UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ATIVAÇÃO DE CARVÃO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

PLÍNIO RIBEIRO FAJARDO CAMPOS

Engº Ind. Químico, FAENQUIL, 1994

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira Prof. Titular/FUEM

> Dissertação de Mestrado submetida à Fundação Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá, PR - Brasil 1996

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão definitiva da Dissertação de Mestrado submetida por Plínio Ribeiro Fajardo Campos, à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química na data de 25 de Outubro de 1996.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Nehemias Curvelo Pereira, D.Sc. Orientador

are

Prof. Célio Loureiro Cavalcante Junior, Ph.D. Membro

Prof. Flávio Faria de Moraes, Ph.D. Membro

A Deus, aos meus pais Dante e Eloísa e a minha esposa e companheira Rosana.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Dr. Nehemias Curvelo Pereira, pela paciência, amizade, atenção, conselhos, orientações, incentivo e apoio que muito contribuíram para a melhoria de meu conhecimento pessoal e profissional.

Ao professor Dr. Flávio Faria de Morais pelos sábios conselhos e orientações no decorrer deste trabalho.

À professora Dr^a. Gizella Maria Zanin, pela amizade, apoio, confiança, acolhimento afetuoso, amizade e incentivo durante todo o período de convívio.

À professora Dr^a. Nádia F. Machado por suas sugestões, apoio e incentivo.

À professora Dr^a. Célia Grahen Tavares pela confiança, amizade e incentivo.

Ao professor Dr. José Carlos de Sousa do Departamento de Física por seu incentivo e amizade.

Ao professor Dr. Ivo Neitzel pela orientação na especificação de equipamentos.

Ao Eng^o Pedro Rebola, pelo incentivo, amizade, dedicação e colaboração indispensável na montagem e manutenção do equipamento, bem como no andamento deste trabalho.

Ao amigo Milton José Gonçalves Ferraz pelo incentivo, amizade e colaboração no decorrer do trabalho e convívio.

À amiga Marilza Sadako Kuabara Nery, por sua paciência, atenção, amizade e confiança.

À amiga Clarice Amorim Garcia, por sua paciência no meu aprendizado das técnicas de medida de área superficial, atenção, amizade e confiança em todo convívio.

Aos amigos Fernando F. Queiroz, Donizete A. Frota, Sebastião P. Guerra, Luiz José da Silva, Delso Heerdt e Orisvaldo dos Reis, Lauro M. Kambara, Valmir e Luíza Calsavara, Solange A. Garcia Lima, pela amizade, aprendizado, colaboração na montagem e manutenção dos equipamentos e pelo convívio. A todos os meus colegas de curso, pela amizade, convívio, colaboração e incentivo nos momentos mais difíceis, em especial à amiga Luíza Helena Costa Dutra e ao amigo e padrinho Heron Oliveira S. Lima .

À amiga Marta Wilk Donida, aluna de Iniciação Científica, pela colaboração no desenvolvimento dos experimentos.

Aos funcionários do DEQ/PEQ, que sempre estiveram presentes durante todo nosso convívio, em especial aos amigos Edival de Oliveira, José Luís, Claudemir de Souza, Maria Sueli B. Peron, Edilma Eidam, Patrícia de Fátima, Sr. Osvaldo, Lurdes de Moraes Oliveira e Jacyra Damião Lopes.

Aos demais professores pelo incentivo.

À BRASILAC Indústrias Químicas Ltda., pelo fornecimento da matériaprima, e ao diretor de desenvolvimento Sr. Alfonso Francisco Kleinmayer, pela disponibilidade e atenção e ao José Maria Sitko do Laboratório de Controle de Qualidade pela disponibilidade e pronto atendimento.

À todos aqueles que não tenham sido mencionados o meu muito obrigado.

À CAPES e ao CNPQ, pelo suporte financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ter sido efetivado.

RESUMO

"ATIVAÇÃO DE CARVÃO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO"

O carvão ativo é um material de grande importância industrial devido às suas características de adsorção, apresentando inúmeras aplicações. Nesse sentido estudou-se a ativação de bateladas de 80g do carvão de casca de coco com vapor de água em um reator de leito fluidizado, funcionando de modo aberto com os gases resultantes da reação saindo através de uma tela perfurada pelo seu topo .

Para este trabalho foi construído um equipamento em escala de bancada composto de um pré-aquecedor do vapor de água com resistências elétricas, e o leito fluidizado em aço inoxidável 310 com 3,7 cm de diâmetro interno e 74 cm de altura, sendo de 37 cm a região acima do distribuidor de placa perfurada, na qual ocorre a fluidização das partículas. Neste reator se completa o aquecimento através de resistência elétrica, promovendo aí a ativação do carvão já pirolisado. As temperaturas de ativação foram de 800 e 900 °C e tempos de residência de 15 a 90 minutos. A vazão mássica de vapor foi medida através de orifício calibrado.

A casca de coco previamente carbonizada foi fornecida pela BRASILAC Indústrias Químicas Ltda. e após caracterização apresentava-se com diâmetro médio de partícula de 2,21 mm, apropriado para a produção descontínua de carvão ativo granulado.

As principais características dos carvões ativos produzidos no reator de leito fluidizado foram comparadas com as dos obtidos industrialmente em leito deslizante na BRASILAC. Entre os parâmetros industriais da qualidade do carvão ativo destaca-se o índice de adsorção de iodo, bem como a área superficial determinada por adsorção de nitrogênio em BET. Estes parâmetros demostraram que os carvões ativos produzidos em leito fluidizado apresentam melhor qualidade em relação a estes índices.

Os resultados experimentais demonstram que a ativação do carvão da casca de coco em reator de leito fluidizado conduz a um produto de melhor qualidade em um tempo três vezes menor. A 900 °C com um tempo de residência de uma hora obteve-se um carvão

com área superficial determinada em BET de 1.550 m 2 /g e índice de iodo de 1.329 mgI₂/g_{CARVÃO}, contra 1.340 m 2 /g e 1.274 mgI₂/g_{CARVÃO} em leito deslizante.

Estes resultados constatam a eficiência do método utilizado bem como o bom desempenho do equipamento.

Portanto, pode-se afirmar que a tecnologia de leito fluidizado é viável para a produção de carvão ativo e, tem grande potencial para aumentar a qualidade, a uniformidade e com isso, a rentabilidade da empresa.

ABSTRACT

CARBON ACTIVATION IN A FLUIDIZED BED REACTOR

Active carbon is a very important industrial material due to its characteristics of adsorption, presenting several applications. Taking that into account the activation of batches of 80 g of the coconut shell carbon with steam water in a fluidized bed reactor was studied. The reactor was operated in an opened mode with the flue gases coming through a screen perforated at its top.

To carry out the present work, it was built an equipment in scale of row seats composed both of a steam water preheater with electric resistances and a 310 stainless steel fluidized bed with a 3.7 cm internal diameter and 74 cm high. The part above the perforated distributor plate, in which the particle fluidization occurs is 37 cm high.

In this reactor, the heating is completed with an electric resistance, which promotes the activation of carbonized carbon. The activation temperatures were 800 and 900°C and the residence time was 15 to 90 minutes. Mass flow of steam was measured through calibrated orifice.

The coconut shell previously carbonized was provided by BRASILAC Chemical Industries Ltd. and after granulometric characterization it resulted in particles of 2.21 mm average diameter, which are appropriate for discontinuous production of granular activated carbon.

The main characteristics of the activated carbons produced in the fluidized bed reactor were compared with the ones obtained industrially in slip bed at BRASILAC. Among the industrial parameters for the quality of activated carbon, the iodine index adsorption is used the most and so is the surface area determined by nitrogen adsorption in BET. These parameters showed that the activated carbons produced in fluidized bed present a better quality concerning these indices.

The experimental results demonstrate that activation of coconut shell carbon in fluidized bed reactor results in a better quality in a period of time three times shorter. At 900°C with one hour residence time it was obtained a carbon with a surface area of 1,550 m²/g in BET and 1,329mgI ₂/gcarvão of iodine index in contrast to 1,340 m²/g and 1,274 mgI₂/gcarvão obtained in slip bed.

These results show the efficiency of the employed method as well as the best performance of the equipment.

Therefore, it can be stated that fluidized bed technology is viable for the production of activated carbon and that it has great potential to increase its quality, uniformity and consequently the company's income.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 <u>Carvão Ativo</u>	4
2.1.1 Visão Histórica	4
2.1.2 O que é Carvão Ativo ?	5
2.1.3 Propriedades Físicas	7
2.1.4 Propriedades Químicas	8
2.2 <u>Métodos de Fabricação do Carvão Ativo</u>	8
2.2.1 Carbonização	8
2.2.2 Ativação Química	9
2.2.3 Ativação Física	10
2.2.4 Ativação com Vapor	10
2.3 <u>Usos do Carvão Ativo</u>	26
2.3.1 Carvão de Fase Líquida	26
2.3.2 Carvão de Fase Gasosa	27
2.4 <u>Fluidização</u>	27
2.4.1 Características do Leito Fluidizado	29
2.5 <u>Revisão Bibliográfica do Trabalho de Maziero e Moraes (1988)</u>	33
2.5.1 O Equipamento de Ativação	35
2.5.2 Resultados de Maziero e Moraes (1988)	35
III – MATERIAIS e MÉTODOS	36
3.1 <u>Métodos de Caracterização do Carvão</u>	36
3.1.1 Análise Granulométrica	36

3.1.2 Densidade Absoluta	39
3.1.3 Porosidade Interna da Partícula	41
3.1.4 Área Superficial em Adsortômetro de B.E.T	42
3.1.4.1 Formulação Matemática	43
3.1.5 Índice de Adsorção de Iodo	44
3.2 <u>Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização</u>	46
3.2.1 Determinação da Velocidade Mínima de	
Fluidização com Ar	46
3.2.2 Determinação da Velocidade Mínima de	
Fluidização com Vapor	49
3.2.3 Determinação da Vazão Mássica de	
Vapor para os Testes de Ativação	50
3.3 <u>O Equipamento de Ativação em Leito Fluidizado</u>	51
3 4 Metodologia	52
3.4 <u>Metodologia</u> 3.4.1 Calibração dos Manômetros	52 52
3.4 <u>Metodologia</u> 3.4.1 Calibração dos Manômetros 3.4.2 Calibração dos Rotâmetros	52 52 52
 3.4 <u>Metodologia</u> 3.4.1 Calibração dos Manômetros 3.4.2 Calibração dos Rotâmetros	52 52 52 52 52
 3.4 <u>Metodologia</u> 3.4.1 Calibração dos Manômetros 3.4.2 Calibração dos Rotâmetros	52 52 52 52 52 55
 3.4 <u>Metodologia</u>	52 52 52 52 52 55
 3.4 <u>Metodologia</u>	52 52 52 52 55 55 55
 3.4 <u>Metodologia</u>	52 52 52 55 55 55 56 57
 3.4 <u>Metodologia</u>	52 52 52 55 55 56 57 59
 3.4 <u>Metodologia</u>	52 52 52 55 55 56 57 59 60
 3.4 <u>Metodologia</u>. 3.4.1 Calibração dos Manômetros. 3.4.2 Calibração dos Rotâmetros. 3.4.3 Calibração do Orifício para Medidas de Vazões de Vapor 3.4.4 O Funcionamento do Módulo de Ativação. 3.4.4.1 Sistema de Controle da Pressão de Vapor. 3.4.4.2 Sistema de Medida de Vazão de Vapor. 3.4.4.3 Sistema de Aquecimento. 3.4.4.4 Sistema de Reação. 3.4.4.5 Sistema de Retirada das Partículas. 3.4.5 Rotina Utilizada nos Testes de Ativação. 	52 52 52 55 55 56 57 59 60 61
 3.4 <u>Metodologia</u>	52 52 52 55 55 56 57 59 60 61
 3.4 <u>Metodologia</u>	52 52 52 55 55 56 57 59 60 61 64 64
 3.4 <u>Metodologia</u>	52 52 52 55 55 56 57 59 60 61 64 64 64

3.5.2.2 <i>Cálculos</i>	82
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.1 <u>Análise Granulométrica</u>	84
4.2 <u>Densidade Absoluta</u>	86
4.3 <u>Porosidade Interna da Partícula.</u>	87
4.4 <u>Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização</u>	88
4.4.1 Determinação da Velocidade Mínima	
de Fluidização com Ar	88
4.4.2 Determinação da Velocidade Mínima	
de Fluidização com Vapor	90
4.4.3 Determinação da Vazão Mássica	
de Vapor para a Ativação	91
4.5 <u>Ativação da Casca de Côco Carbonizada</u>	92
4.5.1 Área Superficial por Intermédio	
do Adsortômetro de B.E.T	93
4.5.2 Índice de Adsorção de Iodo	95
4.6 <u>Balanço Material e de Energia</u>	96
4.6.1 Balanço de Massa	96
4.6.2 Balanço de Energia	97
4.7 <u>Discussão Geral</u>	100
4.8 <u>Comparação dos Processos de Ativação</u>	
<u>em Leito Fixo e Fluidizado</u>	100
4.9 <u>Análise comparativa dos Resultados de Maziero e Moraes (1988)</u>	100

V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	102
5.1 <u>Conclusões</u>	102
5.2 <u>Sugestões</u>	103
VI - BIBLIOGRAFIA	104
VII - ANEXOS	109
Anexo A . 1 - Curvas de Calibração dos Manômetros	110
Anexo A . 2 - Curvas de Calibração dos Rotâmetros	114
Anexo A . 3 - Preparação dos Reagentes para	
Índice de Adsorção de Iodo	116
Anexo A . 4 - Tabela de Correção da Brasilac	118
Anexo A . 5 - Dados Experimentais da Velocidade	
Mínima de Fluidização com Ar	119
Anexo A . 6 - Cálculos da Comparação dos Dados Experimentais da	
Velocidade Mínima de Fluidização com Ar com	
Equações Teóricas da Literatura	121
Anexo A . 7 - Determinação da Velocidade Mínima	
de Fluidização com Vapor	127
Anexo A . 8 - Determinação da Vazão Mássica de Vapor	129
Anexo A . 9 - Cálculos do Balanço de Massa	131
Anexo A .10 - Cálculos do Balanço de Energia	136
Anexo A .11 - Determinação da Porosidade Interna da Partícula	146

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Principais Etapas Para Produção de Carvão Ativo	3
Figura 2.1 - Vários Tipos de Contato de Bateladas de Sólido pelo Fluido	28
Figura 2.2 - Leitos Fluidizados com Gás Comportando-se como Líquido	30
Figura 3.1 - Etapas do Trabalho de Ativação do Carvão em Leito Fluidizado	37
Figura 3.2 - Reta Produzida pela Equação de BET	43
Figura 3.3 - Esquema do Sistema Empregado para Determinação	
da Velocidade Mínima de Fluidização com Ar	47
Figura 3.4 - Esquema das Instalações do Módulo de Ativação do Carvão	51
Figura 3.5 - Sistema para Medidas de Vazão de Vapor	53
Figura 3.6 - Curva de Calibração do Orifício de 2 mm Utilizado para	
Medidas de Vazões de Vapor	54
Figura 3.7 - Painel de Controle do Módulo de Ativação	58
Figura 3.8 - Vista Frontal do Reator de Leito Fluidizado (aço inoxidável 310)	59
Figura 3.9 - Esquema Utilizado para Cálculo do Balanço de Massa	65
Figura 3.10 - Esquema Utilizado para Cálculo do Balanço de Energia	67
Figura 4.1 - Histograma da Fração em Massa versus Diâmetro de Peneira	85
Figura 4.2 - Velocidade Superficial Versus Queda de Pressão	89
Figura 4.3 - Ajuste Linear da Velocidade Superficial versus Queda de Pressão	91
Figura 4.4 - Tempo de Residência Versus Área Superficial	94
Figura 4.5 - Reta da Equação de BET para Amostra AAT - 013	95
Figura 4.6 - Tempo de Rresidência Versus Índice de Adsorção de Iodo	96
Figura 4.7 - Tempo de Residência Versus Perda de Massa	97
Figura A.1.1 - Calibração do Manômetro "Record" 1 (0 - 2 kgf/cm ²)	110
Figura A.1.2 - Calibração do Manômetro "Record" 2 (0 - 2 kgf/cm ²)	111
Figura A.1.3 - Calibração do Manômetro "Aupeme" 3 (0 - 5 kgf/cm ²)	112
Figura A.1.4 - Calibração do Manômetro "Record" 4 (0 - 10 kgf/cm ²)	113
Figura A.2.1 - Curva de Calibração do Rotâmetro de 10 L/min	114
Figura A.2.2 - Curva de Calibração do Rotâmetro de 100 L/min	114
Figura A.2.3 - Curva de Calibração do Rotâmetro de 1.000 L/min	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3 . 1 - Valores de a _j , b _j e c _j para H ₂ O, CO, CO ₂ e H ₂	69
Tabela 3 . 2 - Valores de D a, D b e D c para as Reações do Modelo	69
Tabela 4.1 - Disposição da Massa da Amostra nas Peneiras	84
Tabela 4.2 - Distribuição Acumulativa	85
Tabela 4.3 - Dados Colhidos para a Determinação da Densidade Absoluta	86
Tabela 4.4 - Cálculo da Densidade Absoluta	86
Tabela 4.5 - Cálculo da Porosidade (1ª Determinação)	87
Tabela 4.6 - Porosidade Interna da Partícula Obtida	87
Tabela 4.7 - Comparação entre a \mathbf{u}_{mf} Obtida Graficamente e as	
Equações Teóricas	90
Tabela 4.8 - Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização com	
Vapor e da Vazão Mássica de Vapor para a Ativação	91
Tabela 4.9 - Dados de Operação do Módulo de Ativação	92
Tabela 4.10 - Resultados dos Testes de Ativação	93
Tabela 4.11 - Diferença Percentual entre $q_{F(experimental)}$ e $q_{F(TEÓRICO)}$	98
Tabela 4.12 - Rendimento Energético entre $q_{F(EXPERIMENTAL)}$ e q_P	99
Tabela A.11.1 - Cálculo da Porosidade (2ª Determinação)	146
Tabela A.11.2 - Cálculo da Porosidade (3ª Determinação)	146
Tabela A.11.3 - Cálculo da Porosidade (4ª Determinação)	147
Tabela A.11.4 - Cálculo da Porosidade (5ª Determinação)	147
Tabela A.11.5 - Cálculo da Porosidade (6ª Determinação)	148
Tabela A.11.6 - Cálculo da porosidade (7ª Determinação)	148

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A adsorção é uma das várias operações unitárias usadas para purificar, concentrar ou separar componentes. Por isso, a adsorção tem sido responsável pelo uso crescente do carvão ativo em todo mundo, sendo atualmente de grande interesse em processos de remoção de componentes orgânicos de misturas, especialmente para preservação do meio ambiente.

O carvão ativo tem maior volume de porosidade adsorptiva do que qualquer material conhecido pelo homem. Por causa dessa grande área superficial, o carvão ativo tem uma grande capacidade de adsorver moléculas orgânicas de líquidos ou vapores.

Em aplicações normais, o carvão ativo gradualmente acumula espécies químicas removidas de correntes líquidas ou gasosas, ocorrendo uma redução progressiva na sua habilidade de remover espécies adicionais. Uma vez que os poros são ocupados por um adsorbato, a regeneração, ou a reativação, podem prover a restauração de 70 a 90% da capacidade adsorptiva inicial do carvão ativo virgem, permitindo a reutilização do mesmo.

Desde o século XVIII, onde a história do carvão ativo moderno começou a tomar forma, até os dias atuais, foram alcançados grandes avanços nos processos de produção deste adsorvente. É importante ressaltar que os maiores avanços na tecnologia de produção de carvão ativo foram obtidos durante a Primeira e a Segunda Guerras Mundiais.

Na atualidade o carvão ativo possui inúmeras aplicações tais como: recuperação de solventes, suporte de catalisador, produção de bebidas, controle de poluição em ar/água e toda uma variedade de processos químicos. Para isso, muitas matérias-primas têm sido utilizadas como casca de coco, carvão (antracita, betuminoso, lignita), madeiras (duras e moles), turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais, etc.

No Brasil não é produzido ainda carvão ativo de alta qualidade. Em Guarapuava, entre outros, no estado do Paraná, a empresa BRASILAC Indústrias Químicas Ltda. produz

carvão ativo à partir de nó-de-pinho, pinus, casca de coco, caroço de pêssego, casca dos cocos do babaçu e dendê.

O objetivo deste trabalho foi o estudo da ativação de pequenas bateladas de carvão de casca de coco em um reator de bancada descontínuo, do tipo leito fluidizado, a fim de se obter carvão ativo.

Para tanto foi construído um equipamento em escala de bancada composto de um pré-aquecedor do vapor de água usado como gás ativante e o leito fluidizado em aço inoxidável 310, onde se completa o aquecimento através de resistência elétrica, promovendo aí a ativação do carvão já pirolisado. As temperaturas utilizadas para a ativação foram de 800 e 900 °C. Nesse equipamento a vazão mássica de vapor foi medida através de um orifício calibrado.

A casca de coco carbonizada foi fornecida pela empresa BRASILAC Indústrias Químicas Ltda. e após caracterização (-6+10 mesh - escala Tyler), a fim de se obter partículas uniformes fez-se a análise granulométrica. O diâmetro médio da partícula foi de 2,21 mm.

As principais características do carvão ativo produzido em leito fluidizado foram comparadas com as do obtido em leito deslizante pela empresa. Os parâmetros industriais que mais se destacam em termos de qualidade do carvão ativo são o índice de adsorção de iodo e a área superficial determinada em adsortômetro de BET.

Estes parâmetros demonstraram que os carvões ativos produzidos em leito fluidizado apresentam melhor qualidade em relação a estes índices. Portanto, os resultados experimentais demonstraram que dessa forma é possível obter um produto de melhor qualidade em um tempo três vezes menor.

As principais etapas para a produção do carvão ativo em leito fluidizado podem ser visualizadas no diagrama apresentado na Figura 1.1.



Figura 1.1 - Principais Etapas Para Produção de Carvão Ativo

CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Carvão Ativo

2.1.1 - Visão Histórica

Segundo Moore (1982), o primeiro conhecimento que se tem do uso do carvão ativo, data do Antigo Egito quando o mesmo era utilizado por suas propriedades adsorventes, na purificação de óleos e para propósitos medicinais.

No século XVIII, quando a história moderna do carvão ativo começou a tomar forma, os fenômenos da descoloração e adsorção gasosa foram investigados. O fenômeno da descoloração foi largamente usado em escala comercial para o branqueamento do açúcar da cana, com carvão de madeira e de osso.

No século XIX, algumas variedades de carvões experimentais foram produzidas a partir de um grande número de materiais básicos e, seus usos em operações na fase líquida veio a ser a principal área de aplicação, primeiramente no tratamento de água potável. Em 1865, o uso da casca de coco como matéria-prima foi investigado, e consideráveis melhorias foram obtidas no tratamento de água potável.

