CÁLCIO PRODUZIDO PELA ABSORÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE NO FORNO ROTATIVO E NO PRÉ- CALCINADOR

São apresentados os cálculos resultantes da aplicação da Equação 5.57 no forno rotativo e no pré-calcinador; os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.22.

Produção de CaSO₄ no forno rotativo e no pré-calcinador

Cálculo da quantidade gerada de CaSO₄ segundo a Eq. 1K



Os dados foram extraídos da Tabela 83 e aplicados na Figura 1K, na qual as quantidades apresentam-se em kmol SO₂/tCLQ

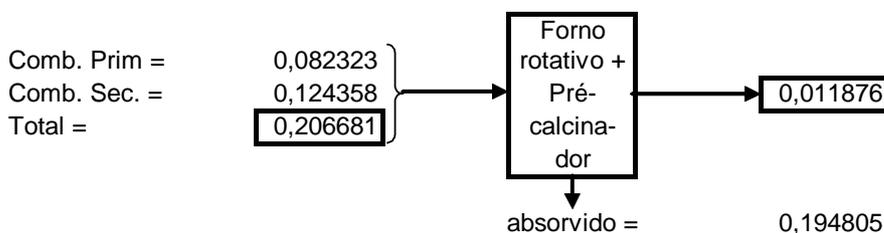


Figura 1K - Absorção de SO₂ no forno rotativo e pré-calcinador.

Aplicando na Eq. 1K o valor absorvido, obtém-se a Tabela 1K, que apresenta o respectivo cálculo estequiométrico.

Tabela 1K - Produção de CaSO₄ no forno rotativo e no pré-calcinador.

	Reagentes (kmol)			Produto (kmol)
	CaO	SO ₂	O ₂	CaSO ₄
Quantidade	1	1	0,5	1
Estequiométrica	1	1	0,5	1
Absorvida	0	0,194805	0	0
Reagente	0,194805	0,194805	0,097403	0,194805
Mas.molar (kg/kmol)	56	64	32	136
Massa (kg)	10,90908	12,46752	3,11688	26,49348

Da tabela 1K observa-se que serão produzidos cerca de 26,5 kg CaSO₄ por tonelada de clínquer.

Apêndice L

TEMPO NECESSÁRIO PARA A COMPLEMENTAÇÃO DAS REAÇÕES QUÍMICAS FORMADORAS DOS COMPOSTOS FUNDAMENTAIS DO CLÍNQUER

L.1 CÁLCULO DO TEMPO NECESSÁRIO PARA A FORMAÇÃO DO C_2S , C_3S , C_3A E C_4AF NO FORNO ROTATIVO

Os cálculos foram feitos aplicando os dados da Tabela 6.23 sucessivamente na Equação 5.52, considerando-se a concentração final igual a um centésimo da concentração inicial para cada componente. Os valores obtidos encontram-se nas Tabelas 6.24 a 6.27.

Tempo de residência para a Equação 1L



$$\begin{aligned} A &:= 10^7 \quad 1/\text{s} & E_a &:= 240000 \quad \text{kJ/kmol} & T &:= 1300 + 273 \\ \text{Cao} &:= 100 & C_a &:= 0.01 & R &:= 8.314 \quad \text{kJ/kmol} & T &= 1573 \quad \text{K} \\ T &:= 1273, 1323, 1373, 1423, 1473, 1523, 1573, 1623, 1673, 1723, 1773 \quad \text{K} \end{aligned}$$

$$t(T) := e^{-\left[\ln \left[-\left(\frac{1}{A} \right) \cdot \ln \left(\frac{C_a}{\text{Cao}} \right) \right] + \frac{E_a}{R \cdot T} \right]}$$

Tabela 1L - Tempo de residência para a Eq. 1L (s) versus temperatura (K)

T(K)	t(s)
T =	t(T) =
1273	6494
1323	2756
1373	1245
1423	595
1473	299
1523	157
1573	86
1623	49
1673	29
1723	17
1773	11