No início do século XX, processos de produção de carvão ativo deram origem a publicações junto com um grande número de patentes; mas o evento que estimulou o desenvolvimento de carvão de alta qualidade usado hoje, foi a Primeira Guerra Mundial (1914 - 1918), em que gás cloro foi utilizado em armamento militar. Uma efetiva contramedida tinha que ser desenvolvida rapidamente com a criação de um respirador que utilizasse carvão ativo, e desde então, tem sido realizados estudos com o uso do carvão ativo em diversificadas pesquisas de aplicação.

Em 1930, foi difundido seu uso no tratamento de água municipal, processo de purificação química e tratamento de gases. Um passo maior e precoce, aconteceu durante a Segunda Guerra Mundial (1939 - 1945) com a produção de tipos mais sofisticados de carvão ativo com impregnação, para remover os compostos tóxicos do cianeto de hidrogênio, cloreto de cianogênio, hidrogênio arseniado, fosfina e gases irritantes.

Esse tipo de carvão era usado em respiradores militares e purificadores de ar em carros de combate e do mesmo modo em tanques.

Após a guerra, desenvolveu-se carvão ativo para consumo no mercado como desodorizador bem como para a utilização industrial como revestimento de sistema de ventilação nuclear, recuperação de solventes, suporte de catalisador, recuperação de metais preciosos, produção de bebidas, controle de poluição em ar/água e toda uma variedade de processos químicos.

Na atualidade é utilizado em máscaras industriais, em sistemas de condicionamento de ar, para controlar odores de grandes restaurantes, de auditórios e de salas de espera de aeroportos.

2.1.2 - O que é Carvão Ativo ?

Segundo Moore (1982) e Roy (1995), carvão ativo é uma forma microcristalina, não grafítica de carbono que foi processado para aumentar a porosidade interna.

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. A maior parte das matérias-primas usadas comumente em plantas modernas são casca de coco, carvão (antracita, betuminoso, lignita), madeiras (duras e moles), turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais, casca de arroz, hulha, casca de nozes, caroço de pêssego, coco do babaçu, castanha do Pará, semente de palma, caroço do damasco, caroço de amêndoa, castanha de caju, amendoim, caroço de ameixa, dendê, cereja, caroço de azeitona, semente de uva, aparas de pneu, resíduo de polpa prensada, grão de café, aparas de batata doce, etc. Em geral, 1.000 toneladas de matéria-prima bruta, produzirá apenas 100 toneladas de carvão ativo de boa qualidade no caso de emprego de cascas como matéria-prima.

No Brasil não é produzido ainda carvão ativado de alta qualidade. Em Guarapuava, no Paraná, a Empresa BRASILAC Indústrias Químicas Ltda. produz carvão ativado à partir de nó-de-pinho, pinus, casca de coco, caroço de pêssego, coco do babaçu, dendê e a busca na qualidade do carvão ativado é uma meta a ser atingida. Em Maringá a Z. Krosnowski e Cia. Ltda. produz carvão ativado à partir de osso de origem bovina. Quase toda a sua produção é exportada para a Europa.

Essas duas empresas utilizam leito fixo para a carbonização e ativação. As limitações comerciais definem qual matéria-prima é mais viável ou não.

A maior parte dos materiais carbonáceos possue um certo grau de porosidade, com uma área superficial interna variando entre 10 - 15 m^2/g . No decorrer da ativação a área superficial interna torna-se maior e este aumento de área é controlado pela oxidação dos átomos de carbono, usualmente conseguida na prática pelo uso de vapor a alta temperatura (Moore ,1982).

Segundo Roy (1995), após a ativação, dependendo das condições de operação da planta, o carvão apresenta uma extensão típica de área superficial de 850 - $3.000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Moore (1982) e Roy (1995), relataram que a área superficial interna precisa ser acessível a passagem de fluido ou ar, deste modo um bom carvão ativo não precisa somente de uma superfície interna altamente maior, mas de uma via reticulada de poros de acesso rápido com diferentes diâmetros. Os diâmetros dos poros são usualmente classificados por conveniência como se segue:

microporos	< 100 Å
mesoporos	00 – 1.000 Å
macroporos	o 1.000 - 100.000 Å

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Aplied Chemistry) os diâmetros dos poros são usualmente classificados por conveniência como se segue:

microporos	< 20 Å
mesoporos	20 - 500 A
macroporos	> 500 Å

A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas, e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido, desde que seja conveniente a dimensão da molécula.

Durante a fabricação, os macroporos são formados primeiro pela oxidação de pontos frágeis na área superficial interna da matéria-prima. Os mesoporos são canais secundariamente formados nas paredes da estrutura dos macroporos, condutor para a formação do sistema de microporos. Uma vez que os poros são ocupados com um adsorvente, ou a regeneração ou a reativação podem prover uma reutilização do carvão com propriedades muito próximas a do carvão ativo virgem.

Segundo Roy (1995) a reativação do carvão pode ser realizada por tecnologias térmicas, microondas, radiação e segundo Koffskey e Lykins (1990) por infravermelho.

Todos os carvões ativos contém micro, meso e macroporos dentro de sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com a matéria-prima, com a existência dos dois extremos na casca de coco e turfa de madeira. A base ativa da casca de coco contém uma estrutura de poro que é predominantemente micro e 95% da área da superfície interna disponível e poderá diminuir com o uso.

Desta forma, o carvão da casca de coco é ideal para adsorção de espécies de baixo peso molecular e aplicações onde a concentração de contaminantes é baixa. Na mesma direção, carvões obtidos a partir de madeira e turfa, são formados de uma estrutura meso/macroporosa sendo particularmente adequados para adsorção de espécies com grandes moléculas, como aquelas encontradas em processos de descoloração.

Os carvões fabricados à partir de carvão mineral, dependendo do tipo utilizado, contém uma estrutura entre a casca de coco e a madeira.

2.1.3 - Propriedades Físicas

Segundo Soffel (1970), a área superficial é a mais importante propriedade física do carvão ativo. Para aplicações específicas, a avaliação da área superficial para a adsorção depende do tamanho molecular do adsorbato e do diâmetro do poro do carvão ativo. Geralmente, carvões usados na fase líquida caracterizam-se por possuírem a maioria dos poros com diâmetros superiores a 10 $\stackrel{o}{A}$, enquanto que, a maioria dos poros dos adsorventes na fase gasosa possuem diâmetros inferiores a 10 $\stackrel{o}{A}$.

Os adsorventes na fase líquida requerem poros grandes por causa da necessidade da rápida difusão do líquido e também do grande tamanho de muitos adsorbatos.

2.1.4 - Propriedades Químicas

Segundo Soffel (1970), as propriedades químicas mais importantes do carvão ativo são o conteúdo de cinza, composição da cinza e o pH do carvão.

As discrepâncias entre a expectativa da performance de um carvão ativo baseado na área superficial e dados de distribuição de tamanho do poro com a capacidade de adsorção, podem freqüentemente ser explicadas pelos grupos de oxigênio contidos na superfície do carvão. O pH do carvão, assim como a medida de acidez ou basicidade da superfície pelos grupos que possuem oxigênio, permitem predizer a capacidade hidrófila, e adsorção aniônica ou catiônica preferida pelo carvão.

Roy (1995) chama a atenção para as propriedades dos poros do carvão ativo virgem que são dependentes do modo de ativação. As temperaturas de ativação de 300 a 500 °C, usualmente em presença de oxigênio (ar), produzem carvões do tipo "L" com propriedades de um óxido natural de superfície ácida, portanto, com capacidade de adsorver bases. A ativação a temperaturas de 800 a 900 °C, usualmente com vapor ou CO_2 (dióxido de carbono), tão bem como amônia, produzem carvões com propriedades de óxido natural de superfície básica, que preferencialmente adsorvem componentes ácidos. De 500 a 800 °C o material anfótero (que atua como ácido ou base), pode ser preparado.

2.2 - Métodos de Fabricação do Carvão Ativo

O carvão ativo segundo Moore (1982) e Smizek e Ceany (1970), pode ser produzido por ativação química ou física. Ambas requerem o uso de temperatura elevada. O propósito principal da ativação é a criação de uma estrutura interna de poro específica e os dois métodos conseguem isto por diferentes caminhos. Quimicamente, a porosidade é conseguida pela degradação ou desidratação da estrutura, enquanto que na ativação física, a porosidade é obtida pela remoção de voláteis, e oxidação dos átomos de carbono.

2.2.1 - Carbonização

Segundo Maziero e Moraes (1988), o método pelo qual a matéria-prima é carbonizada tem um efeito pronunciado sobre a ativação e sobre a qualidade do produto final.

Na fase inicial da carbonização da madeira, nas temperaturas próximas a 170 $^{\circ}$ C, o material está sendo seco. Acima desta temperatura as substâncias da madeira são parcialmente degradadas, com o desprendimento de CO (monóxido de carbono), CO ₂ (dióxido de carbono) e H₃CCOOH (ácido acético).

Na região de 270 a 280 °C aproximadamente, começa a decomposição exotérmica, durante a qual uma considerável quantidade de alcatrão, metanol e outras substâncias são formadas. A carbonização é completada pelo aquecimento entre 400 e 600 °C e durante esta fase do processo o conteúdo de carbono do produto alcança o valor usual em torno de 80%.

Na produção de carvão pirolisado de madeira, utilizado como matéria-prima para a fabricação de carvão ativo, é especialmente desejável conduzir a pirólise rapidamente, com a finalidade de reduzir o tempo de contato do carvão formado com os produtos da decomposição. A taxa de pirólise é significativamente influenciada pela umidade contida na madeira. Além disso, os fatores importantes são o aquecimento do equipamento e a temperatura de carbonização que deve situar-se entre 400 e 600 °C.

2.2.2 - Ativação Química

De acordo com Moore (1982) e Smizek e Ceany (1970), a matéria-prima utilizada na ativação química é geralmente a serragem (pó de serragem) e o agente de ativação mais comum é o ácido fosfórico, embora cloreto de zinco e ácido sulfúrico sejam também empregados. Antigamente utilizava-se hidróxido de cálcio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e hidróxido de sódio, os quais são agentes desidratantes.

A matéria-prima e o reagente são misturados formando uma pasta, logo após é seca e carbonizada em um forno giratório a 600 °C. Quando o ácido fosfórico é o agente ativante o produto da carbonização é aquecido de 800 a 1.000 °C; estágio durante o qual o carvão é oxidado pelo ácido. O ácido é recuperado e o carvão ativo é lavado e seco. A ativação pode ser controlada alternando-se a proporção de matéria-prima e reagente, dentro dos limites de 1:5 e 1:4. Pelo aumento da concentração do reagente, a atividade aumenta, embora o controle da temperatura do forno e o tempo de residência possam produzir o mesmo efeito.

Zeng et alli (1990) produziram carvão ativo à partir da fermentação de aparas da batata doce em produção de ácido cítrico.

As aparas do material foram postas em contato com cloreto de zinco de 10 a 15 horas, carbonizadas de 300 a 400 °C por 60 a 90 minutos, ativadas de 650 a 750 °C de 90 a 105 minutos, em seguida lavado com ácido clorídrico a 10%, água e seco.

2.2.3 - Ativação Física

Os agentes ativantes mais freqüentemente usados na ativação física são: vapor, dióxido de carbono e oxigênio (ar). Cloro, vapores sulfurosos, dióxido de enxofre, amônia e um grande número de outras substâncias possuem efeitos ativantes, embora eles raramente sejam utilizados para este propósito, principalmente por razões econômicas (Moore (1982) e Smizek e Ceany (1970)).

Cordero et alli (1993), produziram carvões ativos à partir da lignina do eucalipto, que mostraram alta meso e microporosidade. Um método de pré-tratamento evitava a fusão parcial e a expansão no estágio da carbonização, e o CO_2 (dióxido de carbono) era usado para gaseificar parcialmente os carvões. As áreas superficiais de BET foram estimadas de 1.300 a 1.400 m²/g com rendimentos de 10%.

2.2.4 - Ativação com Vapor

O uso de vapor d'água para a ativação, segundo Moore (1982) e Roy (1995), pode ser aplicado a praticamente todas as matérias-primas.

Diversos métodos têm sido desenvolvidos, mas todos possuem o mesmo princípio, que é a carbonização de 500 a 600 °C e subseqüente ativação, com vapor de 800 a 1.100°C.

Segundo Maziero e Moraes (1988) e Moore (1982), certos processos utilizando vapor são auto-suficientes em termos de energia desde que a reação global envolvendo a conversão de carbono seja exotérmica, conforme apresentado a seguir.

А	298	Κ	(25)	$^{\circ}C)$	as	reações	são:
			· ·				

$C + H_2O \text{ (vapor)} \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H_1 = +31,4 \text{ kcal/gmol}$
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_2 = -67,6 \text{ kcal/gmol}$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2 O$ (vapor)	$\Delta H_3 = -57,8 \text{ kcal/gmol}$
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H_{\rm T} = -94,0 \text{ kcal/gmol}$

Alguns carvões são oxidados com ar a baixa temperatura, contudo, devido a reação ser exotérmica seu controle é difícil, sendo apropriada somente para carvão com baixa atividade.

O processo de oxidação com vapor a alta temperatura é endotérmico, mais fácil de controlar e geralmente o mais utilizado.

Segundo Gadsby et alli (1946), Ocampo (1983), Saffer (1983), Castellan (1978) e Fogler (1992), as reações que mais ocorrem em uma ativação com vapor são as seguintes:

$C + H_2O \text{ (vapor)} \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H_1 = +31,4 \text{ kcal/gmol}$	1
$C + 2H_2O$ (vapor) $\rightarrow CO_2 + 2H_2$	$\Delta H_2 = +$ 21,6 kcal/gmol	
$\rm CO + H_2O \rightarrow \rm CO_2 + H_2$	$\Delta H_3 = -9.8 \text{ kcal/gmol}$	
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H_4 = +41,2 \text{ kcal/gmol}$	
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H_5 = -17,9 \text{ kcal/gmol}$	
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H_6 = -49,3 \text{ kcal/gmol}$	

Segundo Schmal et alli (1979), Jensen (1975) e Ocampo (1983) à pressão atmosférica nas temperaturas de 800 a 1.000 °C, o equilíbrio para a formação de metano (reações e) não é favorecido, pois nestas condições a formação de metano é mínima.

De acordo com Katta & Keairns (1981) a reação ① é de 2,5 a 5 vezes mais rápida que a reação . Assim, a probabilidade de ocorrer a reação ① é maior. As reações e podem ser geradas a partir das reações ① e , pois, são linearmente dependentes. Segundo Lowry (1947a,b e 1963) as reações que predominam à pressão atmosférica são e , sabendo-se que o equilíbrio para a formação de outras reações não é favorecido.

Logo, as reações resultantes no caso de ativação com vapor à pressão atmosférica são:

= - 9,8 kcal/gmol

 $C + 2H_2O$ (vapor) $\rightarrow CO_2 + 2H_2$ $\Delta H_T = +21.6$ kcal/gmol

É importante observar, que o oxigênio nas temperaturas de 750 a 950 °C ataca o carbono e diminui o rendimento pela queima da superfície externa da partícula de carvão.

Inúmeros tipos de diferentes fornalhas são utilizadas para a carbonização e ativação, incluindo fornalhas rotativas, retortas simples verticais e reatores de leito fluidizado.

Maatschappij (1924), criou um processo para produzir carvão ativo à partir de material carbonáceo (madeira de pinho e turfa) cru ou carbonizado, executado em uma retorta horizontal, inclinada ou vertical, para a qual o material era fornecido por uma extremidade e na mesma soprava um gás de ativação, tal como vapor d'água, extraindo o material ativado pelos gases de reação pela extremidade oposta.

Neste processo o material se conservava num estado de agitação e flutuação com o jato de gás de ativação. Era executado em operação contínua em uma câmara quente, que possuía peças desencontradas, que mantinham o material em suspensão através do jato de gás e arrastava continuamente para fora o carvão ativo, em virtude de sua inferior velocidade de deposição, comparada com o material que não era ativado.

Os grãos ativados produzidos tinham dimensões rigorosamente uniformes, e podiam ser utilizados como descorantes, desodorizantes e no tratamento de água potável.

Godel (1932), relatou a ativação de materiais carbonáceos por meio de gases em retortas ou fornalhas. Os materiais carbonáceos utilizados para este propósito podiam ser: madeira ou dejetos de qualquer material vegetal ou animal, turfa, lignita, antracita e outras substâncias carbonáceas, ou mesmo substâncias completamente carbonizadas.

Os gases ativantes podiam ser constituídos por: oxigênio, vapor, dióxido de carbono (CO₂), cloro (Cl₂), e gás clorídrico (HCl_(G)).

O processo baseava-se na produção de carvão ativo por meio de gases com aquecimento interno das retortas, e envolvia fases separadas de aquecimento e ativação. Na primeira fase, que era a fase de aquecimento, a fornalha ou retorta contendo o material carbonáceo era atravessada pelos gases de combustão ou resíduos de combustão, e após isso eram adicionados os gases ativantes. Esta última operação, constituía a segunda fase ou fase de ativação, durante a qual o material carbonáceo esfriava vagarosamente devido a reação ser endotérmica.

Quando a temperatura caía muito, uma nova fase de aquecimento era necessária, e assim sucessivamente até o material ser ativado.

Lamont e a Blairs Limited (1938), criaram um aparelho para uso na ativação e reativação de carvão ativo vegetal. Este compreendia uma caixa vertical situada dentro de um tubo de chaminé e circundada por este com uma série de bandejas sobrepostas, situadas no interior da caixa, providas de aberturas dispostas em posição desencontrada uma em relação a outra.

Havia também uma entrada para introduzir o material a ser ativado e reativado na bandeja extrema superior.

Haviam ainda raspadores que tinham movimento rotatório relativo às bandejas, de modo que o material caísse sobre cada bandeja, uma por uma, e uma saída na base da caixa pela qual se descarregava o material ativado e reativado.

O gás ativante utilizado era o vapor, que era injetado na caixa.

Rodman (1953), produziu um carvão ativo granular na forma de "pellets" esféricos carbonizados, que eram duros, firmes e resistentes à abrasão e que após a ativação retinham a dureza.

O carvão peletizado era fabricado utilizando materiais carbonáceos (lignita, carvão betuminoso, etc.) como matéria-prima, finamente divididos (pós) que eram unidos através de dois ligantes, tal como piche e uma solução de melaço, que eram misturados adequadamente e colocados em um moinho de bolas.

A função do melaço ou de qualquer solução de carbohidrato era de evitar que o material perdesse a forma durante a fase plástica que era sofrida pelo piche.

Walter (1960) produziu carvão ativo pelo contato do material carbonáceo a alta temperatura com gases ativantes como vapor superaquecido, ar, oxigênio, dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de carbono (CO₂) e mistura deles. Estes gases ativantes eram introduzidos dentro de uma fornalha com aquecimento, com um arranjo de um número de cadinhos que continham o material carbonáceo.

Os cadinhos eram colocados um abaixo do outro e quando todos eram preenchidos com material carbonáceo, a parte mais baixa de cada cadinho, se encaixava no cadinho posterior.

Desta forma, o material carbonáceo em todos os cadinhos, bem como na alimentação e pontos de recuperação, formavam um leito contínuo. Preferivelmente vapor superaquecido era introduzido em sua parte inferior. O vapor movia-se ascendentemente e efetuava a ativação, onde era mais e mais diluído e substituído pelo monóxido de carbono (CO), e hidrogênio (H₂), que eram formados. Estes gases que escapavam dos espaços anulares entre dois cadinhos, eram queimados pela introdução de ar adicional e subseqüentemente retirados como gás combustível.

A temperatura de ativação era de 850 a 1.150 °C. Segundo o autor o termo "materiais carbonáceos", designa qualquer matéria orgânica contendo no mínimo 50% de carbono. Assim os materiais que podiam ser usados neste processo de ativação eram: casca de coco carbonizada, casca de nozes, caroços de pêssego ou qualquer caroço de fruta, turfa, lignita e antracita.

Oda et alli (1970) criaram um processo para produção de carvão ativo granular. Um ciclone tipo câmara de reação em uma fornalha que tinha um formato de funil com um distribuidor de fluido também na forma de funil (para não permitir que materiais como cinza e areia obstruíssem a passagem dos gases).

A parte mais baixa da câmara de reação era continuamente alimentada com um material carbonáceo (carvão de madeira, lignita, etc.), lateralmente através da porção mais baixa da parede da fornalha em um ponto acima do distribuidor.

Simultaneamente, gás ativante (vapor, ar e outros gases oxidantes) era suprido à câmara de reação através do distribuidor de fluido na parte mais baixa da mesma e através de no mínimo uma entrada de gás localizada na parede cilíndrica da câmara proximamente à direção tangencial com respeito a parede da câmara de reação, onde o material carbonáceo era ativado.

O carvão ativo e os gases de reação eram descarregados continuamente pelo topo do reator e ao mesmo tempo as impurezas contidas no material carbonáceo ou formadas durante a ativação do material, eram removidas por uma porta de saída localizada na base do reator.

Este processo apresentou melhorias em um processo de produção contínua de carvão ativo pela ativação do material carbonáceo com gases oxidantes em um leito fluidizado.

Friday (1971) relatou um método e um aparelho para ativação de material carbonáceo em um reator que possuía vários estágios arranjados em série e no qual o material carbonáceo era mantido fluido pelo gás de ativação.

Em um reator de leito fluidizado de estágio simples existia mistura de partículas de várias idades, isto é, vários graus de ativação. Assim a retromistura era um efeito prejudicial sobre a qualidade do produto. As partículas eram descarregadas do reator, sem estarem suficientemente ativadas, sendo assim, possuíam perda de peso desiguais.

Por isso, o processo consistia na passagem do material carbonáceo finamente dividido em série através de várias zonas de ativação dispostas verticalmente, com o mesmo material sendo passado de uma saída (bocal de extravasamento) de uma porção superior de cada zona, para a porção mais baixa da próxima zona.

Além disso, havia o aquecimento do material carbonáceo pela troca de calor indireta com o vapor para proporcionar a ativação do material, e ainda a passagem de gás ativante através do material em cada zona, com uma taxa suficiente para manter o material fluidizado.

Uma importante característica desse processo envolvia a minimização da retromistura devido ao ponto de saída (bocal de extravasamento) de cada zona estar em uma elevação mais baixa do que o ponto de saída da zona precedente.

Os materiais carbonáceos que podiam ser usados neste processo eram: carvão não coqueificante, lignita carbonizada, material vegetal carbonizado (casca de coco, casca de nozes, madeira, caroços de fruta), coque de petróleo e carvão de osso. O material carbonáceo devia ser moído a tamanho de partículas de +20 a 200 mesh, para que pudessem ser fluidizadas dentro do reator tubular.

Os gases de ativação apropriados eram oxigênio, ar, vapor, dióxido de carbono e mistura deles, embora vapor fosse preferido. As temperaturas do reator variavam de 315,6 a 1.093,3 °C, dependendo do gás selecionado para ativação. A faixa de temperatura preferida para o vapor era de 760 a 871,1 °C.