Tempo de residência para a Equação 2L



$$A := 10^9 \quad 1 / \text{s} \quad E_a := 420000 \quad \text{kJ} / \text{kmol} \quad T := 1655 + 273$$

$$C_{ao} := 100 \quad C_a := 0.01 \quad R := 8.314 \quad \text{kJ} / \text{kmol} \quad T = 1928 \quad \text{K}$$

$$T := 1273, 1323, 1773$$

$$t(T) := e^{-\left[\ln \left[-\left(\frac{1}{A} \right) \cdot \ln \left(\frac{C_a}{C_{ao}} \right) \right] + \frac{E_a}{R \cdot T} \right]}$$

$$t_{\text{min}}(T) := t(T) \div 60$$

Tabela 2L - Tempo de residência (s) para a Eq. 2L versus temperatura (K)

T(K)	t(s)	tmin(min)
T =	t(T) =	tmin(T) =
1273	1579924635	26332077
1323	352614355	5876906
1373	87781405	1463023
1423	24095914	401599
1473	7221060	120351
1523	2342185	39036
1573	816070	13601
1623	303421	5057
1673	119687	1995
1723	49831	831
1773	21798	363

Tempo de residência para a Equação 3L



$$A := 10^8 \quad 1 / \text{s} \quad E_a := 310000 \quad \text{kJ} / \text{kmol} \quad T := 1450 + 273$$

$$\text{Cao} := 100 \quad \text{Ca} := 0.01 \quad R := 8.314 \quad \text{kJ} / \text{kmol} \quad T = 1723 \quad \text{K}$$

$$T := 1273, 1323, 1373, 1423, 1473, 1523, 1573, 1623, 1673, 1723, 1773 \quad \text{K}$$

$$t(T) := e^{-\left[\ln \left[-\left(\frac{1}{A} \right) \cdot \ln \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Cao}} \right) \right] + \frac{E_a}{R \cdot T} \right]}$$

$$t_{\text{min}}(T) := t(T) \div 60$$

Tabela 3L - Tempo de residência da Eq. 3L versus temperatura.

T(K)	t(s)	tmin(min)
T =	t(T) =	tmin(T) =
1273	484033	8067
1323	160003	2667
1373	57331	956
1423	22079	368
1473	9072	151
1523	3952	66
1573	1815	30
1623	874	15
1673	440	7
1723	230	4
1773	125	2

Tempo de residência para a Equação 4L



$$A := 10^8 \quad 1/\text{s} \quad E_a := 330000 \quad \text{kJ}/\text{kmol} \quad T := 1450 + 273$$

$$\text{Cao} := 100 \quad \text{Ca} := 0.01 \quad R := 8.314 \quad \text{kJ}/\text{kmol} \quad T = 1723 \quad \text{K}$$

$$T := 1273, 1323.. 1773$$

$$t(T) := e^{\left[\ln \left[- \left(\frac{1}{A} \right) \cdot \left(\ln \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Cao}} \right) \right) \right] + \frac{E_a}{R \cdot T} \right]}$$

$$t_{\text{min}}(T) := t(T) \div 60$$

Tabela 4L - Tempo de residência para a Equação 4L versus temperatura.

T(K)	t(s)	tmin(min)
T =	t(T) =	tmin(T) =
1273	3203016	53384
1323	985814	16430
1373	330601	5510
1423	119717	1995
1473	46447	774
1523	19176	320
1573	8375	140
1623	3849	64
1673	1853	31
1723	931	16
1773	486	8

Apêndice M

EQUAÇÃO QUE RELACIONA OS TEORES DE ENXOFRE DO COQUE DE PETRÓLEO E DO CRU

M.1 APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO 6.42 CONFORME O ITEM 6.8.1

Para o cálculo dos coeficientes da Equação 6.42 foram utilizados os valores da massa do coque de petróleo, da massa do cru e as porcentagens de absorção do SO₂ em cada componente do sistema do forno rotativo, conforme consta na item 6.8.1.