O tempo de residência em cada estágio podia ser de 10 minutos a 5 horas, dependendo da alimentação e do gás de ativação. O número de estágios, isto é, o número de reatores tubulares podia variar de 3 a 50, embora fosse preferido usar de 7 a 20 estágios.

Usuba (1973) criou um processo para produção de carvão ativo, aplicável para a remoção de substâncias nocivas, de um gás ou líquido residual.

O processo se caracterizava por compreender as fases de queima de matéria-prima (resíduo agrícola como palha de grãos ou palha de bagas de café), para produzir um carvão carbonizado, separando o mesmo dos gases destilados. O produto carbonizado separado era contactado com uma mistura de gás quente composta de vapor e dióxido de carbono (CO_2), para produzir carvão ativo, separado dos gases destilados.

O aparelho utilizado nesse processo compreendia um primeiro forno para a carbonização na temperatura de 400 a 600 °C, e um segundo forno para contactar o produto carbonizado do primeiro e ativá-lo a uma temperatura de 800 a 1.000 °C. Havia ainda um receptor de carvão ativo para resfriamento do mesmo, um superaquecedor de vapor d'água para suprir a mistura de gás quente ao segundo forno, e um forno de combustão secundário para queimar completamente os gases destilados separados do primeiro e segundo fornos antes do esgotamento para a atmosfera.

O aparelho compreendia ainda um permutador de calor de caldeira de água residual, para comunicar o calor gerado na combustão dos gases destilados no forno de combustão secundário à água e suprir o vapor produzido ao superaquecedor de vapor.

Sanga (1974) criou um processo para a produção de carvão ativo, caracterizado por compreender as etapas de cortar pneus usados em pequenos pedaços, adicionar pedra de cal na proporção de 1:1,5 a 1:2,0 de relação peso por peso, capaz de piroliticamente produzir ácido carbônico gasoso e submeter a mistura ao aquecimento e queimar em condição isolada de ar, para perfeitamente carbonizar o material, e a seguir elevar a temperatura para que o ácido carbônico produzido ativasse os carvões. Desta forma, a próxima etapa seria separar o carvão ativo da massa de mistura tratada.

O aparelho utilizado na execução do processo, compreendia em uma câmara de reação em uma fornalha de combustão para aquecer a referida câmara, provida de uma tubulação de exaustão e um queimador de combustão auxiliar, e um conduto de gás de exaustão (combustível) ligado entre a câmara de reação e a fornalha de combustão.

A carbonização (pirólise) era realizada na temperatura de 800 °C e ativação na temperatura de 900 a 1.000 °C.

O processo se baseava nas reações:

 $\begin{array}{ccc} CaCO_3 & \rightarrow & CaO + CO_2 \\ CO_2 + C & \rightarrow & 2CO \end{array}$

 $O CO_2$ gasoso produzido da pedra de cal da primeira reação, funcionava para ativar o carvão no forno e ao mesmo tempo reagia com o carvão para formar o CO, que era usado como gás combustível. Era obtido um rendimento de 50% por peso a partir dos pneus utilizados.

A reação produzia uma mistura de carvão de alta qualidade e cal, e tal mistura, após resfriada era retirada e classificada por elutriação a ar, e deste modo fornecia carvão ativo e cal separadamente.

Ninomiya e Kunii (1974) criaram um processo para produção de carvão ativo granular, tendo um tamanho de partícula médio de 2 a 20 mm, por meio de um reator de leito fluidizado. As partículas de carvão ou material carbonáceo eram misturados com um material inerte finamente pulverizado, que tivesse formato esférico, tendo um tamanho de partícula preferível entre 0,08 a 1,0 mm.

As partículas grandes do carvão e as pequenas do inerte, eram fluidizadas com baixas vazões de gás a alta temperatura contendo vapor. Dessa forma, obteve-se a ativação das partículas de carvão carbonizadas com bons resultados. Este processo podia utilizar as seguintes matérias-primas: casca de coco pirolisada, serragem, carvão mineral ou antracita. Os materiais inertes utilizados podiam ser: alumina (Al₂O₃), sílica, sílica-alumina, óxido de metal termo-estável, cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl).

O gás que era introduzido no reator era mantido em cerca de 600 a 2.000 °C, favoravelmente de 800 a 1.400 °C e contendo de 30 a 60% em volume de vapor. O GLP, gás natural e querosene, são exemplos de combustíveis que eram misturados com vapor. As amostras de carvão ativo produzidas por este processo apresentaram índice de adsorção de iodo da ordem de 1.230 mg $I_2/g_{CARVÃO}$.

Repik et alli (1974) produziram carvão ativo através de leito fluidizado. Uma grande variedade de carvões betuminosos foi preparada para a ativação.

A técnica para fabricação de carvão ativo apresentava os seguintes passos:

- A) moagem da matéria-prima (carvão betuminoso) à uma faixa de tamanho de cerca de 100 a 325mesh.
- B) compactação das partículas moídas (briquetes), para obter a porosidade desejada.
- C) esmagamento dos briquetes e peneiramento.
- D) oxidação para prevenir aglomeração.
- E) carbonização
- F) ativação

Este processo oferecia vantagens significantes sobre os métodos anteriores para fabricação de carvão ativo. Além disso, superava os problemas associados com oxidação das partículas carbonáceas, pela injeção de vapor preferivelmente com um spray diretamente dentro do leito fluidizado.

As partículas de carvão eram submetidas a um gás de fluidização oxidante (contendo oxigênio) na faixa de temperatura de 260 a 315,6 °C. Água era adicionada diretamente, tal como spray, através de bicos posicionados acima do leito fluidizado ou dentro do mesmo. A água era adicionada ou pulverizada a uma taxa controlada, preferivelmente automática, para absorção do excesso de calor e manutenção da temperatura da reação de oxidação dentro dos limites desejados.

Para manter-se a temperatura de reação desejada, acreditava-se que a presença de água tinha um efeito benéfico sobre a taxa de reação de oxidação, que destruía a tendência de aglomeração e era fortemente exotérmica.

As vantagens deste processo sobre os processos anteriores usados na oxidação do carvão eram as seguintes:

- O leito fluidizado dava um rendimento de 90 a 95% comparado com 75 a 80% para a fornalha rotatória.

- O leito fluidizado dava menores perdas de partículas (quebra) que a fornalha rotatória.

- A instalação de um leito fluidizado requeria menos que a metade do custo e esforço físico que a instalação de uma fornalha rotatória.

- O leito fluidizado tinha significante maior quantidade de gás por unidade de volume.

- O processo oferecia melhorias operacionais devido a simplicidade mecânica e instrumental e maior flexibilidade, tempo de resposta mais rápido e maior estabilidade, especialmente após uma condição de recalque.

- Não era necessário combustível externo para o leito fluidizado após o início da oxidação.

O tempo máximo de residência durante a oxidação era cerca de 2 horas, sendo usualmente de 10 minutos a 1 hora.

Mais tarde, a carbonização das partículas oxidadas do carvão era conduzida em leito fluidizado nas temperaturas de 538 a 649 °C. A ativação era conduzida a cerca de 399 a 1.066 °C, com vapor ou um apropriado gás contendo oxigênio como agente ativante.

O resultado de tal procedimento era um aumento substancial da porosidade e área superficial do carvão, proporcionando uma estrutura altamente porosa. As partículas obtidas tinham boas características físicas e não aglomerantes. O índice de adsorção de iodo era de 1.088 mg $I_2/g_{CARVÃO}$.

Metrailer (1974) produziu, à partir de materiais carbonáceos, e, em particular, coque líquido, carvão ativo pelo contato do coque inicialmente com uma corrente gasosa contendo oxigênio, isto é, ar a elevadas temperaturas em um leito fluidizado.

A ativação se processava por um período de tempo tal que a conversão do material carbonáceo (coque), e dos produtos gasosos, eram mantidos à taxa de menos de 4% em peso em uma hora (preferivelmente à taxa de 1 a 3% em peso por hora), para maximizar o volume de poro do material carbonáceo.

Isto significava a conversão de 15 a 35% em peso do material carbonáceo em produtos gasosos. A temperatura de ativação ficava na faixa de 260 a 427 °C.

Mais adiante ocorria a ativação parcial do material resultante da ativação anterior, com uma corrente gasosa contendo vapor por um período de tempo suficiente para ativar de 45 a 70% do material carbonáceo inicial. A temperatura desta ativação ficava na faixa de 815,6 a 899 °C. O equipamento para este processo consistia em dois reatores de leito fluidizado. O material carbonáceo ativado preparado por este processo era um excelente adsorvente particularmente na remoção de impurezas orgânicas de correntes residuais de refinarias.

Inada et alli (1975) criaram um processo para regeneração (reativação) eficaz de carvão ativo gasto, de um material de piche com natureza específica (em forma de contas esféricas), tendo um ponto de amolecimento de 50 a 350 °C, um conteúdo de carbono de 0,3 a 2,5 e uma fração insolúvel em nitrobenzeno de menos de 60%.

A regeneração era feita pela introdução de vapor d'água a alta temperatura, contendo uma pequena quantidade de oxigênio, em um forno de regeneração a uma baixa taxa de alimentação (0,7 m/s) através de seu fundo. O forno compreendia uma zona de secagem de desvolatização tipo leito fluidizado e uma zona de reativação tipo leito fluidizado.

Esses autores preferiram ainda fazer contato entre o carvão reativado resultante e água dentro de uma zona de resfriamento, de forma a executar a reativação ou regeneração sem acarretar uma perda volumétrica do carvão. A desvolatização tinha temperatura de 200 a 600 °C e a reativação de 500 a 1.000 °C.

Repik et alli (1976) produziram carvão ativo granular em um leito fluidizado, que incluía contínua ativação na temperatura entre 537,8 a 1.024,4 °C, preferivelmente 926,7 a 1.065,6 °C no leito.

O passo de ativação incluía transferência de calor por condução através do prato distribuidor do leito e meio para ativar as partículas com agitação, assim permitindo a contínua ativação do carvão sem a formação de cinza sinterizada de carvão.

A prevenção de cinza sinterizada, permitia que o processo prosseguisse por longos tempos sem freqüentes paradas.

O propósito do trabalho era desenvolver um processo onde parte substancial da energia térmica era transferida ao leito por condução através do prato distribuidor. O carvão ativo era derivado de osso de origem animal, madeira e casca de coco. Os gases de ativação eram vapor, ar ou dióxido de carbono (CO_2).

O procedimento descrito evitava dois problemas distintos:

- O primeiro era a formação de cinza de carvão sinterizada, dentro do leito e sobre o prato distribuidor de gás. Isto resultaria em uma distribuição de gás não uniforme, baixas taxas de produção e eventualmente na parada do equipamento. A temperatura de sinterização ocorre em torno de 1.093,3 °C, porém, em algumas regiões, tal como no distribuidor de gases, podia exceder esta temperatura.

- O segundo problema encontrado no desenvolvimento de um leito fluidizado era a retromistura, uma característica observada quando utilizava-se somente um único leito fluidizado. O termo retromistura é usado para indicar que as partículas de carvão não permanecem todas no leito fluido pelo mesmo período de tempo.

O carvão ativado pelo procedimento descrito apresentava índice de adsorção de iodo de 1.147 mg $I_2/g_{CARVÃO}$.
A Takeda Chemical Industries (1976) relatou a invenção de um aparelho para a preparação de carvão ativado de substâncias carbonáceas e, mais particularmente, uma fornalha tendo uma câmara de reação subdividida em uma série de compartimentos ou zonas.

De acordo com a invenção, o aparelho incluía, em combinação:

- uma fornalha contendo uma cavidade vertical no seu interior.

- um distribuidor horizontal perfurado de gás localizado dentro da dita câmara, dividindo-a em câmara de reação e câmara de combustão.

- uma parede vertical dividindo a câmara de reação em vários compartimentos de ativação, tendo no mínimo uma passagem entre eles para que o material escoasse do primeiro ao último compartimento.

- um meio de conectar o primeiro compartimento de ativação para suprimento de material carbonáceo a taxa constante no mesmo.

- meio de conectar o compartimento final de ativação para remoção de material carbonáceo na forma de carvão ativado.

- uma parede vertical para dividir a câmara de combustão em compartimentos de combustão, cada um abaixo de um compartimento de ativação.

- queimadores de combustível e injetores de vapor individuais conectados em cada compartimento de combustão, para aquecimento de massas de material carbonáceo nos compartimentos de combustão.

- meio para eliminação de gases emitidos durante o processo de ativação dos compartimentos individuais para a atmosfera.

Segundo este arranjo, o aparelho tinha uma câmara de reação dividida em 3 compartimentos. O volume dos compartimentos de ativação podiam variar de forma que o tempo de residência do material carbonáceo em cada compartimento se mantivesse constante.

As câmaras de combustão eram separadas da câmara de ativação através do distribuidor de gás horizontal. Os materiais carbonáceos que podiam ser utilizados eram: carvão não coqueificante, lignita carbonizada, material vegetal carbonizado tal como casca de coco, madeira e caroços de fruta, coque de petróleo e osso e podiam ter um tamanho de partícula entre 0,645 e 0,351 mm.

Os agentes ativantes podiam ser oxigênio, ar, vapor, dióxido de carbono (CO $_2$) ou uma mistura deles, embora vapor fosse preferido.

Robinson et alli (1978) produziram carvão ativo comprimindo carvão mineral moído, em um moinho sob uma atmosfera não oxidante até não mais que 1% em peso das partículas moídas tivessem diâmetro em torno de 38 mícrons. Após isso, as partículas eram compactadas para produzir aglomerados e analisadas granulometricamente e convertidas em carvão ativo dos grânulos resultantes.

Os grânulos produzidos por este processo eram convertidos em carvão ativo pelo tratamento em 3 estágios: oxidação, carbonização (incluindo aumento de temperatura para eliminação do material volátil) e ativação (em uma temperatura elevada na presença de um gás ativante).

A oxidação era conduzida a temperatura de 150 a 250 °C (180 a 220 °C por um período de tempo de 30 minutos a 3 horas). A carbonização era preferivelmente acompanhado pelo progressivo aumento da temperatura de oxidação dos grânulos, de 800 a 950 °C, sendo utilizada uma fornalha rotatória. A taxa de aumento de temperatura era de 100 °C por minuto.

O estágio de ativação podia incluir o aquecimento em uma temperatura elevada na presença de uma gás ativante como vapor, dióxido de carbono (CO_2) ou mistura dos dois. Um gás ativante apropriado podia ser obtido através da combustão estequiométrica de óleo combustível. Nitrogênio também podia ser utilizado.

O passo de ativação podia ser conduzido em um leito fixo ou leito fluidizado, embora o último fosse preferido por envolver menor tempo de residência. A ativação era conduzida na temperatura de 600 a 1.000 °C e, preferivelmente, na temperatura de 850 a 950 °C. As temperaturas acima de 1.000 °C permitiam aumento da grafitização e redução do volume de microporos.

Uma amostra ativada por este processo apresentou as seguintes densidades aparentes, tomadas após cada estágio do processo:

1) Após compactação - 1,35 g/cm³

2) Após oxidação - 1,35 g/cm³

3) Após carbonização - 0,90 g/cm³

4) Após ativação - 0,66 g/cm³

Uma outra amostra, após ser ativada por 2 horas a 950 °C produziu um carvão ativo com definida distribuição de tamanho de poro. Macroporos com diâmetro maior que 30.000 Å não foram observados. A distribuição do tamanho de poros do produto foi a seguinte:

$$> 30.000 \stackrel{0}{A} \qquad 0\%$$

$$30.000 - 20.000 \stackrel{0}{A} \qquad 1,5\%$$

$$20.000 - 10.000 \stackrel{0}{A} \qquad 9,0\%$$

$$10.000 - 2.000 \stackrel{0}{A} \qquad 22\%$$

$$2.000 - 1.000 \stackrel{0}{A} \qquad 5\%$$

$$1.000 - 400 \stackrel{0}{A} \qquad 10\%$$

$$400 - 0 \stackrel{0}{A} \qquad 52,5\%$$

O carvão ativo produzido pelo processo em questão apresentava em média índice de adsorção de iodo de $1.300 \text{ mg } I_2/g_{CARVÃO}$.

Repik et alli (1978) produziram carvão ativo através de um sistema de leito fluidizado, que incluía a ativação contínua de carvão betuminoso (-8+30 mesh) entre as temperaturas de 538 a 1.204 °C, usando um gás de ativação (produzido da queima de uma mistura de combustíveis como gás natural) de composição específica.

A energia térmica requerida para ativar o carvão e manter a temperatura no leito era transferida em parte pelo calor sensível dos gases da fluidização. Os gases de fluidização (mistura de gás de combustão e gás oxidante, que no caso era o vapor d'água), continham excesso de oxigênio, que reagia exotermicamente com os produtos da reação de ativação e promoviam calor necessário para manter a temperatura do leito.

Murty (1979) criou um processo para produção de carvão ativo granular a partir de briquetes de cerca de 2,54 cm \times 5,08 cm, formados de carvão castanho (carvão tipo lignítico de baixa classificação que está classificado abaixo do carvão sub-betuminoso junto com lignita e usualmente abaixo dela) do qual o material de ferro foi extraído através de um pré-tratamento.

Os briquetes eram esmagados e peneirados, para formar grânulos, e estes eram tratados com uma solução aquosa diluída de ácido inorgânico (ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido clorídrico) em uma concentração de 1 a 10% em peso, para reduzir o teor de voláteis e assim aumentar o teor de carbono fixo, que compreendia: misturação dos grânulos com o ácido, retirada do ácido por lavagem e secagem dos grânulos.

A secagem dos grânulos podia ser conduzida de duas formas:

- Os grânulos lavados eram secos parcialmente para um teor de umidade de 10 a 25% em peso, sem a adição de um aglutinante carbonáceo, tal como alcatrão de carvão.
- Os grânulos eram secos inteiramente e misturados com 5 a 15% em peso de alcatrão de carvão.

Os grânulos assim tratados eram moídos para formarem um pó fino de mais de 65% a -325 mesh, que eram comprimidos em formas tais como pelotas de 1,25 cm de diâmetro e 1,27 cm de comprimento, sob uma pressão de 2.800 a 5.600 kg/cm² e então granulados para formarem grânulos de -8+30 mesh.

Os grânulos eram então desvolatilizados sem queima por aquecimento direto, em atmosfera livre de oxigênio, a uma taxa de aquecimento de 50 a 300 °C por hora, a temperatura de 400 a 600 °C, e tempo de residência de 30 minutos a 3 horas.

Em seguida, eram ativados, por um gás ativante, a uma taxa de aquecimento de 100 a 1.000 °C por hora, a uma temperatura de 600 a 1.000 °C, e tempo de residência de 1 a 6 horas.

O rendimento total do carvão ativo granular não era menor que 20% em peso, base seca. O índice de adsorção de iodo do carvão não era menor que 950 mg $I_2/g_{CARVÃO}$, e a área superficial não era menor que 1.000 m $^2/g$.

O carvão produzido por este processo era adequado ao tratamento de água potável e esgoto.

Bürger et alli (1979) propuseram a produção de carvão ativo granular em um reator tendo uma camada inferior estática e uma superior fluidizada. O agente de ativação (vapor d'água) pré-aquecido, passava através de uma zona contendo um leito de matéria carbonácea, com aquecimento indireto para manter a temperatura na faixa de 500 a 1.100 °C, suprindo matéria carbonácea ao leito, e removendo carvão ativo do mesmo.

O desenvolvimento incluía a introdução no meio de ativação do agente ativante e matéria carbonácea concorrentes, próximo a base em uma zona em que os produtos gasosos eram formados em quantidade suficiente, para manter uma zona como uma camada inferior estática e uma camada superior fluidizada em proporções particulares.

A taxa de alimentação e retirada do material era acompanhada a fim de converter cerca de 30 a 35% em peso do material em produtos gasosos. O tempo de residência do material carbonáceo era de 0,2 a 6 horas, preferivelmente de 1 a 4 horas.

Os materiais carbonáceos que podiam ser utilizados eram: coque de turfa, lignita carbonizada, nódulos vegetais carbonizados, madeira, casca de coco e caroços de fruta.

2.3 - Usos do Carvão Ativo

O carvão ativo tem seu uso destinado a aplicações na fase líquida e fase gasosa. (Soffel, 1970 e Smizek, 1970).

As formas mais usadas de carvão incluem pó (pulverizado), granular, grão (extrudado), impregnado e produtos esféricos (Clark e Lykins, 1989).

2.3.1 - Carvão de Fase Líquida

Aproximadamente 60% do carvão ativo fabricado para aplicações na fase líquida é utilizado na forma de produto pulverizado (pó). Seus principais usos são:

1) na remoção da cor, odor e gosto de outras impurezas de líquidos;

2) concentração ou recuperação de outros elementos em solução.

As aplicações na fase líquida respondem por quase 85% do uso do carvão ativo como um econômico e conveniente meio de processamento de produtos alimentícios e bebida (Chem. Proc., 1992).

Como exemplo de aplicações na fase líquida, podemos citar a purificação de águas residenciais e industriais, fabricação de vinho branco, purificação de óleos, etc.

2.3.2 - Carvão de Fase Gasosa

Os carvões produzidos para aplicações na fase gasosa possuem área superficial de $1.000 \text{ a } 2.000 \text{ m}^2/\text{g}$ e geralmente são usados na forma de grânulos.

As características desejáveis de um bom adsorvente na fase gasosa são: alta capacidade de adsorção por unidade de volume, alta capacidade de retenção, adsorção preferencial de gases na presença de umidade, baixa resistência ao escoamento do gás, alta resistência mecânica e capacidade de liberar os adsorbatos com aumento da temperatura e a diminuição da pressão.

Como exemplo de aplicações na fase gasosa temos: recuperação de solventes (acetona, benzeno, pentano, etc.), purificação do ar (máscara, exaustores, etc.), recuperação de metais preciosos (ouro), etc (Moore, 1982).

2.4 - Fluidização

Segundo Kunni e Levenspiel (1969), fluidização é a operação pela qual sólidos finos comportam-se como fluido através do contato com um gás ou líquido. Este método de contato tem inúmeras vantagens, e a engenharia da fluidização tem como objetivo explorar este comportamento nas operações industriais.

Quando um fluido ascende através de um leito de partículas como mostrado na Figura 2 .1, com taxa de escoamento baixa, o fluido somente percola através dos espaços vazios entre as partículas estacionárias caracterizando um leito fixo.



Figura 2.1 - Vários Tipos de Contato de Bateladas de Sólido pelo Fluido.

Com um aumento da taxa de escoamento, as partículas movem-se separadas e poucas são vistas vibrar ou mover em regiões restritas, formando um leito expandido.

Mais adiante, com altas velocidades de escoamento, um ponto é alcançado quando as partículas são todas suspensas pelo escoamento ascendente do gás ou líquido.

Neste ponto a força de atrito entre a partícula e o fluido equilibra-se com o peso da partícula, a componente vertical da força de compressão entre as partículas vizinhas desaparece, e a queda de pressão através de qualquer seção do leito é igual ao peso do fluido e das partículas. O leito é considerado apenas leito fluidizado incipiente ou um leito com fluidização mínima.

No sistema líquido-sólido um aumento do escoamento acima da fluidização mínima produz uma expansão progressiva e uniforme do leito. A presença de bolhas não é observada sob condições normais e um leito como este é designado como leito fluidizado particulado ou simplesmente um leito fluidizado líquido.

Os sistemas gás-sólido geralmente comportam-se de maneira diferente. Com um aumento da taxa de escoamento além da fluidização mínima, observa-se grandes instabilidades no leito com formação de bolhas e canais preferenciais de gás.

Nas altas taxas de escoamento a agitação torna-se mais violenta e o movimento do sólido torna-se mais vigoroso, porém o leito não expande-se muito além do volume mínimo de fluidização. Este leito é chamado de leito fluidizado agregado ou simplesmente um leito fluidizado gasoso.

Os leitos fluidizados líquido ou gasoso são considerados leitos fluidizados de fase densa, já que existe uma superfície superior claramente definida pelas partículas. Contudo, com uma taxa de escoamento alta a velocidade terminal das partículas é excedida desaparecendo a superfície acima descrita, e o sólido é carregado para fora do leito com a corrente do fluido. Isto caracteriza o transporte pneumático dos sólidos.

O tipo de fluidização estabelecido em um sistema é determinado pelas propriedades do sólido e fluido empregados podendo ser uma fluidização uniforme ou com bolhas, porém muitos fatores influenciam a taxa de mistura do sólido, o tamanho das bolhas e o grau de homogeneidade no leito.

Estes fatores incluem a geometria do leito, a taxa de escoamento do gás, o tipo do distribuidor de gás, e os acessórios internos como peneiras, placas, etc.

2.4.1 - Características do Leito Fluidizado

A fase densa do gás fluidizado comporta-se como um líquido em ebulição, isto é, o sistema sólido-fluido adquire propriedades de um líquido, isto é mostrado na Figura 2 . 2 (Kunni e Levenspiel ,1969).

Por exemplo, um grande objeto luminoso é facilmente empurrado para cima do leito e flutua sobre sua superfície. A superfície superior do leito permanece horizontal quando o recipiente é inclinado e também quando dois leitos são conectados em série seus níveis igualam-se.

Quando é aberto um orifício no recipiente, os sólidos escoam por ele, podendo ser feito o transporte de um recipiente para o outro. A diferença de pressão entre dois pontos do leito é proporcional ao seu peso.



Figura 2.2 - Leitos Fluidizados com Gás Comportando-se como Líquido

O comportamento de sólidos como líquido e conseqüentemente, o transporte e manuseios econômicos aliados à rapidez e facilidade além do contato íntimo com o gás são provavelmente as propriedades mais importantes recomendadas para o emprego da fluidização nas operações industriais.

Vantagens e Desvantagens da fludização para operações industriais

Vantagens do leito fluidizado

1 - O escoamento como líquido das partículas e sua uniformidade, permitem controles automáticos contínuos das operações, com facilidade de manuseio.

2 - A mistura rápida de sólidos mantém condições isotérmicas em todo reator, e a operação pode ser controlada de modo simples e confiável.

3 - A circulação de sólidos entre dois leitos fluidizados possibilita o transporte de vastas quantidades de calor produzido ou necessário em grandes reatores.

4 - É apropriado para operações em grandes escalas.

5 - As taxas de transferência de calor e massa entre o gás e as partículas são altas quando comparadas com outros modelos de contato.

6 - A taxa de calor transferida entre um leito fluidizado e um objeto imerso é alta e, portanto, a troca de calor dentro do leito fluidizado requer pequenas áreas de superfície.

Desvantagens do leito fluidizado

1 - A dificuldade de descrever o escoamento do gás afastando-se do "plug-flow" e
 o "by-pass" dos sólidos pelas bolhas, representa um sistema de contato ineficiente. Isto
 torna-se especialmente sério quando requer-se alta conversão dos gases reagentes.

2 - A rápida mistura de sólidos no leito conduz a tempos de residência não uniformes no reator.

Para tratamentos contínuos de sólidos obtém-se produtos não uniformes e baixas conversões. Por outro lado, no tratamento de bateladas de sólidos esta mistura ajuda a produzir produtos uniformes.

3 - Arraste de partículas pequenas que devem ser coletadas.

4 - Para operações não-catalíticas, podem ocorrer aglomeração e sinterização de partículas em altas temperaturas, necessitando-se assim do abaixamento da temperatura de operação reduzindo a taxa de reação proporcionalmente.

As desvantagens enumeradas podem, no entanto, ser controladas pelo projeto e operação adequada do sistema de reator de leito fluidizado, de forma a explorar ao máximo suas excelentes qualidades. As informações concernentes a esta técnica, constituem-se em "know-how" particularmente útil ao desenvolvimento do reator de operação contínua, que não é, no entanto, objetivo deste trabalho.

Segundo Mantell (1968) e Kunni e Levenspiel (1969), para um leito fluidizado gássólido os parâmetros Δp , u_{mf} e U_t podem ser calculados com as seguintes equações:

$$\Delta p_{\rm mf} = \left(\rho_{\rm s} - \rho_{\rm g}\right) \cdot \left(1 - \varepsilon_{\rm mf}\right) \cdot g \cdot H \tag{1}$$

$$u_{mf} = \left(\frac{\mu}{\rho_{g} \cdot d_{p}}\right) \cdot \left\{ \left[(25,25)^{2} + \frac{d_{p}^{3} \cdot \rho_{g} \cdot (\rho_{s} - \rho_{g}) \cdot 0,0651}{\mu^{2}} \right]^{\frac{1}{2}} - 25,25 \right\}$$
(2)

$$U_{t} = \left[\frac{1}{225} \cdot \frac{\left(\rho_{s} - \rho_{g}\right)^{2} \cdot g^{2}}{\rho_{g} \cdot \mu}\right]^{\frac{1}{3}} \cdot d_{p} \qquad 0, 4 < \operatorname{Re}_{p} < 500$$
(3)

$$\operatorname{Re}_{p} = \frac{\operatorname{d}_{p} \cdot \rho_{g} \cdot U_{t}}{\mu}$$
⁽⁴⁾

Onde:

- Δp é a queda de pressão no leito
- $u_{m\!f}\,$ velocidade mínima de fluidização da partícula
- U_t velocidade terminal da partícula
- Re_P = número de Reynolds da partícula
- μ = viscosidade do fluido
- ρ_g = densidade do fluido
- ρ_s = densidade da partícula
- d_P = diâmetro da partícula
- g = aceleração da gravidade
- H = altura do leito
- ϵ_{mf} = porosidade do leito na mínima fluidização

Cheremisinoff e Cheremisinoff (1984) e Couderc (1985) apresentam de forma detalhada correlações para a determinação da velocidade mínima de fluidização através de equações teóricas, conforme apresentado no Anexo A .6 e Tabela 4 . 13 (Capítulo IV).

2.5 - Revisão Bibliográfica do Trabalho de Maziero e Moraes (1988)

Este trabalho se insere numa linha de pesquisa cujo interesse é o desenvolvimento de tecnologia nacional para a produção de carvão ativo através do sistema de leito fluidizado, no qual o carvão pode ser ativado de maneira bastante uniforme, numa granulometria já próxima da desejada, dando origem a um produto bastante homogêneo e de elevada capacidade de adsorção.

O objetivo deste trabalho foi estudar a ativação de pequenas bateladas de carvão em um reator de bancada, descontínuo, do tipo leito fluidizado, a fim de se determinar a qualidade e o rendimento do produto.

As condições de teste selecionadas, foram: (a) material: casca de coco previamente carbonizada e fornecida pela empresa BRASILAC Indústrias Químicas Ltda. nos diâmetros de 2,61 e 3,10 mm; (b) temperatura: 800 e 900 °C; (c) pressão atmosférica; (d) gás de ativação: vapor d'água puro e em mistura com 5% de ar, e (e) tempo de residência no reator: de 15 a 90 minutos.

O reator foi construído em aço inóx 310 com 3,7 cm de diâmetro interno e 74 cm de altura, sendo de 37 cm a região acima do distribuidor de placas perfuradas, na qual ocorre a fluidização das partículas. A vazão mássica do vapor foi medida através de um orifício calibrado e o vapor foi superaquecido por meio de resistências elétricas.

Para cada batelada de carvão produzido foi determinado o rendimento através da pesagem do material antes e depois da ativação, bem como, o índice de iodo que mede a qualidade do produto. Foram utilizadas bateladas de 50 ou 80 g, introduzidas pela parte superior do reator que estava aberto para a atmosfera, quando o reator atingia a temperatura desejada e uma vez alcançado o tempo de reação desejado, o produto era retirado imediatamente por sucção a vácuo.

Os resultados demonstram que o processo de ativação do carvão em leito fluidizado conduz facilmente a carvões com alta qualidade e bom rendimento, por exemplo, para índice de iodo (I.I₂) de 800 mg de iodo/g de carvão altos rendimentos, \geq 75%, podem ser obtidos, enquanto para (I.I₂) \geq 1.000 os rendimentos caem para \leq 50%.

Os testes de índice de saturação de iodo, demonstraram que a capacidade máxima de adsorção de iodo não é atingida no teste usual no qual o carvão ativado fica em contato com a solução de iodo por 30 s e por isso foi desenvolvido um método no qual oferecia-se uma quantidade maior de iodo em solução, durante 10 minutos, e neste caso foram alcançados valores de adsorção da ordem de 1.700 mg de iodo/g de carvão.

A partir dos resultados experimentais concluiu-se que se o objetivo for produzir carvão ativo com índice de iodo maior ou igual a 1.000 é melhor usar-se a temperatura de 900 °C, enquanto se o objetivo for alcançar a maior capacidade total de adsorção por unidade de massa de material carbonizado original, é melhor usar-se 800 °C.

Observou-se que a adição de ar (5% em volume) auxilia a manutenção da temperatura mais elevada de reação entre o carvão e o vapor d'água, entretanto favorece também a queima superficial das partículas, reduzindo o diâmetro e o rendimento das mesmas.

As diferentes granulometrias testadas apresentaram resultados semelhantes, sendo que menores tempos de residência implicaram em menor redução do diâmetro das partículas.

Comparando-se os dados do processo em leito fixo da empresa BRASILAC com o processo em leito fluidizado, conclui-se finalmente, que o reator de leito fluidizado utilizado para ativação da casca de coco carbonizada apresentou resultados superiores frente ao reator de leito fixo, haja visto que produziu um carvão ativo com índice de iodo maior que 1.000 mg de iodo/g de carvão, com rendimento superior a 42%, para um tempo de residência do sólido de 18 minutos e temperatura de 900 °C, enquanto no processo convencional de leito fixo, para produzir-se um carvão ativo com índice de iodo da ordem de 745, a empresa BRASILAC relata que é necessário um tempo de residência do sólido de 360 minutos e obtém-se um rendimento inferior a 30%.

Portanto, pode-se afirmar que a tecnologia do leito fluidizado é extremamente viável para a produção de carvão ativo e por isso, recomenda-se a continuidade do desenvolvimento da tecnologia através de um projeto com reator piloto contínuo, possibilitando então o scale-up para produção industrial.

Os resultados deste trabalho demostram que a tecnologia de produção de carvão ativo em reator de leito fluidizado, tem grande potencial para aumentar a qualidade, a uniformidade e o rendimento do produto e com isso, a rentabilidade da empresa.

2.5.1 - O Equipamento de Ativação

O sistema utilizado para a ativação era alimentado com vapor produzido em uma caldeira com capacidade de 200 kg/h e pressão relativa de saída de 6 kgf/cm². O vapor d'água saturado foi levado até o ponto de coleta em tubos com diâmetro externo de 3/4" que estavam isolados com lã de vidro e alumínio corrugado.

O ar usado nas experiências foi comprimido a uma pressão relativa de 8 kgf/cm² por um compressor tipo parafuso. O ar comprimido também foi distribuído em tubulações de 3/4" de diâmetro externo.

2.5.2 - Resultados de Maziero e Moraes

Segundo este trabalho, para um tempo de residência na temperatura de 900 °C produz-se um carvão ativo com índice de iodosuperior à temperatura de 800 °C, porém, o rendimento do sólido é menor.

Observou-se que para tempos de residência de 45 minutos e 100 minutos respectivamente, nas temperaturas de 900 e 800 °C, praticamente todo o sólido foi convertido, e portanto, o rendimento aproxima-se de zero.

Observou-se também, que menores tempos de residência do sólido no reator implica em menor redução do diâmetro das partículas e rendimentos superiores.

O método de ativação em leito fluidizado permite obter-se um excelente aumento na capacidade de adsorção, pois, enquanto a casca de coco carbonizada original, nas granulometrias de 2,61 e 3,10 mm, apresentou um índice de iodo de apenas 292 e 307 mgI₂/g_{CARVÃO}, respectivamente, após a sua ativação alcançou-se índices da ordem de 1.041 e 1.073 mgI₂/g_{CARVÃO}, respectivamente a 900 °C.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo são apresentados todos os procedimentos que foram adotados para a preparação e caracterização da matéria-prima para a ativação e do carvão ativo obtido. A matéria-prima utilizada, trata-se da casca de coco carbonizada que foi fornecida pela Empresa BRASILAC Indústrias Químicas Ltda..

São apresentados também os dois sistemas experimentais utilizados neste trabalho. O primeiro é o equipamento empregado para a determinação a frio da velocidade mínima de fludização e o segundo é o módulo construído para a ativação do carvão com vapor. Na Figura 3 . 1, é apresentado o diagrama de blocos que demonstra as etapas do processo de ativação em leito fluidizado deste trabalho.

Finalmente são apresentados os balanços de massa e de energia .

3.1 - Métodos de Caracterização do Carvão

3.1.1 - Análise Granulométrica

No estudo da granulometria o peneiramento parece ser o método mais simples e eficaz para materiais de grandes dimensões (Perry, 1973).

Para o peneiramento sabe-se que há uma retenção de partículas sólidas nas malhas das peneiras, pois, a abertura das mesmas diminui progressivamente retendo parte da amostra. Este método é aplicado à partículas com diâmetro superior à 70 μm.

O tamanho das partículas retidas, fica compreendido entre a malha que o reteve e a da imediatamente anterior.

A análise é realizada com peneiras padronizadas quanto à abertura das malhas, e dentre os vários tipos existentes, a série Tyler é a mais usual no Brasil. Esta é a série que será utilizada no trabalho em questão.



Figura 3.1 - Etapas do Trabalho de Ativação do Carvão em Leito Fluidizado

A série Tyler consta de 14 peneiras tendo como base a de 200 mesh, ou seja 200 malhas por polegada linear, dando uma abertura livre de 0,074 mm. Ao se passar de um mesh para outro superior, a área da abertura é multiplicada por 2, sendo assim o lado da malha é multiplicado por $\sqrt{2}$.

As peneiras da série Tyler são as que seguem: 3, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 28, 35, 48, 65, 100, 150 e 200. A partir dos resultados pode-se obter as características das partículas.

Os resultados de uma análise granulométrica podem ser dados em forma de tabelas, gráficos, histogramas de distribuição de freqüência, curvas de distribuição por fração de tamanho cumulativo em peso, dentre outros que parecerem necessários.

Para a análise em questão foram selecionadas as seguintes peneiras: 6,8 e 10 mesh e mais as peneiras de 7^* e 9^* mesh.

OBS: * Estas peneiras correspondem às propostas como padrão internacional (I. S. O.). Recomenda-se, sempre que possível, incluí-las em todas as análises granulométricas ou nos relatórios que visem à publicação internacional.

O equipamento consta basicamente de um vibrador mecânico com capacidade para 8 peneiras incluído o aparador. As peneiras têm capacidade para 500g de amostra por vez.

Fez-se primeiramente uma simulação para se determinar quais os meshs das peneiras a serem usados. Usou-se as peneiras selecionadas, na seqüência, de baixo para cima. Limpou-se cuidadosamente as peneiras e pesou-se uma a uma.

Colocou-se as mesmas no vibrador mecânico, uma sobre a outra, ordem decrescente de aberturas de malhas, obedecendo à razão de $\sqrt{2}$. Separou-se as amostras de carvão, estatisticamente, e colocou-se na peneira de cima (a mais grossa), tampando-a. Colocou-se o agitador em movimento por 15 minutos. Retirou-se o conjunto de peneiras e pesou-se uma a uma, e assim sucessivamente até a não variação de massa. Realizou-se o experimento por 4 vezes no mínimo. Novamente limpou-se as peneiras cuidadosamente.

O tempo total do experimento ficou em torno de 2 horas.

Para realizar a análise granulométrica utilizou-se o conjunto de equações à seguir:

Fração em massa:
$$\Delta X = \frac{m_{\perp}}{M}$$
 (5)

Fração em massa:
$$< D_{\#} \cdot X = 1 - \Delta X$$
 (6)

Diâmetro médio de Sauter:
$$\overline{D}_{\#} = \frac{1}{\sum_{i} \left(\frac{\Delta X}{D_{\#}}\right)_{i}}$$
 (7)

onde: - m_i é a massa da amostra

- M é a massa total da amostra

- D# é o diâmetro médio entre duas peneiras

3.1.2 - Densidade Absoluta

Densidade é a massa por unidade de volume.

A seguir as definições a usar:

- ρ_s (densidade do sólido "absoluta") \Rightarrow massa de uma partícula individual de carvão, dividida pelo volume ocupado pelo material sólido real.
- ρ_p (densidade da partícula "aparente") \Rightarrow massa de uma simples partícula de carvão dividida por seu volume.

Dos muitos métodos disponíveis para medição da densidade do sólido (densidade absoluta), o de deslocamento de um fluido é o mais simples. A densidade absoluta da casca de coco carbonizada foi determinada com um picnômetro de 25 mL, utilizando querosene como fluido deslocado.

Primeiramente aferiu-se o picnômetro, determinou-se o volume real pesando-o vazio e em seguida pesando-o completo com água medindo-se também a temperatura da mesma. Com este procedimento determinou-se o volume de aferição do picnômetro.

Após isso, secou-se o picnômetro em estufa a 50 °C e após seco retirou-se da estufa e deixou-o esfriar no dessecador. A seguir, pesou-se o mesmo vazio e em seguida completo com querosene. Com este procedimento determinou-se a densidade do querosene.

Para as amostras procedeu-se pesando novamente o picnômetro vazio, logo após ser seco em estufa a 50 °C e resfriado no dissecador, e a seguir pesou-se o mesmo com pequena quantidade de amostra e completou-se o picnômetro com querosene e pesou-se esta solução. Daí determinou-se a densidade absoluta da amostra. O tempo total do experimento foi de 60 minutos.

Os dados de aferição do picnômetro, densidade do querosene e densidade absoluta da amostra, foram obtidos à partir do seguinte conjunto de equações:

Aferição do picnômetro

$$V_{\text{PICNÔMETRO}} = \left\{ \left[\left(\text{massa do picnômetro} + \text{água} \right) - \left(\text{massa do picnômetro} \right) \right] / \rho_{\text{AGUA}} \right\}$$
(8)

Densidade do Querosene:

$$\rho_{\text{QUEROSENE}} = \left\{ \left[(\text{massa do picnômetro} + \text{querosene}) - (\text{massa do picnômetro} \right] \\ \text{vazio} \right\} \right\}$$
(9)

Cálculo da densidade absoluta

- Novo volume de querosene:

 $V_{QUEROSENE} = massa_{QUEROSENE} / \rho_{QUEROSENE}$

$$V_{\text{QUEROSENE}} = \left\{ \left[(\text{ massa do picnômetro + carvão + querosene}) - (\text{massa do picnômetro + carvão}) \right] / \rho_{\text{QUEROSENE}} \right\}$$
(10)

 $\mathbf{r}_{\text{CARVÃO}} = \text{massa}_{\text{CARVÃO}} / \mathbf{V}_{\text{CARVÃO}}$

$$\mathbf{r}_{\text{CARVÃO}} = \left\{ \left[(\text{massa do picnômetro} + \text{carvão}) - (\text{massa do picnômetro} \\ \text{vazio}) \right] / \left[(V_{\text{PICNÔMETRO}} - V_{\text{QUEROSENE}}) \right] \right\}$$
(11)

Onde:

- $V_{PICNÔMETRO}$ = volume do picnômetro
- $\rho_{OUEROSENE}$ = densidade do querosene
- $V_{QUEROSENE}$ = volume de querosene
- $\mathbf{r}_{CARVÃO}$ = densidade absoluta do carvão

3.1.3 - Porosidade Interna da Partícula

A determinação da porosidade interna da partícula seguiu procedimento descrito por Maziero e Moraes (1988) e Zanin (1989).

Para determinação do volume de poros e a fração de vazios (porosidade) da casca de coco carbonizada, três erlenmeyers foram pesados, vazios e após com uma pequena quantidade do material a ser analisado, em uma balança analítica. Logo após tapou-se cada erlenmeyer com uma rolha de dupla perfuração, na qual se instalou duas mangueiras, uma para produzir vácuo e outra para injetar água corrente no erlenmeyer.

Acionou-se o vácuo com a mangueira de água fechada, para que todo ar existente dentro do erlenmeyer fosse retirado. Acrescentou-se uma gota de água e agitou-se constantemente o erlenmeyer, para que se desfizesse o aglomerado de carvão formado pela adição de água.

As partículas ao passarem pela água, fizeram com que esta se adsorvesse em seus poros e quando o aglomerado de carvão formado não se desprendeu mais da parede do erlenmeyer apesar da agitação, atingiu-se o ponto em que os poros estavam saturados pela água. Pesou-se cada erlenmeyer e verificou-se a quantidade de água adsorvida.

Para calcular a fração de vazios (porosidade) e o volume de poros utilizou-se as relações:

$$V_{\text{poros}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$
(12)

$$V_{\text{MATRIZ SÓLIDA}} = \frac{M_{\text{solido}}}{\rho_{S(\text{absoluta})}}$$
(13)

$$V_{\text{TOTAL DAS PARTÍCULAS}} = V_{\text{POROS}} + V_{\text{MATRIZ SÓLIDA}}$$
(14)

$$\mathbf{e}_{\mathbf{P}} = \frac{\mathbf{V}_{POROS}}{\mathbf{V}_{T}} \text{ (porosidade ou fração de vazios)}$$
(15)

Onde:

- V = volume

- ρ = densidade

- M = massa em gramas

Após a determinação da densidade absoluta, fez-se a determinação da porosidade através da metodologia passada e utilizou-se a seguinte equação para se determinar a densidade da partícula.

$$\mathbf{r}_{\mathrm{P}} = \mathbf{r}_{\mathrm{CARVÃO}} \cdot (1 - \mathbf{e}_{\mathrm{P}})$$
(16)

onde: - $\rho_P \acute{e}$ a densidade da partícula

- $\rho_{\text{CARVÃO}}$ é a densidade absoluta do carvão

- ϵ_P é a porosidade interna da partícula

3.1.4 - Área Superficial em Adsortômetro de B. E. T.