Do Apêndice G obtém-se a composição dos gases exaustos do pré-calcinador. Do Apêndice J obtém-se a quantidade de SO₂ no gás efluente do pré-aquecedor. Assim, os gases efluentes do sistema do forno rotativo apresentam a seguinte composição:

CO₂ = 6,46072
 H₂O = 1,547208
 SO₂ = 0,083543
 O₂ = 0,63818
 N₂ = 30,42921
 TOTAL= 37,61166 (1,7% O₂, Base seca)

mSO₂ = 0,083543 kmol/tCLQ x 64 kg/kmol x 1000000 mg/kg
 mSO₂ = 5346752 mg/tCLQ

V(gases exaustos) = 37,661166 kmol/tCLQ x 22,4 Nm³/kmol
 V(gases exaustos) = 842,5011 Nm³ (1,7% O₂, BS)/tCLQ

C(SO₂) = 9928192 mg/tCLQ / 842,5011 Nm³/tCLQ
 C(SO₂) = 6346,285 mg SO₂/Nm³ (1,7%, BS).

Da Resolução CONAMA 382, de 26/12/2006 tira-se que:

CR = (CM/O₂M) x O₂R

sendo:

CR = concentração normativa do poluente e O₂R = % normativa de oxigênio;

CM = concentração do poluente na amostra e O₂M = % de oxigênio na amostra.

Então

CR = (6346,285/1,7) x 7

CR = 26131,76 mg SO₂/Nm³ (7% O₂, BS) > 350 mg SO₂/Nm³ (7% O₂, BS) (Busato, 2004)

Relação entre o teor de SO₃ no cru e o teor de S no coque de petróleo

Dados:

$$m_{CP} := 88.2 \quad \text{kgCP/tCLQ}$$

$$p_2 := 0.40 \quad \text{\% de coque de petróleo usado como combustível primário.}$$

$$p_3 := 0.60 \quad \text{\% de coque de petróleo usado como combustível secundário.}$$

$$m_{CRU} := 1541 \quad \text{kgCRU/tCLQ}$$

$$P_5 := 99.8 \quad \text{\% de SO}_2 \text{ absorvido no forno rotativo.}$$

$$p_5 := 1 - P_5 \div 100$$

$$p_5 = 2 \times 10^{-3} \quad \text{Fração de SO}_2 \text{ que sai do forno rotativo}$$

$$P_6 := 88.3 \quad \text{\% de SO}_2 \text{ absorvido no pré-calcinador.}$$

$$p_6 := 1 - P_6 \div 100$$

$$p_6 = 0.117 \quad \text{Fração de SO}_2 \text{ que sai do pré-calcinador.}$$

$$P_7 := 36.7 \quad \text{\% de SO}_2 \text{ absorvido no pré-aquecedor.}$$

$$p_7 := 1 - P_7 \div 100$$

$$p_7 = 0.633 \quad \text{Fração de SO}_2 \text{ que sai do pré-aquecedor.}$$

$$LE := 350 \quad \text{mgSO}_2/\text{Nm}^3 \text{ (7\% O}_2, \text{ BS)} \quad \text{Limite de Emissão.}$$

$$V := 842 \quad \text{Nm}^3/\text{tCLQ} \quad \text{Gases exaustos saindo do pré-aquecedor.}$$

As Equações 1M e 2M relacionam p₁(%S no coque de petróleo) com p₄ (%SO₃ no cru)

$$A = B \cdot p_1 + C \cdot p_4 \quad (1M)$$

$$p_1 = -\left(\frac{C}{B}\right) \cdot p_4 + \frac{A}{B} \quad (2M)$$

A Figura 1M apresenta, esquematicamente, o gráfico da relação entre p₁ e p₄.

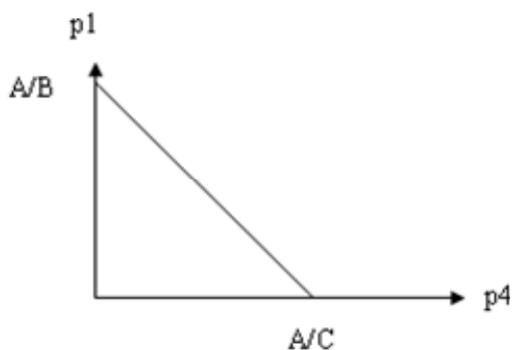


Figura 1M - Gráfico esquemático da função p₁(p₄).