Consiste na determinação da área superficial de uma amostra por intermédio do medidor de área superficial CG. 2.000, destinado à determinação da área superficial de sólidos, empregando técnicas de adsorção física do nitrogênio, na temperatura do seu ponto de ebulição (cerca de -195 °C).

A técnica consiste em passar uma mistura de 10% de N₂ em He sobre uma amostra esfriada na temperatura do nitrogênio líquido a pressões até 2 atmosferas e pressões relativas (P/Po) inferiores a 0,3. O hélio é empregado como diluente, pois, nestas condições de temperatura, ele não é adsorvido.

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão parcial causa uma alteração na composição de saída, detectada por um detector de condutividade térmica ligado a um registrador potenciométrico e quantificado por integrador conveniente.

Retirando-se o frasco Dewar com o nitrogênio líquido, a amostra aquece-se e com isso o nitrogênio é dessorvido. A adsorção é registrada sob a forma de picos de sinal contrário, porém com a mesma linha básica que corresponde à posição de equilíbrio da amostra.

A área dos picos é, como na cromatografia, proporcional a massa do nitrogênio que foi eluido.

3.1.4.1 - Formulação Matemática

$$\underbrace{\frac{P}{\underbrace{V \cdot (Po - P)}_{Y}} = \underbrace{\frac{1}{\underbrace{Vm \cdot c}_{a}} + \underbrace{\frac{(c - 1)}{\underbrace{Vm \cdot c}_{b}} \cdot \underbrace{\frac{P}{\underbrace{Po}_{X}}}_{K} \quad \Longrightarrow \quad \underline{Equac\tilde{a}o \ de \ B.E.T.}}_{Equac\tilde{a}o \ de \ B.E.T.}$$
(17)

Onde:

- P = pressão do adsorbato

- V = volume de gás (N₂) adsorvido

- Po = pressão de vapor de saturação do adsorbato

- c = concentração de nitrogênio (N₂) na mistura Se a teoria do BET for aplicável, então temos um gráfico de $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}$ contra

 $\frac{P}{Po}$, que produzirá uma reta, como mostrado na Figura 3 . 2.



onde o volume necessário para cobrir uma monocamada de adsorvente é $Vm = \frac{1}{a+b}$

a - coeficiente linear da retab - coeficiente angular da reta

Figura 3.2 - Reta Produzida pela Equação de BET

 \Rightarrow A área específica é dada por:

$$Sg = So \cdot Vm = \frac{So}{a+b}$$
, onde $So = 4,238 + 0,000176$ Po (área recoberta p/ml de N₂).

- ⇒ A reta produzida com os dados deve ter uma correlação mínima de r² = 0,99...... (com no mínimo duas casas após a vírgula).
- **Observação:** os valores de P/Po devem ser inferiores a 0,3, pois até este valor, estaremos na porção linear da isoterma de adsorção.

3.1.5 - Índice de adsorção de iodo

Este método mediu a qualidade do carvão ativo, que foi produzido, bem como do material carbonizado. O mesmo reflete o volume de microporos menor que 40 angstrons (Roy, 1995).

A metodologia que foi empregada se baseou nos procedimentos da norma NBR -12073 (agosto/91), utilizada pela Empresa Brasilac. Todos os testes seguiram à seguinte metodologia:

- a) Prepara-se os seguintes reagentes: HCl (5% em peso), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O(0,1N)$ e indicador de amido.
- b) Pulverizar uma amostra representativa ($\pm 3g$) de carvão ativado até que 90% ou mais passe pela peneira de Mesh Tyler 325.
- c) Seca-se a amostra durante a noite em estufa na temperatura de 110 °C e depois resfria-se no dessecador.
- d) Pesa-se 0,5 gramas de carvão pulverizado e seco em uma balança analítica.
- e) A amostra é então transferida para um erlenmeyer de 250 mL seco, adiciona-se
 5 mL de HCl (5%) e agita-se até que as partículas fiquem completamente molhadas.
- f) Em seguida aquece-se em aquecedor elétrico, o erlenmeyer e mantém-se em ebulição por 30 segundos.

- g) Resfria-se até a temperatura ambiente e adiciona-se 50 mL de solução de iodo 0,1N.
- h) O frasco é então tampado, agitado vigorosamente durante 30 segundos e logo após filtra-se a solução através de papel de filtro de gramatura 80 g/m².
- i) Despreza-se os primeiros 10 mL do filtrado e recolhe-se o restante em um becker limpo.
- j) Pipeta-se 25 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 mL e titula-se com tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 0,1N até ficar amarelado. Coloca-se então 2,5 mL de amido e continua-se a titulação até viragem a branco.
- A quantidade de iodo adsorvida foi expressa em **mg de iodo/ g de carvão**, sendo calculada pelas fórmulas:

Constantes:

$$\frac{X}{M} = \frac{mgl_2}{g_{CARVAO}}$$
(18)

$$A = N_1 \cdot fI_2 \cdot (12.693/2)$$
(19)

$$\mathbf{B} = \mathbf{N}_2 \cdot \mathbf{f}_{\mathrm{T}} \cdot 126,93 \tag{20}$$

onde:

 N_1 = normalidade da solução de iodo N_2 = normalidade da solução de tiossulfato f_T = fator da solução de tiossulfato fI_2 = fator da solução de iodo

O índice de adsorção de iodo sem a correção da normalidade do filtrado residual é obtido por:

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2, 2 \cdot B \cdot V_T)}{Mc}$$
(21)

onde:

- V_T volume do tiossulfato gasto na titulação (mL)

- Mc massa de carvão utilizada

O cálculo da normalidade do filtrado residual é obtido por:

- C =
$$\frac{N_T \cdot f_T \cdot V_T}{25}$$
 (consultar tabela de correção) (22)

O índice de adsorção de iodo é obtido por:

$$- IAI = \frac{X}{M} \cdot D \text{ (obtido da tabela)}$$
(23)

onde: D - é o fator de correção da normalidade do filtrado residual

O preparo dos reagentes empregados nesta determinação poderá ser visto no Anexo A . 3 (Capítulo VII). A tabela utilizada para correção do Índice de Adsorsão de Iodo, foi fornecida pela Empresa Brasilac como mostrado no Anexo A . 4 (Capítulo VII).

É importante observar que, para valores de 2,0 mL \leq V_T \leq 8,0 mL, a norma recomenda que o valor de $\frac{X}{M}$ seja igual ao valor de IAI. Isso significa dizer que para valores de 0,0330 \leq C \leq 0,0080, não será usada a tabela para correção do Índice de Adsorção de Iodo (IAI).

3.2 - Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização

3.2.1 - Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização com Ar

Um esquema de funcionamento do sistema empregado para esta determinação pode ser visto na Figura 3 . 3.

Para a determinação da velocidade mínima de fluidização da casca de coco carbonizada utilizou-se um leito fluidizado construído com um tubo de acrílico, de diâmetro interno de 8,82 cm, que continha uma placa porosa de areia para distribuição do ar. O sistema tinha ainda um rotâmetro com capacidade de 1.000 L/min, um rotâmetro com capacidade de 100 L/min e um rotâmetro com capacidade de 10 L/min, todos para medir vazão de ar.



Figura 3 . 3 - Esquema do Sistema Empregado para Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização com Ar

Para medir a pressão de saída dos rotâmetros utilizou-se um manômetro de mercúrio, com a finalidade de corrigir a vazão de escoamento de ar. Havia também, um manômetro de coluna d'água para medir a queda de pressão no leito fluidizado.

A metodologia empregada foi a seguinte:

- A) Pesou-se 300g de casca de coco carbonizada com diâmetro conhecido e introduziu-se no leito fluidizado.
- B) Ligou-se o Compressor (capacidade 5,32 m³/min), marca Worthington Turbodyne. Abriu-se a válvula globo para fornecimento de ar aos rotâmetros.
- C) Abriu-se as válvulas dos rotâmetros gradativamente para permitir a fluidização do ar. A utilização dos rotâmetros procedeu-se da seguinte forma:
 - abria-se a válvula que regula a vazão do rotâmetro gradativamente até alcançar a vazão de 8 L/min.
 - mantendo aberta a válvula que regula a vazão do rotâmetro (manteve-se a vazão de 8 L/min), iniciou-se a abertura da válvula do rotâmetro até alcançar a vazão de 90 L/min.
 - mantendo os rotâmetros e nas vazões de 8 e 90 L/min respectivamente, iniciou-se a abertura iniciou-se a abertura da válvula do rotâmetro até atingir a vazão de 280 L/min.
 - Atingindo a vazão máxima permitida (280 L/min), iniciou-se o fechamento gradativo da válvula que regula a vazão do rotâmetro (até fechá-la totalmente) e do mesmo modo procedeu-se com os rotâmetros e respectivamente.

- As vazões eram anotadas a medida em que se aumentava a vazão. Quando se alcançava a vazão máxima desejada e iniciava o começo de leitura em outro rotâmetro, as vazões eram somadas. Este procedimento permitiu que o ponto de fluidização mínima não fosse perdido.

Através dos dados medidos, vazão de ar, pressão de saída do rotâmetro, queda de pressão e altura do leito, densidade das partículas, diâmetro do leito, viscosidade do ar e pressão atmosférica pôde-se plotar a velocidade do ar (cm/s) contra a queda de pressão no leito (cm H₂O), determinando-se a velocidade mínima de fluidização graficamente.

3.2.2 - Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização com Vapor

A determinação da velocidade mínima de fluidização com vapor foi obtida à partir da equação de Babu et alli (1978). De posse do valor encontrado da u_{mf} para o ar, foi feita a comparação desta velocidade obtida graficamente com as determinações através de equações teóricas elucidadas por Cheremisinoff e Cheremisinoff (1984) e Couderc (1985). A equação que apresentou o menor desvio foi a equação de Babu:

$$Re_{mf} = \left[\left(25,25 \right)^2 + 0,0651 \cdot Ga \cdot Mv \right]^{0,5} - 25,25$$
(24)

$$u_{mf} = \frac{\mathbf{R}\mathbf{e}_{mf} \times \mathbf{n}}{\mathbf{r} \times \mathbf{f}_{s} \mathbf{d}_{p}}$$
(25)

À partir das equações (24) e (25), determinou-se as velocidades mínimas de fluidização com vapor para as duas temperaturas de trabalho (800 e 900 $^{\circ}$ C).

Onde:

- Re_{mf} = número de Reynolds na mínima fluidização
- u_{mf} = velocidade mínima de fluidização

- μ = viscosidade do fluido

- ρ = densidade do fluido
- ϕ = fator de forma
- d_P = diâmetro da partícula
- Ga = número de Galileu
- Ar = Ga . Mv \Rightarrow número de Arquimedes

3.2.3 - Determinação da Vazão Mássica de Vapor para os Testes de Ativação

A vazão mássica de vapor era obtida a partir dos dados da determinação das velocidades mínimas de fluidização para as duas condições de trabalho (800 e 900 $^{\circ}$ C).

Para isso, utilizava-se as equações (26) e (27):

$$\mathbf{Q} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{U}$$
 (Vazão em volume) (26)
 $\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{Q}$ (Vazão Mássica) (27)

Onde:

- A é a área da seção transversal
- U é a velocidade superficial
- ρ é a densidade do fluido
- Q é a vazão em volume

3.3 - O Equipamento de Ativação em Leito Fluidizado

O equipamento é o mesmo desenvolvido no trabalho de Maziero e Moraes (1988), com as necessárias modificações para este trabalho.

Uma vista geral do sistema utilizado para ativação do carvão é apresentada na Figura 3.4.



Figura 3.4 - Esquema das Instalações do Módulo de Ativação do Carvão

O sistema utilizado para a ativação era composto por um manômetro 0 - 10 kgf/cm², uma válvula gaveta e um filtro com diâmetro de 3/4", uma linha de purga (composta por um purgador termodinâmico, com diâmetro de 1/2" e conexões), uma válvula redutora de pressão Spirax Sarco de 1/2", um manômetro de 0 - 5 kgf/cm², mais um filtro com diâmetro de 3/4", uma outra linha de purga (composta por um purgador termodinâmico, com diâmetro de 1/2"), uma válvula globo com diâmetro de 1/2", um termômetro analógico, um manômetro de 0 - 2 kgf/cm², um bico para medidas de vazão de vapor com diâmetro de 1/2", um manômetro de 0 - 2 kgf/cm², uma linha de purga com diâmetro de 1/2", um termômetro de 1/2", um manômetro de 0 - 2 kgf/cm², uma linha de purga com diâmetro de 1/2", um manômetro de 0 - 2 kgf/cm², uma linha de purga com diâmetro de 1" (acionada por uma válvula gaveta de 1").

Continha ainda um superaquecedor de 2m de comprimento, um reator de leito fluidizado, duas resistências de 750W cada, uma resistência de 1.300W e um termopar do tipo K.

3.4 - Metodologia

3.4.1 - Calibração dos Manômetros

Como no trabalho de Maziero e Moraes (1988), os novos manômetros utilizados no módulo de ativação, foram aferidos em um calibrador à base de óleo. Cada ponto do manômetro em teste foi medido em relação à um manômetro de verificação, classe de precisão de 0,5%, fabricado pela Burdex do Brasil.

Os resultados são apresentados nas Figuras A .1.1, A .1.2, A .1.3 e A .1.4 (Anexo A .1 ,Capítulo VII).

3.4.2 - Calibração dos Rotâmetros

Os rotâmetros utilizados para medidas de vazões de ar foram aferidos no trabalho de Maziero e Moraes (1988) no departamento de medições da COMGÁS em São Paulo empregando-se calibradores secos de diafragmas movidos com ar.

Mantendo-se a pressão de entrada do ar no rotâmetro constante, mediu-se sua temperatura, e então anotou-se o volume de ar passado pelo medidor com o correspondente tempo. A pressão de saída do ar após o rotâmetro também foi anotada para correção das condições de operação do mesmo, ou seja, pressão de 760mmHg e temperatura de 21 °C.

Os resultados da calibração de Maziero e Moraes (1988), estão plotados nas Figuras A .2.1, A .2.2 e A .2.3 (Anexo A . 2,Capítulo VII).

3.4.3 - Calibração do Orifício para as Medidas de Vazão de Vapor

O sistema de medida da vazão de vapor é o mesmo utilizado por Maziero e Moraes (1988) como mostrado na Figura 3 . 5.



Figura 3 . 5 - Sistema para Medidas de Vazão de Vapor (Maziero e Moraes, 1988)

A rotina do teste para calibração do orifício utilizado para as medidas de vazão de vapor conforme descrito por Maziero e Moraes (1988), foi a seguinte:

① Geração de vapor na caldeira na pressão relativa de 6 kgf/cm² e distribuição para a rede.

Através da válvula redutora de pressão "SARCO" foram estabelecidos diferenciais de pressão no orifício, isto é, foram medidas as pressões antes e depois dele. Ver esquema Figura 3.5, onde aparecem os dois manômetros de 2,0 kgf/cm² antes e depois do orifício. O trecho demonstrado inicia-se após a válvula que permite a passagem de vapor para o módulo de ativação.

Em seguida, todo o vapor que passava para o orifício era liquefeito em um condensador projetado para este fim. Estabeleceu-se o regime permanente para cada diferencial de pressão no orifício e com auxílio de uma proveta coletou-se o condensado registrando-se o tempo e posteriormente a água foi pesada em uma balança digital.

Os resultados deste teste possibilitaram a construção de uma curva de calibração do orifício, através do plote da vazão mássica de vapor (kg/h) contra o diferencial de pressão (kgf/cm²) e estão apresentados na Figura 3 . 6.





Vazão Mássica (kg/h)

Figura 3 . 6 - Curva de Calibração do Orifício de 2 mm Utilizado Para Medidas de Vazões de Vapor (Maziero e Moraes (1988)

3.4.4 - O Funcionamento do Módulo de Ativação

O funcionamento do módulo de ativação seguiu os procedimentos estabelecidos no trabalho de Maziero e Moraes (1988).

O vapor utilizado nos testes foi produzido em uma caldeira com capacidade de 200 kg/h e pressão relativa de saída de 6 kgf/cm². O vapor d'água saturado foi levado até o ponto de coleta em tubos com diâmetro externo de 3/4", que estavam isolados com lã de vidro e alumínio corrugado.

3.4.4.1 - Sistema de Controle da Pressão de Vapor

O sistema de controle da pressão de vapor d'água, pode ser visto na Figura 3 . 4.

A coleta de vapor foi feita em um ponto de distribuição através de um tubo com diâmetro externo de 3/4", sendo sua pressão relativa de 6 kgf/cm² e temperatura de saturação de 165,5 °C.

Em seguida, o vapor d'água saturado passava pela válvula redutora de pressão Spirax Sarco de 1/2" que tinha a função de reduzir e manter constante a pressão, segundo valor pré-determinado.

É interessante observar que para o funcionamento da válvula redutora de pressão, alguns cuidados foram tomados, como:

- Instalação de uma linha de purga com diâmetro externo de 1/2" que era composta por um purgador termodinâmico, com diâmetro de 1/2" e conexões (tê, curva, luva e niples). A finalidade desta linha era retirar o condensado formado na tubulação principal.

- Colocação de uma válvula gaveta e um filtro com diâmetro de 3/4" antes da válvula redutora para facilitar o escoamento do condensado no início da distribuição do vapor e regular sua vazão. O filtro impedia que partículas estranhas entrassem na válvula redutora.

- A tubulação de cobre do piloto que controlava a pressão da linha foi colocado a 1,5 m de distância da válvula redutora, sendo que o ajuste da pressão era feito pelo manômetro número 2 (0 - 2 kgf/cm²).

- Existia ainda um manômetro (0 - 10 kgf/cm²) ligado a tubulação de coleta da linha principal, a fim de termos uma tomada de pressão da linha. Foi colocado um outro manômetro (0 - 5 kgf/cm²) após a válvula redutora de pressão, para maior segurança do funcionamento da mesma, evitando assim maiores danos para os manômetros de menor capacidade subseqüentes no caso de mal funcionamento da válvula em questão.

3.4.4.2 - Sistema de Medida de Vazão de Vapor

O sistema de medida de vazão de vapor é apresentado na Figura 3.5.

Utilizou-se um bocal, ou orifício calibrado ou simplesmente um "bico", construído em latão com diâmetro externo de 1/2", que continha um orifício de 2 mm para as medidas de vazão de vapor.

O vapor ao sair da válvula redutora passava por um tubulação de diâmetro externo de 3/4" sendo reduzida para 1/2" antes da segunda linha de purga. No tubo de 1/2" foi então instalado o "bico", que por sua vez estava conectado em um tubo com diâmetro externo de 2" e comprimento de 30 cm. Colocou-se também um linha de purga com diâmetro de 1/2" acoplada a um purgador termodinâmico antes do orifício e outra após, com diâmetro externo de 1" acionada manualmente por um válvula gaveta de 1", na tubulação de 2". Esta era usada somente no início da distribuição de vapor para retirada do condensado formado.

A vazão do vapor d'água saturado era controlada através da válvula redutora e também pela válvula globo de 1/2" colocada antes do orifício.

O vapor passava pelo orifício de 2 mm e descarregava na tubulação de 2", ocasionando um diferencial de pressão que era registrado por dois manômetros colocados antes e depois do "bico".

Portanto, através da calibração do orifício (ver seção 3.4.3) pôde-se medir a vazão mássica de vapor, pois, estipulada a vazão desejada e com auxílio da curva de calibração (ver Figura 3 . 6), estabeleceu-se o diferencial de pressão correspondente nos manômetros determinando-se a vazão.

3.4.4.3 - Sistema de Aquecimento

O sistema de superaquecimento do vapor, é apresentado na Figura 3.4.

O superaquecedor foi construído com um tubo de liga especial (Sandvik MA 253), que tinha um diâmetro interno de 1,55 cm e comprimento de 2 m.

O superaquecedor foi dividido em dois trechos, sendo um de 1,40 m e outro de 0,6 m, para facilitar a colocação das resistências. Foram feitas três flanges no sistema de aquecimento, a primeira, para ligar o superaquecedor ao tubo de descarga que continha o "bico" usado para medidas de vazões. A segunda para unir os dois trechos do superaquecedor e uma terceira para ligá-lo ao reator de leito fluidizado.

No trecho do superaquecedor com 1,4 m foram colocadas duas resistências, cada uma com 11 m, capazes de dissipar uma potência total de 1.500W (750W cada), que foram isoladas do tubo através da colocação de miçangas cerâmicas.

Uma terceira resistência foi instalada no trecho do superaquecedor com 0,6 m e na parte cônica do reator, medindo 18,6 m, capaz de transmitir uma potência total de 1.300W. A resistência utilizada foi feita com fio Kanthal A-1 de diâmetro 1,63 mm e isolada do tubo de liga especial também através da colocação de miçangas cerâmicas que possuíam diâmetro de 5 mm. Cada resistência foi conectada a um variador de voltagem (Variac) cuja tensão de entrada era de 110V, que por sua vez, estava ligado a um amperímetro (0 - 30A) e um voltímetro (0 - 150V) no painel de controle, que pode ser visualizado na Figura 3 . 7.

As três resistências forneciam uma potência total de 2.800W ao módulo, sendo que esta energia era dissipada por efeito Joule ao superaquecedor.

Convém ressaltar ainda que dentro do superaquecedor e na parte cônica do reator colocou-se aparas de torno, de aço inoxidável, para aumentar a eficiência de troca térmica.

O superaquecedor de aço inoxidável foi isolado primeiro com calhas de "kaool", depois com lã de rocha e por fim usou-se alumínio corrugado, completando-se o isolamento.


Legenda:

- R1, R2 e R3 ⇒ Resistências (R1 750W, R2 750W e R3 1300W)
- A1, A2 e A3 ⇒ Amperímetros (0 30A)
- IC ⇒ INDICADOR CONTROLADOR DE TEMPERATURA
- V1, V2 e V3 ⇒ Voltímetros (0 150V)
- S1, S2 e S3 ⇒ Sinalizadores
- CH1, CH2 e CH3 ⇒ Chaves ON/OFF
- VC1, VC2 e VC3 ⇒ Variacs
- Figura 3 . 7 Painel de Controle do Módulo de Ativação (Painel do trabalho de Maziero e Moraes (1988), recondicionado para este trabalho)

3.4.4.4 - Sistema de Reação

O reator empregado nas experiências é apresentado na Figura 3.8.



Figura 3 . 8 - Vista Frontal do Reator de Leito Fluidizado (aço inoxidável 310) <u>cotas em milímetros</u> (Maziero e Moraes, 1988)

Utilizou-se um reator de leito fluidizado, construído com tubo de aço inoxidável 310. O reator é formado por uma parte cilíndrica com altura de 37 cm, diâmetro interno de 3,7 cm, e uma parte cônica também de 37 cm. Entre elas existe uma flange que contém um distribuidor com 21 furos, cujos diâmetros são de 1,5 mm.

O reator possui ainda um funil de alimentação de partículas e dois ciclones dispostos em série, para coleta de partículas arrastadas pelo fluxo de saída de vapor, localizados na parte lateral do mesmo.

O reator pode ser operado de modo aberto com os gases resultantes da reação saindo através de uma tela pelo seu topo.

A temperatura do reator de leito fluidizado foi medida com um termopar do tipo CROMEL-ALUMEL, que estava conectado a um indicador controlador de temperatura digital por intermédio de uma chave contactora. Este desligava o fornecimento de energia à terceira resistência instalada no trecho do superaquecedor com 0,6 m e na parte cônica do reator, quando alcançada a temperatura de reação (set point).

O reator de leito fluidizado foi isolado primeiramente com calhas de "kaool", em seguida, colocou-se uma camada de lã de rocha e por fim usou-se alumínio corrugado, completando-se o isolamento.

O sistema de reação foi projetado para fluidizar partículas com diâmetros de até 5,7 mm, utilizando-se até 4,5 kg/h de vapor na temperatura de 900 $^{\circ}$ C.

3.4.4.5 - Sistema de Retirada das Partículas

As partículas eram retiradas do reator por sucção, isto é, utilizou-se uma bomba de vácuo acoplada através de uma mangueira de borracha reforçada a um kitassato de 1 litro, que por sua vez continha um tubo de aço inoxidável 304, com diâmetro interno de 10 mm na forma de U. Este tubo foi ligado a um kitassato (1.000 mL) através de uma rolha perfurada que vedava completamente sua entrada, sendo que a outra extremidade era colocada dentro do reator.

O material era retirado do reator operando de modo aberto, de modo fácil e rápido.

As partículas eram retiradas do reator atingido o tempo de residência, ainda fluidizadas pelo vapor e nas temperaturas de reações utilizadas, isto é 800 e 900 °C. Apesar

da sucção das partículas ter sido feita em altas temperaturas, não ocorreu a queima das mesmas por causa do fenômeno da condensação do vapor sobre elas, ao entrar em contato com as paredes frias do kitassato.

3.4.5 - Rotina Utilizada nos Testes de Ativação

Os testes de ativação, empregando-se uma batelada de casca de coco carbonizada em cada teste (cada batelada possui 80g), foram realizados no reator de leito fluidizado, operado de modo aberto, com os gases resultantes saindo por uma tela perfurada localizada no topo do mesmo, que tem a finalidade de impedir a saída de partículas finas arrastadas pela corrente gasosa no decorrer da reação:

$C + H_2O \text{ (vapor)} \rightarrow CO + H_2$	(1)	$\Delta H_1 = +31,40 \text{ kcal/gmol}$
$CO + H_2O \text{ (vapor)} \rightarrow CO_2 + H_2$	(2)	$\Delta H_2 = -9,80 \text{ kcal/gmol}$
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$		$\Delta H_{\rm T} = +21,60$ kcal/gmol

A rotina dos testes de ativação seguiu os procedimentos de Maziero e Moraes (1988), com as modificações que se fizeram necessárias para este trabalho:

a) Ligou-se o sistema de aquecimento do módulo, sendo que ao ligar as tomadas de alimentação dos três variacs acenderam-se as luzes vermelhas do painel de controle indicando o fornecimento de tensão (110V). Em seguida, acionou-se as três chaves "LOMBARD" acendendo-se as luzes verdes indicando a distribuição de energia pelos variacs, às três resistências localizadas no superaquecedor e reator.

A taxa de incremento do fornecimento de energia foi controlada pela indicação dos voltímetros e amperímetros, numa proporção de 1 Ampère a cada 10 minutos, respeitando a tensão máxima suportada por cada resistência, ou seja, 75 volts nos variacs 1 e 2 (superaquecedor) e 130 volts no variac 3 (reator). A taxa de aquecimento médio do reator foi de 2°C por minuto, sendo que a temperatura de 800 e 900 °C no leito do reator fluidizado foi alcançada após 4 e 7 horas respectivamente.

Convém ressaltar que o superaquecedor e o reator foram aquecidos previamente até 200°C sem a passagem do vapor para se evitar a formação de condensado nos mesmos.

- b) Ligou-se a caldeira de vapor, cujo controle da água e pressão são feitos automaticamente^{*}.
- * OBS: Mesmo assim era necessário verificar o funcionamento da caldeira a cada meia hora.

A válvula gaveta que permite o escoamento do vapor permanecia fechada até se alcançar a pressão relativa de 6 kgf/cm² dentro da caldeira.Alcançada esta pressão começou-se distribuir gradativamente o vapor saturado pelas linhas de distribuição para se evitar golpes de aríete na tubulação.A geração e distribuição do vapor na pressão de 6 kgf/cm² foi atingida em torno de 60 minutos.

c) Abriu-se os ramais da linha de vapor e drenou-se o condensado formado.

A retirada do condensado no ramal onde esta instalado o módulo de ativação foi feita através da linha de purga com a válvula globo fechada, que esta localizada antes da válvula redutora de pressão. Em seguida, abriu-se esta válvula e também a redutora de pressão drenando-se o condensado formado antes e depois do orifício de 2 mm com o auxílio das linhas de purga correspondentes.

d) Regulou-se a vazão de vapor para 3,3 kg/h (800 °C) e 2,9 kg/h (900 °C), para tanto estabeleceu-se uma pressão diferencial no orifício de 1,1 kgf/cm² (800°C) e 0,9 kg/h (900°C) que corresponde à pressão real de 1,3 kgf/cm² antes e 0,2 kgf/cm² após o orifício para a temperatura de 800°C, e à pressão real de 1,15 kgf/cm² antes e 0,25 kgf/cm² após para a temperatura de 900 °C. O ajuste da vazão foi feito através de uma válvula globo de 3/4" (castelo amarelo) que permaneceu totalmente aberta e também utilizando-se a válvula redutora de pressão.

Com auxílio de uma chave inglesa movia-se o parafuso de compressão da mola no sentido horário aumentando-se a pressão e conseqüentemente a vazão de vapor até o valor desejado.

- e) Estabelecida a vazão de vapor, continuou-se fazendo o aquecimento do módulo (conforme descrito no passo a) até atingir-se a temperatura de 800 °C ou de 900 °C no reator de leito fluidizado.
- f) Com auxílio de uma balança digital, pesou-se as bateladas de casca de coco carbonizada em bequers. A massa utilizada em cada teste era de 80g em base seca. A amostra era seca em estufa na temperatura de 110 °C durante 12 horas e resfriada em um dessecador.
- g) Após atingir-se a temperatura de reação (800 ou 900 °C), retirou-se o termopar do leito e também a tela perfurada localizada no topo do reator.

Adicionou-se então a amostra de carvão, previamente seca, ao leito através de um funil e acionou-se o cronômetro.

O ajuste de temperatura de reação foi feito através do controlador indicador de temperatura, que está ligado a uma chave contactora.

- h) A batelada de carvão ativado foi retirada do reator, após atingido seu tempo de residência, através de sucção. Colocou-se um tubo de aço inoxidável com rolha na boca de um kitassato, ligou-se uma bomba de vácuo e conectou-se a mangueira de saída da mesma na entrada lateral do kitassato. Introduziu-se o tubo de aço inoxidável no reator com as partículas em fluidização e a sucção da bomba de vácuo transportou as partículas até o fundo do kitassato.
- i) A amostra ativada era então seca em estufa na temperatura de 110 °C durante 2 horas, pesada e marcada com etiqueta para posterior caracterização (B.E.T. e índice de adsorção de iodo).

 j) Finalmente, após a ativação das amostras, desligou-se o sistema de aquecimento do reator através das chaves "LOMBARD" apagando-se as luzes verdes do painel de controle.

Em seguida, desligou-se a caldeira, mas manteve-se a vazão de vapor no reator para que a temperatura diminuísse até 500 °C. Fechou-se então as válvulas globo, redutora de pressão e gaveta do módulo, a válvula gaveta do ramal e a válvula gaveta da saída da caldeira, terminando a operação.

A vazão de vapor era desligada quando atingia-se a temperatura de 500°C com a finalidade de evitar a formação de condensado no superaquecedor e reator.

3.5 - Balanço Material e de Energia

3.5.1 - Balanço de Massa

O balanço de massa foi realizado à partir do esquema da Figura 3.9.

O balanço de massa realizado, não levou em conta o que ocorreu dentro do módulo de ativação mas, levou em conta apenas a quantidade de material que entrou e saiu do módulo de ativação. A partir da Figura 3 . 9, elaborou-se a equação para resolução do caso em questão, que será vista à seguir:

$\mathbf{S}_{\mathbf{me}} = \mathbf{S}_{\mathbf{ms}}$

 $\mathbf{M}_{\text{carvão pirolisado}} + \mathbf{M}_{\text{vapor saturado}} = \mathbf{M}_{\text{carvão ativo}} + \mathbf{M}_{\text{gases}} + \mathbf{M}_{\text{vapor em excesso}}$ (28)

onde:

- $\mathbf{M}_{carvão pirolisado}$ = massa de carvão introduzida no módulo (m = 80 g cte.).
- $\mathbf{M}_{vapor \ saturado}$ = massa de vapor saturado.
- $M_{carvão ativo}$ = massa de carvão ativo retirada do módulo alcançado o tempo de residência.
- $\mathbf{M}_{\text{gases}}$ = massa dos gases resultantes da reação química que será descrita á seguir.

- $\mathbf{M}_{vapor em excesso}$ = massa de vapor em excesso.



Figura 3.9 - Esquema Utilizado para Cálculo do Balanço de Massa

O balanço foi baseado na quantidade de Carbono que reagiu, que era determinado em cada amostra ativada em seu respectivo tempo de residência, computada como perda de massa.

Desta forma, através da estequiometria da reação global abaixo (como mostrado no Capítulo II), determinou-se a massa dos demais componentes da equação acima. A massa de vapor saturado foi determinada através da vazão mássica de vapor. É evidente que, os cálculos foram todos realizados para as temperaturas de 800 e 900 °C em seus respectivos tempos de residência.

$C + H_2O \text{ (vapor)} \rightarrow CO + H_2$	(1)	$\Delta H_1 = +31,4 \text{ kcal/gmol}$
$CO + H_2O$ (vapor) $\rightarrow CO_2 + H_2$	(2)	$\Delta H_2 = - 9.8 \text{ kcal/gmol}$

 $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ (3) $\Delta H_T = +21.6 \text{ kcal/mol}$

Conforme o que foi descrito na página 12, a reação é a reação global.

Neste caso teremos então para o balanço de massa:

Ò Para T = 800 °C e
$$\mathbf{M}_{carvão pirolisado} = 80 \text{ g com vazão}$$
 de vapor de 3,3 kg/h^{*}

(A determinação da vazão de vapor para ativação pode ser vista no Apêndice A.7, Capítulo VII)

- $t_{\rm R} = 45 \text{ minutos}$

 $M_{CARBONO QUE REAGIU} = M_{CARVÃO PIROLISADO} - M_{CARVÃO ATIVO} = 21,6g$

 $M_{VAPOR SATURADO} = \frac{3.300 \cdot 45}{60} = 2.475g$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ $12 \quad 36 \quad 44 \quad 4$ $m = 21,6g \quad x \quad y \quad z$ $x = 64,8g \quad y = 79,2g \quad z = 7,2g$

$$\mathbf{M}_{\text{carvão pirolisado}} + \mathbf{M}_{\text{vapor saturado}} = \mathbf{M}_{\text{carvão ativo}} + \mathbf{M}_{\text{gases}} + \mathbf{M}_{\text{vapor em excesso}}$$

80 g + 2.475g = 58,4g + 86,4g + 2.410,2g

 $\mathbf{\tilde{0}}$ Para T = 900 °C e $\mathbf{M}_{carvão pirolisado}$ = 80 g com vazão de vapor de 2,9 kg/h

(A determinação da vazão de vapor para ativação pode ser vista no Apêndice A.7, Capítulo VII)

- <u>t_R = 45 minutos</u>

 $M_{\text{CARBONO QUE REAGIU}} = M_{\text{CARVÃO PIROLISADO}} - M_{\text{CARVÃO ATIVO}} = 51,9g$

$$M_{VAPOR SATURADO} = \frac{2.900 \cdot 45}{60} = 2.175g$$

С	+ 2H ₂	\rightarrow 0.	CO_2	$+ 2H_2$
12	36)	44	4
m = 51,9g	Х		У	Z
	x = 15	5,7g	y = 190,3g	z = 17,3g

 $\mathbf{M}_{\text{carvão pirolisado}} + \mathbf{M}_{\text{vapor saturado}} = \mathbf{M}_{\text{carvão ativo}} + \mathbf{M}_{\text{gases}} + \mathbf{M}_{\text{vapor em excesso}}$ 80 g + 2.175g = 28,1g + 207,6g + 2.019,3g

3.5.2 - Balanço de Energia

O balanço de energia foi realizado à partir do esquema da Figura 3.10.

O balanço de energia, assim como o balanço de massa não levou em conta o que ocorreu dentro do módulo de ativação mas, levou em conta apenas a quantidade de energia que entrou e saiu do módulo de ativação e mais a que foi perdida para o ambiente por convecção natural. A partir da Figura 3 . 10, elaborou-se a equação para resolução do caso em questão, que será vista à seguir.

$$\mathbf{q}_{F} + \mathbf{H}\mathbf{v}_{sat} + \mathbf{H}_{CP} = \mathbf{q}_{P} + \mathbf{H}\mathbf{v}_{sup} + \mathbf{H}_{(CA + GASES)} + \mathbf{m}_{CR}\mathbf{D}\mathbf{H}$$
(29)

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}} = \mathbf{q}_{\mathbf{P}} + \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} + \mathbf{H}\mathbf{v}_{sup} - \mathbf{H}\mathbf{v}_{sat} - \mathbf{H}_{\mathbf{CP}} + \mathbf{H}_{(\mathbf{CA} + \mathbf{GASES})}$ (30)

onde:

- $\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ = calor fornecido ao sistema pela entrada de corrente elétrica.
- $\mathbf{q}_{\mathbf{P}}$ = calor perdido para o ambiente por convecção natural.
- $\mathbf{H}\mathbf{v}_{sat}$ = entalpia do vapor saturado.
- HV_{sup} = entalpia do vapor superaquecido.
- $\mathbf{H}_{\mathbf{CP}}$ = entalpia do carvão pirolisado.
- $\mathbf{H}_{(CA + GASES)}$ = entalpia do carvão ativo + gases.
- $\mathbf{M}_{\mathbf{CR}}$ = massa de carbono reagida.



Figura 3.10 - Esquema Utilizado para Cálculo do Balanço de Energia

O termo - \mathbf{H}_{CP} + $\mathbf{H}_{(CA + GASES)}$ por ser muito pequeno, por causa da pequena quantidade de carvão pirolisado introduzida no reator e também pela pequena quantidade de gases resultantes da reação e carvão ativo obtido, foi desprezado para efeito de cálculo da equação (30).

O termo $m_{CR}DH$ foi baseado na variação de entalpia da reação química descrita à seguir que ocorreu e na massa de Carbono que reagiu, determinada em cada amostra ativada em seu respectivo tempo de residência, computada como perda de massa. Desta forma, para o vapor levou-se em conta apenas a variação de entalpia ($Hv_{sup} - Hv_{sat}$) necessária para superaquecer o vapor. É evidente que os cálculos foram todos realizados para as temperaturas de 800 e 900 °C, em seus respectivos tempos de residência.

C + H ₂ O (vapor) → CO + H ₂	(1)	$\Delta H_1 = + 31,4 \text{ kcal/gmol}$
CO + H ₂ O (vapor) → CO ₂ + H ₂	(2)	$\Delta H_2 = - 9,8 \text{ kcal/gmol}$
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	(3)	$\Delta H_{\rm T} = +21,6$ kcal/mol

Supondo-se que as reações de ① e ocorrem e mais nenhuma outra, então, a reação é a reação global.

Calor Padrão de Reação:

As reações apresentadas têm os seguintes efeitos térmicos associados.

C + H ₂ O (vapor) → CO + H ₂	(1)	$\Delta H_1 = + 31.400 \text{ kcal/kgmol}$
CO + H ₂ O (vapor) → CO ₂ + H ₂	(2)	$\Delta H_2 = - 9.800 \text{ kcal/kgmol}$
$\overline{\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2}$	(3)	$\Delta H_{\rm T} = +21.600$ kcal/kgmol

Segundo Kumpinsky et alli (1979), devido à suposição de idealidade da fase gasosa, apenas o efeito da temperatura deve ser considerado.

A uma temperatura diferente de 298 K (25 °C), a entalpia de reação é dada por:

$$\Delta \mathbf{H}_{j} = \Delta \mathbf{H}^{0}{}_{j} + \int_{298}^{T} \Delta \mathbf{c}_{p}{}^{0} \mathbf{dT}$$
(31)

onde:

 $\Delta H_j \rightarrow$ calor molar da reação j na temperatura T(K), kcal/ kgmol $\Delta H_j^{o} \rightarrow$ calor molar da reação j a 298 K, kcal/kgmol $c_P^{o} \rightarrow$ capacidade calorífica à pressão constante, kcal/kgmol · K

Mas o c_{P}^{o} pode ser expresso sob uma forma quadrática de modo que:

$$\Delta c_{\rm P}^{\ 0} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \tag{32}$$

onde:

$$\Delta a = \sum n_j a_j \text{ (produtos)} - \sum n_j a_j \text{ (reagentes)}$$
(33)

$$\Delta b = \sum n_j b_j \text{ (produtos)} - \sum n_j b_j \text{ (reagentes)}$$
(34)

$$\Delta c = \sum n_j c_j \text{ (produtos)} - \sum n_j c_j \text{ (reagentes)}$$
(35)

Os n_j são os coeficientes estequiométricos dos reagentes gasosos nas reações do modelo e a_j , b_j e c_j são apresentados por Hougen et alli (1965), cujos valores para os componentes reativos são apresentados na Tabela 3 . 1 a seguir.

Tabela 3 . 1 - Valores de aj, bj e cj para H₂O, CO, CO₂ e H₂

	aj	$b_j \times 10^3$	$c_j \times 10^6$
H ₂ O	7,136	2,640	0,0459
CO	6,350	1,811	- 0,2675
CO_2	6,339	10,14	- 3,415
H ₂	6,946	- 0,196	0,4757

Os valores calculados de Δa , Δb e Δc são apresentados na Tabela 3 . 2.

Tabela 3.2 - Valores de Da, Db e Dc para as Reações do Modelo

	Δa	$\Delta b \times 10^3$	$\Delta c \times 10^6$
R ₁	6,160	-1,025	0,1623
R ₂	- 0,201	5,493	- 2,718

Das equações (31) e (32) obtém-se:

$$\Delta \mathbf{H}_{j} = \Delta \mathbf{H}_{j}^{O} + \int_{298}^{T} \left(\Delta \mathbf{a} + \Delta \mathbf{b} \mathbf{T} + \Delta \mathbf{c} \mathbf{T}^{2} \right) \mathbf{dT}$$
(36)

$$\Delta \mathbf{H}_{j} = \Delta \mathbf{H}_{j}^{0} + \Delta \mathbf{a} \cdot (\mathbf{T} - \mathbf{298}) + \frac{\Delta \mathbf{b}}{2} \cdot (\mathbf{T}^{2} - \mathbf{298}^{2}) + \frac{\Delta \mathbf{c}}{3} \cdot (\mathbf{T}^{3} - \mathbf{298}^{3})$$
(37)

Por meio da equação (37) e da Tabela 3 . 2, chega-se às seguintes expressões que dão a dependência dos calores das reações do modelo com a temperatura:

$$\Delta \mathbf{H}_{1} = 29.608 + 6,160\mathrm{T} - 5,125 \times 10^{-4} \mathrm{T}^{2} + 5,140 \times 10^{-8} \mathrm{T}^{3}$$
(38)

$$\Delta H_2 = -9.960 - 0.201T + 2.747 \times 10^{-3} T^2 - 9.06 \times 10^{-7} T^3$$
(39)

Sabendo que as temperaturas dos testes foram de 800 e 900°C, temos:

- Para T = $800 ^{\circ}\text{C}$		
C + H ₂ O (vapor) → CO + H ₂ CO + H ₂ O (vapor) → CO ₂ + H ₂	(1) (2)	$\Delta H_1 = + 35.691 \text{ kcal/kgmol}$ $\Delta H_2 = - 8.132 \text{ kcal/kgmol}$
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	(3)	$\Delta H_{\rm T} = +27.559$ kcal/kgmol
- Para T = 900 $^{\circ}$ C		
$C + H_2O$ (vapor) $\rightarrow CO + H_2$	(1)	$\Delta H_1 = +$ 36.211 kcal/kgmol
$\rm CO + H_2O (vapor) \rightarrow \rm CO_2 + H_2$	(2)	$\Delta H_2 = - 7.878 \text{ kcal/kgmol}$
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	(3)	$\Delta H_{\rm T} = +28.333$ kcal/kgmol

Cada termo da equação da equação de balanço foi determinado separadamente.

3.5.2.1 - Determinação dos termos da Equação de Balanço

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ = calor fornecido ao sistema pela entrada de corrente elétrica.

Sabe-se que $\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ = Pd (Potência dissipada) em Kcal.

Pd = 2.518 W

1watt = 0,860 kcal/h

Pd = 2.518 W 0,860 kcal/Wh = 2.165,48 kcal/h

Pd = 2.165,48 kcal/h

 Para T = 900 °C
 onde:

 $Pd = E_1I_1 + E_2I_2 + E_3I_3$ $-E_1, E_2 e E_3 são as tensões em cada resistência.

 <math>Pd = 75V \ 10A + 75V \ 10A + 126V \ 9,7A$ $-I_1, I_2 e I_3 a corrente em cada resistência.