Cálculo dos coeficientes A, B, C e suas relações:

$$A := LE \cdot V \cdot 10^{-6} \div 64 \quad A = 0.004605$$

$$B := (p7 \cdot p6 \cdot p5 \cdot p2 + p7 \cdot p6 \cdot p3) \cdot mCP \div 32 \quad B = 0.122642$$

$$C := p7 \cdot mCRU \div 80 \quad C = 12.193162$$

$$\frac{C}{B} = 99.42103 \quad \frac{A}{B} = 0.037546$$

Equação 3M apresenta a relação entre p1 e p4, com seus respectivos coeficientes numéricos:

$$p1(p4) := -121.715527 \cdot p4 + 0.045965 \quad (3M)$$

Teor máximo de S no coque de petróleo:

$$p1(0) = 0.045965 \quad P1 := p1(0) \cdot 100 \quad P1 = 4.596 \quad \%$$

Teor máximo de SO3 no cru:

$$p4 := \frac{A}{C} \quad p4 = 0.000378 \quad P4 := p4 \cdot 100 \quad P4 = 0.038 \quad \%$$

Valores de p1 para valores incrementados de p4::

$$p4 := 0, 0.00005.. 0.00055$$

Tabela 1M - Valores de p1 (enxofre no coque de petróleo) versus p4 (SO3 na matéria-prima)

p4 · 100 =	p1(p4) · 100 =
0	4.596
0.005	3.988
0.01	3.379
0.015	2.771
0.02	2.162
0.025	1.554
0.03	0.945
0.035	0.336
0.04	-0.272
0.045	-0.881
0.05	-1.489
0.055	-2.098

A Figura 2M apresenta o gráfico da variação de p1 em função dos valores de p4, compatíveis com os dados fornecidos:

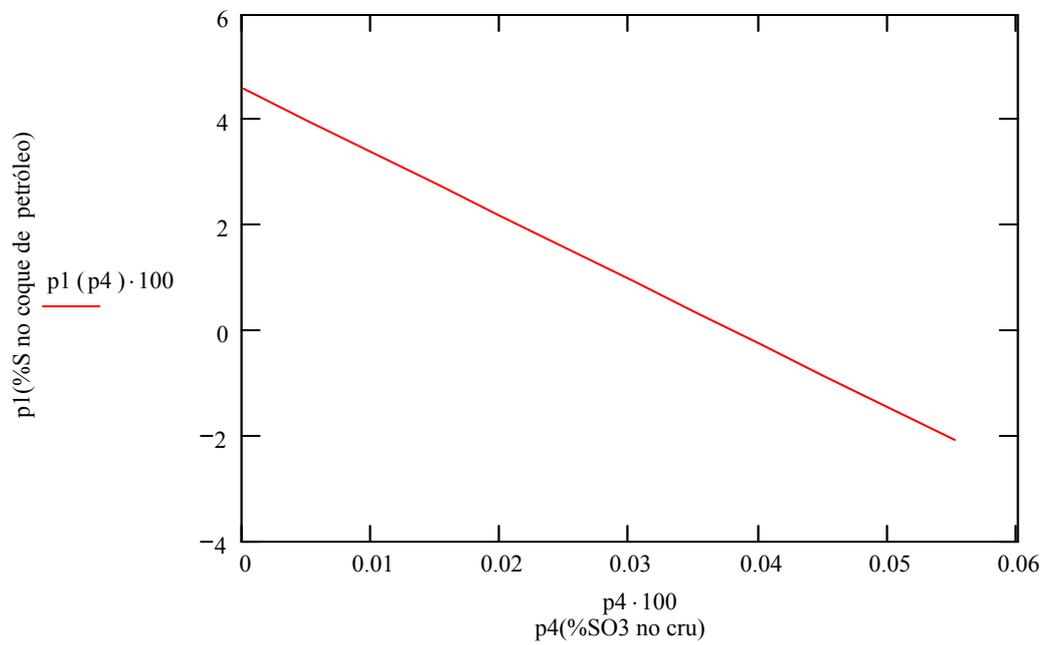


Figura 2M - Variação do teor de S no coque de petróleo (p1) em função do teor de SO3 no cru (p4).