 <math>Pd = 750 W + 750 W + 1.222,2 W$ Pd = 2.722,2 W

 1watt = 0,860 kcal/h

Pd = 2.722,2 W 0,860 kcal/Wh = 2.341,09 kcal/h

Pd = 2.341,09 kcal/h

 $\stackrel{\wedge}{m_{CR}} D H^{} =$ variação da entalpia em relação a reação química que ocorre

$$\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{C}\mathbf{R}}\mathbf{D}\mathbf{H}$$
(41)

onde:

- $\mathbf{m}_{CR} = (\mathbf{m}_{CARVÃO INICIAL} - \mathbf{m}_{CARVÃO ATIVO})$ - $\mathbf{DH} = \text{variação de entalpia em$ **kcal** $}$ - Para T = 800 °C $- <math>\mathbf{DH} = \frac{27,559 \text{ kcal / mol} \cdot 1 \text{ gmol}}{12 \text{ gmol}} = 2,30 \text{ kcal/g}$ - Para T = 900 °C - $\mathbf{DH} = \frac{28,333 \text{ kcal / mol} \cdot 1 \text{ gmol}}{12 \text{ gmol}} = 2,36 \text{ kcal/g}$

 $\mathbf{q}_{\mathbf{P}}$ = calor perdido para o ambiente por convecção natural

onde: - h = coeficiente de transferência de calor

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \mathbf{h}$$
 A $(\mathbf{T}_{\mathbf{P}} - \mathbf{T}_{\infty})$ (42)
- A = área superficial
- $\mathbf{T}_{\mathbf{P}}$ = temperatura na parede externa
- \mathbf{T}_{∞} = temperatura ambiente

Dividindo o equipamento em seções temos:



Em cada seção, foram distribuídos pontos de tomada de temperatura. A medida foi realizada por intermédio de um medidor de temperatura com um termopar de contato acoplado. Os dados de temperatura foram feitos nas temperaturas de 800 e 900 °C, afim de considerarmos regime permanente de temperatura. Após as somas aritméticas das temperaturas, temos:



Para determinar $\mathbf{q}_{\mathbf{P}}$ dividiremos o equipamento em dois cilindros, sendo o primeiro horizontal e o segundo vertical onde:

onde: $\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \mathbf{q}_{\mathbf{H}} + \mathbf{q}_{\mathbf{V}}$ (43) $\mathbf{q}_{\mathbf{H}} =$ calor perdido por convecção natural no cilindro horizontal $-\mathbf{q}_{\mathbf{V}} =$ calor perdido por convecção natural no cilindro vertical

Assim da equação (42) teremos:

$\mathbf{q}_{\mathbf{H}} = \mathbf{h}_{\mathbf{H}}$	$A_{\rm H}$	$(T_P - T_{\propto})$	para 800 e 900°C	(44)
$\mathbf{q}_{\mathbf{V}} = \mathbf{h}_{\mathbf{V}}$	$A_{\rm V}$	$(T_P - T_{\infty})$	para 800 e 900ºC	(45)

CILINDRO HORIZONTAL *(Leva-se em conta o diâmetro do cilindro)

 $\mathbf{q}_{\mathbf{H}} = \mathbf{h}_{\mathrm{H}} \quad \mathbf{A}_{\mathrm{H}} \quad (\mathbf{T}_{\mathrm{P}} - \mathbf{T}_{\infty})$

 \bigcirc Para T = 800 °C, onde T_{AMB} = T_µ = 24,1 °C e T_P = 57,0 °C, com d = 0,38 m e L = 2,18 m

$$T_{f} = \frac{57,0+24,1}{2} = 41 \,^{\circ}C \implies 41 \,^{\circ}C+273 = 314 \, K \implies T_{f} = 314 \, K$$

As propriedades de interesse são: <u>Para o ar</u>, da tabela A-5, pg. 614 do Holman (1983).

$$\beta = \frac{1}{T_f} = \frac{1}{314} = 3,19 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (\beta \text{ é o coeficiente de expansão térmica})$$

 $v = 17,94 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (v é a viscosidade)

 $k = 0,02730 \text{ W/m} ^{\circ}\text{C}$ (k é a condutividade térmica)

Pr = 0,7 (Número de Prandtl)

Da pág. 300, equação 7.21 do Holman, temos:

(Número de Grashof) Gr_d =
$$\frac{g \cdot \beta \cdot (Tp - T\infty) \cdot d^3}{v^2}$$

 $\operatorname{Gr}_{d} \cdot \operatorname{Pr} = \frac{g \cdot \beta \cdot (\operatorname{Tp} - \operatorname{T\infty}) \cdot d^{3}}{v^{2}} \cdot \operatorname{Pr} \quad (\operatorname{Gr}_{d} \cdot \operatorname{Pr} = \operatorname{Ra} - \operatorname{número} de \operatorname{Rayleight})$

$$Gr_{d} \cdot Pr = \frac{9.8 \cdot 3.19 \times 10^{-3} \cdot (57 - 24.1) \cdot (0.38)^{3}}{(17.94 \times 10^{-6})^{2}} \cdot 0.7 \quad \Rightarrow \quad Gr_{d} \cdot Pr = 1,228 \text{ 10}^{8}$$

Da equação 7.36, dada por Churchil e Chu (1975) pág. 313, pois 10 $^{-5}$ < GrPr < 10 $^{12},$ temos:

$$\overline{\mathrm{Nu}}_{d}^{\frac{1}{2}} = 0,60 + 0,387 \cdot \left\{ \frac{\mathrm{Gr}_{d} \cdot \mathrm{Pr}}{\left[1 + \left(0,559/\mathrm{Pr}\right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{16}{9}}} \right\}^{\frac{1}{6}} \text{, onde Nu \acute{e} o número de Nusselt}$$

$$\overline{\mathrm{Nu}}_{d}^{\frac{1}{2}} = 0,60 + 0,387 \cdot \left\{ \frac{1,228 \times 10^8}{\left[1 + (0,559/0,7)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{16}{9}}} \right\}^{\frac{1}{6}} \implies \overline{\mathrm{Nu}}_{d} = 60,14$$

 $h = \frac{k \cdot \overline{Nu_d}}{d} \implies h = \frac{0,02730 \cdot 60,14}{0,38} = 4,320 \text{ W/m}^{2} \text{ °C}$ $h = 4,320 \text{ W/m}^{2} \text{ °C}$ $A = \pi \quad d \quad L = 3,14 \quad 0,38 \quad 2,18$ $A = 2,60 \text{ m}^{2}$ Então para 800 °C é: $q_H = 4,320 \quad 2,60 \quad (57 - 24,1) = 369,53 \text{ W}$ $q_H = 369,53 \text{ W} \quad 0,860 \text{ kcal/Wh} = 317,80 \text{ kcal/h}$ $q_H = 317,80 \text{ kcal/h}$

^(S) <u>Para T = 900 °C</u>, onde $T_{AMB} = T_{\mu} = 20$ °C e $T_P = 69$ °C, com d = 0,38 m e L = 2,18 m

$$T_{f} = \frac{69,0+20,0}{2} = 44,5 \text{ °C} \implies 44,5 \text{ °C} + 273 = 317 \text{ K} \implies T_{f} = 317 \text{ K}$$

As propriedades de interesse são: <u>Para o ar</u>, da tabela A-5, pg. 614 do Holman (1983).

 $\beta = \frac{1}{T_f} = \frac{1}{317} = 3,15 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (\beta \text{ é o coeficiente de expansão térmica})$ $v = 18,17 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \quad (v \text{ é a viscosidade})$ $k = 0,02753 \text{ W/m}^{\circ}\text{C} \text{ (k é a condutividade térmica)}$ Pr = 0,704 (Número de Prandtl)

Da pág. 300, equação 7.21 do Holman, temos:

(Número de Grashof)
$$\operatorname{Gr}_{d} = \frac{g \cdot \beta \cdot (Tp - T\infty) \cdot d^{3}}{v^{2}}$$

$$Gr_{d} \cdot Pr = \frac{g \cdot \beta \cdot (Tp - T\infty) \cdot d^{3}}{v^{2}} \cdot Pr \quad (Gr_{d} \cdot Pr = Ra - número \ de \ Rayleigh)$$

$$Gr_{d} \cdot Pr = \frac{9.8 \cdot 3.15 \times 10^{-3} \cdot (69 - 20) \cdot (0.38)^{3}}{(18.17 \times 10^{-6})^{2}} \cdot 0.704$$

$$Gr_{d} \cdot Pr = \mathbf{1.77} \cdot \mathbf{10^{8}}$$

Da equação 7.36, dada por Churchil e Chu (1975) pág. 313, pois 10 $^{-5}$ < GrPr < 10 $^{12},$ temos:

$$\overline{\mathrm{Nu}}_{d}^{\frac{1}{2}} = 0,60 + 0,387 \cdot \left\{ \frac{\mathrm{Gr}_{d} \cdot \mathrm{Pr}}{\left[1 + (0,559/\mathrm{Pr})^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{16}{9}}} \right\}^{\frac{1}{6}} , \text{ onde Nu \acute{e} o número de Nusselt}$$

$$\overline{\mathrm{Nu}}_{\mathrm{d}}^{\frac{1}{2}} = 0,60 + 0,387 \cdot \left\{ \frac{1,77 \times 10^8}{\left[1 + (0,559/0,704)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{16}{9}}} \right\}^{\frac{1}{6}} \implies \overline{\mathrm{Nu}}_{\mathrm{d}} = \mathbf{67,37}$$

$$h = \frac{k \cdot \overline{Nu_d}}{d} \implies h = \frac{0.02753 \cdot 67.37}{0.38} = 4.88 \text{ W/m}^2 \text{ °C}$$

h = 4,88 W/m² °C A = π d L = 3,14 0,38 2,18 A = 2,60 m²

Então para 900 °C é: $\mathbf{q}_{\mathbf{H}} = 4,88$ 2,60 (69 - 20) = 621,71 W $\mathbf{q}_{\mathbf{H}} = 621,71$ W 0,860 kcal/Wh = 534,67 kcal/h $\mathbf{q}_{\mathbf{H}} = 534,67$ kcal/h CILINDRO VERTICAL *(Leva-se em conta a altura do cilindro)

$$\mathbf{q}_{\mathbf{V}} = \mathbf{h}_{\mathbf{V}} \quad \mathbf{A}_{\mathbf{V}} \quad (\mathbf{T}_{\mathbf{P}} - \mathbf{T}_{\infty})$$

$$\stackrel{\text{Vert}}{=} \frac{\text{Para } T = 800 \text{ °C}}{\text{ C}}, \text{ onde } T_{\text{AMB}} = T_{\mu} = 24,1 \text{ °C} \text{ e } T_{\text{P}} = 130,0 \text{ °C}, \text{ com } d = 0,32 \text{ m e L}$$
$$= 0,55 \text{ m}$$

$$T_{f} = \frac{130,0 + 24,1}{2} = 77 \,^{\circ}C \implies 77 \,^{\circ}C + 273 = 350 \, K \implies T_{f} = 350 \, K$$

As propriedades de interesse são: <u>Para o ar</u>, da tabela A-5, pg. 614 do Holman (1983).

$$\beta = \frac{1}{T_f} = \frac{1}{350} = 2,857 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (\beta \text{ é o coeficiente de expansão térmica})$$

 $v = 20,76 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (v é a viscosidade)

 $k = 0,03003 \text{ W/m} ^{\circ}\text{C}$ (k é a condutividade térmica)

Pr = 0,697 (Número de Prandtl)

Da pág. 300, equação 7.21 do Holman (1983), temos:

(Número de Grashof)
$$Gr_L = \frac{g \cdot \beta \cdot (Tp - T\infty) \cdot L^3}{v^2}$$

 $Gr_{L} \cdot Pr = \frac{g \cdot \beta \cdot (Tp - T\infty) \cdot L^{3}}{v^{2}} \cdot Pr \quad (Gr_{L} \cdot Pr = Ra - número de Rayleigh)$

$$Gr_{L} \cdot Pr = \frac{9.8 \cdot 2.857 \times 10^{-3} \cdot (130 - 24.1) \cdot (0.55)^{3}}{(20.76 \times 10^{-6})^{2}} \cdot 0.697$$

$$Gr_{L} \cdot Pr = 7,978 \ 10^{8}$$

Da equação 7.29, dada por Churchil e Chu (1975) pág. 305, pois 10 $^{-1}$ < GrPr < 10 $^{12},$ temos:

$$\overline{\mathrm{Nu}}_{\mathrm{L}^{2}}^{\frac{1}{2}} = 0.825 + \frac{0.387 \cdot (\mathrm{Gr}_{\mathrm{L}} \mathrm{Pr})^{\frac{1}{6}}}{\left[1 + (0.492/\mathrm{Pr})^{\frac{9}{16}}\right]^{\frac{8}{27}}} , \text{ onde Nu \acute{e} o número de Nusselt}$$

$$\overline{\mathrm{Nu}}_{\mathrm{L}^{2}}^{\frac{1}{2}} = 0,825 + \frac{0,387 \cdot (7,978 \times 10^{8})^{\frac{1}{6}}}{\left[1 + (0,492/0,697)^{\frac{9}{16}}\right]^{\frac{8}{27}}} \implies \overline{\mathrm{Nu}}_{\mathrm{L}} = \mathbf{114,30}$$

$$h = \frac{k \cdot Nu_L}{L} \implies h = \frac{0.03003 \cdot 114.30}{0.55} = 6.24 \text{ W/m}^2 \text{ °C}$$

$$h = 6,24 \text{ W/m}^{2} \text{ °C}$$

A = π d L = 3,14 0,32 0,55

 $A = 0,55 m^2$

Então para 800 °C é: $\mathbf{q}_{V} = 6,24$ 0,55 (130 - 24,1) = 363,45 W $\mathbf{q}_{V} = 363,45$ W 0,860 kcal/Wh = 312,57 kcal/h

 $q_V = 312,57$ kcal/h

\bigcirc Para T = 900 °C , onde T_{AMB} = T_µ = 20 °C e T_P = 140 °C, com d = 0,32 m e L = 0,55 m

$$T_{f} = \frac{140,0+20,0}{2} = 80,0 \ ^{\circ}C \implies 80,0 \ ^{\circ}C + 273 = 356 \ K \implies T_{f} = 356 \ K$$

As propriedades de interesse são: <u>Para o ar</u>, da tabela A-5, pg. 614 do Holman (1983).

$$\beta = \frac{1}{T_f} = \frac{1}{356} = 2,83 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$
 (β é o coeficiente de expansão térmica)

$$v = 21,07 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$
 (v é a viscosidade)

k = 0,03025 W/m °C (k é a condutividade térmica)

Pr = 0,696 (Número de Prandtl)

Da pág. 300, equação 7.21 do Holman (1983), temos:

(Número de Grashof)
$$Gr_L = \frac{g \cdot \beta \cdot (Tp - T\infty) \cdot L^3}{v^2}$$

$$Gr_{L} \cdot Pr = \frac{g \cdot \beta \cdot (Tp - T\infty) \cdot L^{3}}{v^{2}} \cdot Pr \quad (Gr_{L} \cdot Pr = Ra - número de Rayleigh)$$
$$Gr_{L} \cdot Pr = \frac{9.8 \cdot 2.83 \times 10^{-3} \cdot (140.0 - 20.0) \cdot (0.55)^{3}}{(21.07 \times 10^{-6})^{2}} \cdot 0.696$$
$$Gr_{L} \cdot Pr = 8.681 - 10^{8}$$

Da equação 7.29, dada por Churchil e Chu (1975) pág. 305, pois 10 $^{-1} < \rm GrPr < 10^{-12},$ temos:

$$\overline{\mathrm{Nu}}_{\mathrm{L}^{2}}^{\frac{1}{2}} = 0,825 + \frac{0,387 \cdot (\mathrm{Gr}_{\mathrm{L}} \mathrm{Pr})^{\frac{1}{6}}}{\left[1 + (0,492/\mathrm{Pr})^{\frac{9}{16}}\right]^{\frac{8}{27}}} , \text{ onde Nu é o número de Nusselt}$$

$$\overline{\mathrm{Nu}}_{\mathrm{L}}^{\frac{1}{2}} = 0,825 + \frac{0,387 \cdot (8,681 \times 10^8)^{\frac{1}{6}}}{\left[1 + (0,492/0,696)^{\frac{9}{16}}\right]^{\frac{8}{27}}} \quad \Rightarrow \quad \overline{\mathrm{Nu}}_{\mathrm{L}} = \mathbf{117,96}$$

$$h = \frac{k \cdot Nu_L}{L} \implies h = \frac{0.03025 \cdot 117.96}{0.55} = 6.49 \text{ W/m}^2 \text{ °C}$$

$$h = 6,49 \text{ W/m}^2 \,^{\circ}\text{C}$$

A = π d L = 3,14 0,32 0,55

 $A = 0,55 \text{ m}^2$ Então para 900 °C é: $q_V = 6,49 \quad 0,55 \quad (140 - 20,0) = 428,34 \text{ W}$ $q_V = 428,34 \text{ W} \quad 0,860 \text{ kcal/Wh} = 368,37 \text{ kcal/h}$

 $q_V = 368,37 \text{ kcal/h}$

Desta forma, teremos:

Para: - T = 800 °C \mathbf{P} $q_P = q_H + q_V = 317,80 + 312,57 = <u>630,37 kcal/h</u>$ $- T = 900 °C <math>\mathbf{P}$ $q_P = q_H + q_V = 534,67 + 368,37 = <u>903,04 kcal/h</u>$

 $(Hv_{sup} - Hv_{sat})$ Variação da entalpia necessária para superaquecer o vapor

$$\begin{split} \mathbf{H} \mathbf{v_{sup}} &= m_{VSAT} \quad \mathbf{C}_{PH_2O} \quad (T_{SAT} - T_0) + m_{VSAT} \quad h_{LV} \\ \mathbf{H} \mathbf{v_{sat}} &= m_{VSAT} \quad \mathbf{C}_{PH_2O} \quad (T_{SAT} - T_0) + m_{VSAT} \quad h_{LV} + m_{VSAT} \quad \mathbf{C}_{PH_2O} \quad (T_R - T_{SAT}) \end{split}$$

 $\mathbf{H}\mathbf{v}_{sup} - \mathbf{H}\mathbf{v}_{sat} = m_{VSAT} \quad \mathbf{C}_{pvapor} \quad (\mathbf{T}_{R} - \mathbf{T}_{SAT})$ (46)

onde:

- T₀ é a temperatura de referência, no caso o ar
- T_{SAT} é a temperatura do vapor saturado que entra no módulo de ativação
- T_R é a temperatura no reator
- Cp é o calor específico
- m_{VSAT} é a massa de vapor saturado

No termo Hv_{sup} - Hv_{sat} , considerou-se constante a massa de vapor saturado, devido ao grande excesso de vapor, conforme mostrado no sub-item 3.5.1.

Desta maneira, determinou-se a variação de entalpia para as temperaturas de 800 e 900 °C nos seus respectivos tempos de residência.

Para $T_R = 800$ °C e $P_{RELATIVA} = 1,29$ kgf/cm² (A partir da curva de calibração do manômetro)

 $P_{ABSOLUTA} = P_{RELATIVA} + P_{ATM}$ $P_{ABSOLUTA} = 2,29 \text{ kgf/cm}^2$

Determinou-se a temperatura do vapor saturado através da tabela A.1.2(a), pg. 481 do Van Wiley e Sontag (1976).

T = 123,95 °C

$$T_{m} = \frac{800 + 123,95}{2} = 461,98 \ ^{\circ}C \implies 461,95 \ ^{\circ}C + 273 = 734,98 \ K \implies T_{m} = 734,98 \ K$$
$$C_{pvapor} = 2,109 \ \text{kJ/kg} \ ^{\circ}C \ \text{(Da tabela A-6, pg. 616 do Holman)}$$
$$C_{pvapor} = 2,109 \ \text{kJ/kg} \ ^{\circ}C \ 0,2390 = 0,504 \ \text{kcal/kg} \ ^{\circ}C$$

$$C_{pvapor} = 0,504 \text{ kcal/kg} ^{\circ}\text{C}$$

- $t_{R} = 45 \min$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 2,475 \text{ kg} \quad 0,504 \text{ kcal/kg} ^{\circ}C \quad (800 - 123,95)$

 Hv_{sup} - Hv_{sat} = 843,31 kcal

Para $T_R = 900$ °C e $P_{RELATIVA} = 1,15 \text{ kgf/cm}^2$ (A partir da curva de calibração do manômetro)

$$P_{ABSOLUTA} = P_{RELATIVA} + P_{ATM}$$

 $P_{ABSOLUTA} = 2,15 \text{ kgf/cm}^2$

Determinou-se a temperatura do vapor saturado através da Tabela A.1.2(a), pg. 481 do Van Wiley e Sontag (1976).

$$T = 121,90 \ ^{\circ}C$$

$$T_{m} = \frac{900 + 121,90}{2} = 510,95 \ ^{\circ}C \implies 510,95 \ ^{\circ}C + 273 = 783,95 \ K \implies T_{m} = 783,95 \ K$$

$$C_{pvapor} = 2,141 \ kJ/kg \ ^{\circ}C \ (Da \ tabela \ A-6, \ pg. \ 616 \ do \ Holman)$$

$$C_{pvapor} = 2,141 \ kJ/kg \ ^{\circ}C \ 0,2390 = 0,51 \ kcal/kg \ ^{\circ}C$$

$$C_{pvapor} = 0,512 \ kcal/kg \ ^{\circ}C$$

$$As \ massas \ de \ vapor \ saturado \ foram \ retiradas \ da \ seção \ 4.5.1, \ balanço \ de \ massa.$$

$$- t_{\underline{R}} = 45 \ min$$

$$Hv_{sup} - Hv_{sat} = 2,175 \ kg \ 0,512 \ kcal/kg \ ^{\circ}C \ (900 - 121,90)$$

$$Hv_{sup} - Hv_{sat} = 866,49 \ kcal$$

3.5.2.2 - Cálculos

Os cálculos determinaram $\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ em função da equação abaixo, afim de obter-se um valor teórico de $\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ e posterior comparação com o valor medido experimentalmente. Os mesmos foram feitos à partir das temperaturas de 800 e 900 °C, com seus respectivos tempos de residência. As massas de carbono que reagiram foram retiradas do sub-item 3.5.1, balanço de massa. As massas dos gases produzidos pela reação química, foram obtidos através da estequiometria reacional.

$$q_{\rm F} = q_{\rm P} + m_{\rm CR} \mathbf{D} \dot{\mathbf{H}} + \mathbf{H} \mathbf{v}_{\rm sup} - \mathbf{H} \mathbf{v}_{\rm sat}$$

Para T = 800 °C

- <u>t_R = 45 minutos</u>

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 843,31$ kcal

$$\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.165,48 \cdot 45}{60} = 1.624,11 \text{ kcal} \Rightarrow \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{1.624,11 \text{ kcal}}$$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{630,37 \cdot 45}{60} = 472,78 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,3 \text{ kcal/g} \quad 21,6g = 49,68 \text{ kcal}$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 472,78 + 49,68 + 843,31 = 1.365,77$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 1.365,77$ kcal

Para T = 900 °C

- $\underline{t_R} = 45 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 866,49$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.341,09 \cdot 45}{60} = 1.755,82 \text{ kcal} \Rightarrow \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{1.755,82 \text{ kcal}}$

 $\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{903,04 \cdot 45}{60} = 677,28 \text{ kcal}$ $\mathbf{D}_{\mathbf{H}} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}} \mathbf{D}_{\mathbf{H}} = 2,36 \text{ kcal/g} \quad 51,9g = 122,48 \text{ kcal}$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 677,28 + 122,48 + 866,49 = 1.666,25$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 1.666,25$ kcal

Os cálculos restantes poderão ser encontrados no Anexo A. 10 (Capítulo VII).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada à partir do lote de casca de coco carbonizada fornecida pela Empresa Brasilac . A amostra foi previamente caracterizada na granulometria de -6+10 mesh. Foram gastos 2,5 Kg de matéria-prima (casca de coco carbonizada), que após a caracterização e análise granulométrica ficou disposto da seguinte forma:

- material com granulometria conhecida utilizando as peneiras de 6,7,8,9 e 10 mesh ⇒ 1,6 Kg.
- 2) material restante ficou na granulometria -10 mesh \Rightarrow 0,9 Kg.

O objetivo do uso das peneiras de 6,7,8,9 e 10 mesh, foi limitar o diâmetro da partícula um pouco acima do diâmetro da amostra ativada enviada pela Brasilac. Dessa maneira, a amostra após ativação se aproximaria do diâmetro da amostra de carvão ativo (-8+16 mesh) do mesmo lote de matéria-prima enviado, facilitando assim, a análise comparativa.

A amostra continha 300 g e teve a sua granulometria determinada pelo procedimento descrito no sub-item 3.1.1 e os resultados são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Sistema Tyler	Massa da Peneira (g)	Primeira Pesagem (g)	Segunda Pesagem (g)	Terceira Pesagem (g)	Quarta Pesagem (g)	Quinta Pesagem (g)
+6	250,3	263,1	259,7	257,7	256,7	256,7
-6+7	514,6	556,6	554,9	555,0	553,5	553,5
-7+8	416,6	517,1	514,3	512,3	510,8	510,7
-8+9	439,8	520,2	525,1	527,2	528,5	528,5
-9+10	451,1	508,1	509,8	510,5	511,6	511,7
-10	466,2	474,0	475,7	476,6	477,5	477,5

Tabela 4.1 - Disposição da Massa da Amostra nas Peneiras

Sistema Tyler mesh	Abertura D# (mm)	Massa Retida (g)	Fração em Massa (g) (D X)	Fração em Massa (g) (< D _# . X)	$\begin{array}{c}\Delta X \\ D_{\#} \\ (g/mm) \end{array}$
+6	3,360	6,4	0,0213	0,9787	0,006339
-6+7	2,830	38,9	0,1297	0,8490	0,045830
-7+8	2,380	94,1	0,3137	0,5353	0,131807
-8+9	2,000	88,7	0,2957	0,2396	0,147850
-9+10	1,680	60,6	0,2020	0,0377	0,120238
-10		11,3	0,0377	0,0000	
Σ		300,0	1,0000		0,452064

Tabela 4.2 -	Distribuição	Acumulativa
--------------	--------------	-------------

A distribuição granulométrica pode ser vista na figura 4.1.



Figura 4.1 - Histograma da Fração em Massa versus diâmetro da peneira

De posse dos resultados determinou-se o diâmetro médio das partículas através do Diâmetro médio de Sauter equação (7), descrita no sub-item 3.1.1:

$$\overline{D}_{\#} = \frac{1}{\sum_{i} \left(\frac{\Delta X}{D_{\#}}\right)_{i}} = \frac{1}{0,452064} = 2,2121 \text{mm}$$

$$\overline{D}_{\#} = 2,2121 \text{mm}$$

4.2 - Densidade Absoluta

A medida da densidade absoluta do material de granulometria conhecida foi feito conforme descrito no sub-item 3.1.2. Os resultados dessa determinação são apresentados nas Tabelas 4 . 3 e 4 . 4.

Tabela 4.3 - Dados Colhidos para a Determinação da Densidade Absoluta

D A D O S	1 ^a MEDIDA	2 ^a MEDIDA	3 ^a MEDIDA
Massa do picnômetro vazio ¹	20,6507	20,6496	20,6498
Massa do picnômetro + massa de água	44,8298	44,8230	44,8168
Massa do picnômetro vazio ²	20,6498	20,6498	20,6498
Massa do picnômetro + massa de querosene	39,3880	39,3880	39,3880
Massa do picnômetro vazio ³	20,6498	20,6496	20,6498
Massa do picnômetro + massa de carvão	21,0586	21,0756	21,1827
Massa do picnômetro + carvão + querosene	39,5698	39,5809	39,6158

Fabela 4 . 4 - Cálculo da Densidad	e Absoluta
------------------------------------	------------

D A D O S		MEDIDAS			
$\mathbf{T} = 24 \ ^{\mathbf{o}}\mathbf{C}$	1 ^a MEDIDA	2 ^a MEDIDA	3 ^a MEDIDA		
$\mathbf{r}_{\text{QUEROSENE}} = 0,7734 \text{ g/cm}^3$					
\mathbf{r}_{AGUA} (g/cm ³)	$T = 21 \ ^{o}C$	T = 24 °C	$T = 25 \ ^{\circ}C$		
	0,9980233	0,9973286	0,9970770		
V _{PICNÔMETRO} (cm ³)	24,2270	24,2382	24,2379		
V _{QUEROSENE} (cm ³)	23,9348	23,9272	23,8339		
$\mathbf{r}_{\text{CARVÃO}}$ (g/cm ³)	1,3990	1,3698	1,3191		
$\bar{\rho}_{CARVÃO}$ (g/cm ³)		1,3626			

No cálculo da densidade do carvão, a densidade da água foi obtida através de dados de Perry (1973). A densidade do querosene foi a mesma para as três medidas. A utilização de três medidas para essa determinação, se justifica por uma maior confiabilidade dos dados e da técnica empregada. A diferença entre as três medidas, se justifica pela mudança nas condições ambientais no decorrer do experimento.

4.3 - Porosidade Interna da Partícula

A determinação da fração de vazios (porosidade) visou a obtenção da densidade da partícula. Foram feitas sete determinações, a fim obter a correta aplicação da técnica descrita no sub-item 3.1.3. Os resultados das determinações , bem como, a obtenção da densidade da partícula é apresentado na Tabela 4.5 a seguir e nas Tabelas A.11.1 a A.11.6, conforme mostrado no Anexo A.11 (Capítulo VII).

$\rho_{\rm H_{2}O} = 0,9975702 \text{ g/cm}^3$	Erlenmeyer	Erlenmeyer	Erlenmeyer
$(T = 23 \ ^{\circ}C)$	1	2	3
Me (g)	86,7057	86,9478	81,2983
Me + Mc (g)	88,0743	88,9146	84,9625
$Me + Mc + M_{H_2O}$ (g)	88,4345	90,0946	86,3497
M_{H_2O} (g)	0,3602	1,1800	1,3872
Mc (g)	1,3686	1,9668	3,6642
Vp (cm ³)	0,3611	1,1829	1,3906
$Vc (cm^3)$	1,0044	1,4434	2,6891
$\mathbf{V}_{\mathrm{T}} = \mathbf{V}\mathbf{c} + \mathbf{V}\mathbf{p} \ (\mathbf{cm}^{3})$	1,3655	2,6263	4,0797
ep (fração de vazios)	0,2644	0,4504	0,3409
$\overline{\tilde{\epsilon}}_{\rm P}$ (de 1 a 3)		0,3519	

Tabela 4.5 - Cálculo da Porosidade (1ª DETERMINAÇÃO)

OBS: 1 - Casca de coco carbonizada seca em estufa por 4 horas a 100°C

onde:

- Me (g) massa do erlenmeyer em gramas.
- Me + Mc (g) massa do erlenmeyer mais a massa de carvão em gramas.
- $Me + Mc + M_{H_{2}O}$ (g) massa do erlenmeyer mais a massa do carvão e mais a massa de água em gramas.

-
$$M_{H_2O}$$
 (g) = (Me + Mc + M_{H_2O}) - (Me + Mc)

- Mc(g) = (Me + Mc) Me
- $\mathbf{V}_{\mathbf{P}}$ (cm³) volume de poros $\mathbf{V}_{\text{poros}} = \frac{\mathbf{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{\mathbf{\rho}_{\text{H}_2\text{O}}}$
- Vc (cm³) volume da matriz sólida V_{MATRIZ SÓLIDA} = $\frac{M_{solido}}{\rho_{S(absoluta)}}$
- $V_T = Vc + Vp (cm^3)$ volume total das partículas

Se observarmos as sete determinações, apenas a 3^a, 5^a, 6^a e a 7^a apresentaram melhores resultados, pois, nas demais os valores foram muito altos. Este fato se deve ao excesso de água que passou acidentalmente para o interior do erlenmeyer, não permitindo assim a aderência das partículas de carvão nas paredes do mesmo, por estarem encharcados. Para a obtenção de um valor coerente, que serviu para o cálculo da densidade da partícula, foi feita uma média entre os quatro melhores resultados, como mostrado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Porosidade Interna da Partícula Obtida

	3 <u>a</u>	5 ^a	6 ^a	7 ^a
	Determinação	Determinação	Determinação	Determinação
e _P (fração de vazios)	0,2308	0,2478	0,2104	0,2050
 e	0,2235			

Então, $\overline{\mathbf{E}}_{\mathbf{P}} = \mathbf{\acute{e}}$ a porosidade interna da partícula determinada.

DENSIDADE DA PARTÍCULA:

Após a determinação da porosidade através de metodologia passada no sub-item 3.1.3, utilizou-se a equação (16) para se determinar a densidade da partícula.

 $\mathbf{r}_{P} = \mathbf{r}_{CARVÃO} \cdot (\mathbf{1} - \mathbf{e}_{P})$ $\rho_{P} = 1,3626 \cdot (1 - 0,2235)$ $\mathbf{r}_{P} = \mathbf{1,0581} \text{ g/cm}^{3} \Rightarrow \underline{DENSIDADE DA PARTÍCULA}$

4.4 - Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização

4.4.1 - Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização com Ar

A determinação experimental da velocidade mínima de fluidização da amostra em questão foi feita seguindo o mesmo procedimento descrito no sub-item 3.2.1.

Através dos dados experimentais obtidos, vazão de ar, pressão de saída dos rotâmetros, queda de pressão, altura do leito, densidade da partícula, diâmetro do leito, densidade e viscosidade do ar e pressão atmosférica, pode-se plotar a velocidade superficial do ar em cm/s contra queda de pressão no leito em cm de H₂O, determinando-se a velocidade mínima de fluidização graficamente como mostrado na Figura 4.2. A u_{mf} encontrada foi 97,25 cm/s.

De posse do valor encontrado da u_{mf} , foi feita a comparação desta velocidade obtida graficamente com as determinações através de equações teóricas citadas por e Cheremisinoff e Cheremisinoff (1984) e Couderc (1985), conforme pode ser visto na Tabela 4.7. A equação que apresentou o menor desvio foi a equação de Babu (1978). Os dados relacionados com a determinação experimental da velocidade mínima de fluidização, podem ser vistos no Anexo A . 5 (Capítulo VII). Os cálculos relacionados com as equações teóricas, podem ser vistos no Anexo A . 6 (Capítulo VII).



Figura 4.2 - Velocidade Superficial versus Queda de Pressão

RELAÇÃO	u _{mf} (cm/s)	DESVIO %	EQUAÇÃO
	$\mathbf{d}_{\mathbf{p}}$	\mathbf{d}_{p}	
01	88,51	-8,99	Ergun (1952)
02	60,08	-38,22	Goroshko et al (1958)
03	63,60	-34,60	Baeyens e Geldart (1973)
04	97,59	0,35	Babu et al (1978)
05	69,05	-29,00	Richardson e Jeronimo (1979)
06	426,16	338,21	Yacono (1975)
07	221,44	127,70	Davidson e Harrison (1963) e
			Geldart et al (1978)
08	139,21	-43,15	Leva (1959)

Tabela 4.7 - Comparação entre a u_m Obtida Graficamente e as Equações Teóricas

O desvio foi calculado segundo a equação (47):

DESVIO: D% =
$$\frac{X_{calculado} - X_{exp \text{ erimental}}}{X_{exp \text{ erimental}}} \times 100$$
(47)

O enorme desvio nas relações 6 e 7, indicam que as condições utilizadas pelos pesquisadores devem ter sido totalmente diferentes do caso em questão.

Dessa forma, a relação 4 apresentou excelente concordância com o valor experimental. Esta então é a relação que se ajusta ao fenômeno de fluidização deste trabalho. As relações 1 e 5 apresentam um desvio na faixa aceitável por Kunni & Levenspiel (1969).

Para uma maior certeza do ponto de histerese obtido na determinação experimental da velocidade mínima de fluidização com ar, fez-se um ajuste linear da curva mostrada na Figura 4 . 2. Esta curva é apresentada na Figura 4 . 3.

4.4.2 - Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização com Vapor

A determinação da velocidade mínima de fluidização com vapor neste trabalho, foi feita à partir das equações (24) e (25) do sub-item 3.2.2. Determinou-se a velocidade mínima de fluidização com vapor para as duas temperaturas de trabalho (800 e 900 °C). O resultado dessa determinação é mostrado na Tabela 4 . 8. Os cálculos realizados, são apresentados no Anexo A . 7 (Capítulo VII).





Figura 4.3 - Ajuste Linear da Curva Velocidade Superficial versus Queda de Pressão

4.4.3 - Determinação da Vazão Mássica de Vapor para a Ativação

A vazão mássica de vapor foi também determinada para as duas temperaturas de trabalho. Utilizou-se para isso as equações (26) e (27) do sub-item 3.2.3.

Os cálculos são apresentados no Anexo A . 8 (Capítulo VII) e os resultados podem ser visualizados na Tabela 4 . 8.

Tabela 4 . 8 - Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização com Vapor e da Vazão Mássica de Vapor para a Ativação

Temperaturas	800 °C	900 °C
u _{mf} (cm/s)	134,43	131,13
Vazão Volumétrica $(Q = A \times U)$ (m^{3}/h)	5,2024	5,0747
Vazão Mássica	1,1	0,95
$(M = \rho \times Q)$ (kg/h)	(3,3)*	(2,9)*

* Trabalhou-se com uma vazão três vezes maior do que a vazão nas condições de mínima fluidização, para se evitar a sinterização.

4.5 - Ativação da Casca de Coco Carbonizada

Os testes de ativação foram realizados com alguns parâmetros experimentais comuns, como mostrado na Tabela 4.9.

	Temperatura			
Dados Operacionais	800°C	900°C		
variac 1 (V)	70 (9,5A)	75 (9,5A)		
variac 2 (V)	70 (9,5A)	75 (9,5A)		
variac 3 (V)	125 (9,5A)	126 (9,7A)		
$\Delta P_{BICO} (kgf/cm^2)$	1,1	0,9		
Vazão de vapor (kg/h)	3,3	2,9		
manômetro 1 (kgf/cm ²)	1,30	1,15		
manômetro 2 (kgf/cm ²)	0,20	0,25		

Tabela 4 . 9 - Dados de Operação do Módulo de Ativação

No final de cada teste de ativação, o cálculo da perda de massa, seguia o que foi descrito na letra i) do sub-item 3.4.5 e a seqüência à seguir:

1) Percentagem de Massa Retida - **PMR** (%) =
$$\frac{Mf}{Mi} \times 100$$
 (48)

onde: Mf = massa final e Mi = massa inicial

Foram realizados treze testes de ativação, como será mostrado na Tabela 4 . 10. Os testes foram realizados nas temperaturas de 800 e 900 °C. Estes testes se diferenciam no tempo de residência (tempo de permanência dentro do reator) e na percentagem de perda de massa (PM%). Todos os testes seguiram a rotina descrita no sub-item 3.4.5.

Amostra	d _P (mm)	$T(^{\circ}C)$	t (min)	PM (%)	B.E.T. (m^2/g)	**I.I ₂ (mgI ₂ / $g_{CARVÃO}$)
AC^1	2,2121	500-600			15	203
AAO^2	(-8+16 mesh)	800-900	4 - 5 h		1.340	1.274
AAT 001	2,2121	800	15	17,95	259	556
AAT 002	2,2121	800	30	21,88	442	701
AAT 003	2,2121	800	45	26,76	506	764
AAT 004	2,2121	800	60	36,05	675	881
AAT 005	2,2121	800	75	36,79	768	1.001
AAT 006	2,2121	800	90	45,87	884	1.116
AAT 007	2,2121	900	15	30,10	650	811
AAT 008	2,2121	900	25	39,25	815	867
AAT 009	2,2121	900	30	48,56	951	1.020
AAT 010	2,2121	900	35	52,25	1.029	1.096
AAT 011	2,2121	900	40	56,93	1.208	1.185
AAT 012	2,2121	900	45	64,82	1.256	1.286
AAT 013	2,2121	900	60	72,54	1.550	1.329

Fabela 4 . 10 - Resultados dos Testes de Ativaç	ção
---	-----

Onde:

AAT \Rightarrow amostra ativada em Maringá no DEQ/D-90. T (°C) \Rightarrow temperatura de ativação t (min) \Rightarrow tempo de residência PM (%) \Rightarrow perda de massa

B.E.T. $(m^2/g) \Rightarrow$ área superficial

Índices:1 \Rightarrow amostra carbonizada previamente caracterizada.

 $2 \Rightarrow$ Amostra ativada na Empresa BRASILAC.

** \Rightarrow Índice de Adsorsão de Iodo (mg I₂/g_{CARVÃO})

Observa-se na Tabela 4.10 que, quanto maior o tempo de residência e maior a temperatura, maior a perda de massa. A porcentagem de massa retida no tempo de 60 minutos a 900 °C é de 27,46, enquanto que na BRASILAC, é inferior a 30%.

4.5.1 - Área Superficial por Intermédio do Adsortômetro de B.E.T.

Consistiu na determinação da área superficial das amostras AAT 001 a AAT 013, AC e AAO, por intermédio do medidor de área superficial C.G. 2000. A metodologia
empregada foi a descrita por Ciola (1981) e uma parte também no sub-item 3.1.4. Os resultados são apresentados na Tabela 4 . 10.

Em princípio o resultado de Sg das amostras é satisfatório, pois teoricamente quanto maior a perda de massa (PM %), maior a área superficial. As amostras apresentam uma coerência com esta tendência.

A representação gráfica do comportamento da área superficial do carvão em função do tempo de residência, durante o processo de ativação é mostrado através de ajuste linear dos pontos na Figura 4 . 4. Observa-se que a 900 °C, obtém-se maiores áreas superficiais e em contrapartida maiores perdas de massa.



Figura 4.4 - Tempo de Residência versus Área Superficial

Na Figura 4.5 é apresentada a reta obtida pela equação de BET (17) para a amostra AAT - 013 a 900 °C e tempo de residência de 60 minutos, como exemplo.



Figura 4.5 - Reta da Equação de BET para a Amostra AAT - 013

4.5.2 - Índice de Adsorção de Iodo

Este método avaliou a qualidade do carvão ativo produzido, bem como do material carbonizado e ativado, enviado pela BRASILAC.

A metodologia empregada para esta avaliação, foi descrita no sub-item 3.1.5.

Os resultados encontrados com o Índice de Adsorsão de Iodo das amostras AAT 001 a AAT 013, são apresentados na Tabela 4 . 10. Em geral os resultados apresentaram coerência, pois, segundo Roy (1995) a extensão pode ser de 800 a 1500 mg $I_2/g_{CARVÃO}$.

A representação gráfica do Tempo de Residência contra Índice de Adsorção de Iodo, durante o processo de ativação é mostrado na Figura 4 . 6.



I.I₂ (mg $I_2/g_{CARVÃO}$)

Figura 4.6 - Tempo de Residência versus Índice de Adsorção de Iodo

Notamos nos gráficos das Figuras 4 . 3 e 4 . 4, a uniformidade na metodologia empregada para a ativação do material.

O ajuste linear dos pontos da Figura 4.6, demonstram que com o aumento no tempo de residência ocasiona um aumento expressivo da capacidade de adsorção do carvão ativo.

4.6 - Balanço Material e de Energia

4.6.1 - Balanço de Massa

O balanço de massa foi realizado à partir do esquema mostrado na Figura 3 . 9 (Capítulo III) e do sub-item 3.5.1. Foi computado também na Tabela 4 . 10 como perda de massa, em relação a quantidade de carbono que reagiu.

Para os cálculos do balanço de massa foi utilizada a equação (28) e estes são apresentados na forma completa no Anexo A . 9 (Capítulo VII).

No balanço de massa notou-se que a quantidade de carbono que que reagiu, é muito pequena se comparada com a massa de vapor em excesso. Isso se justificou pela grande quantidade de vapor necessária para a fluidização das partículas.



Figura 4.7 - Tempo de residência versus perda de massa

4.6.2 - Balanço de Energia

O balanço de energia foi realizado à partir do esquema mostrado na Figura 3 . 10 (Capítulo III) e do sub-item 3.5.2.

No balanço de energia determinou-se o calor fornecido ao equipamento de dois modos. O primeiro modo levou em conta a quantidade de energia fornecida ao equipamento através da tensão (Volt) e intensidade de corrente (Ampére), controlada pelo painel de controle, mostrado na Figura 3 . 7. O outro modo calculou a energia fornecida através da equação (40) do sub-item 3.5.2.1.

Os cálculos referentes ao balanço de energia estão no Anexo A.10 (Capítulo VII).

À partir dos cálculos do balanço de energia, fez-se a comparação (diferença percentual) entre o calor fornecido através da energia elétrica ao módulo de ativação ($\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ _(EXPERIMENTAL)) e o calor fornecido calculado através da equação (30) ($\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ (TEÓRICO)), diferença esta calculada pela equação (50) e apresentada na Tabela 4 . 11.

	$T = 800 \ ^{o}C$		T = 9	00 °C	$T = 800 \ ^{\circ}C$	$T = 900 \ ^{o}C$
t _R	$\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\mathrm{EXP})}$	q _{F(TEO)}	$\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\mathrm{EXP})}$	$\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\mathrm{TEO})}$	DP%	DP%
(mm)	(kcal)	(kcal)	(kcal)	(kcal)		
15	541,37	475,29	585,27	572,17	12	2
25			975,45	931,62		4
30	1.082,74	917,41	1.170,54	1.120,98	15	4
35			1.365,64	1.299,49		5
40			1.560,73	1.479,89		5
45	1.624,11	1.365,76	1.755,82	1.666,25	16	5
60	2.165,48	1.821,48	2.341,09	2.195,48	16	6
75	2.706,85	2.262,24			16	
90	3.248,22	2.717,96			16	

Tabela 4 . 11 - Diferença Percentual entre $q_{F(EXPERIMENTAL)}$ e $q_{F(TEÓRICO)}$

$$DP\% = \frac{q_{EXP} - q_{TEO}}{q_{EXP}} \times 100$$
(50)

Observando a Tabela 4 . 11, vemos que os baixos valores das diferenças encontradas entre os dados experimentais e teóricos, provam que o balanço de energia foi satisfatório. Isto significa um diferença mínima entre o que foi calculado e o determinado experimentalmente. Apesar disso, os melhores resultados foram em relação à temperatura de 900 $^{\circ}$ C.

Por intermédio desses cálculos, pode-se também determinar o rendimento energético do módulo de ativação, apresentado na Tabela 4 . 12, através da equação (51).

O rendimento energético levou em conta o calor fornecido ao módulo pela energia elétrica $(\mathbf{q}_{\mathbf{F}}_{(\text{EXPERIMENTAL})})$ e o calor perdido para o ambiente por convecção natural $(\mathbf{q}_{\mathbf{P}})$.

	$\mathbf{T} = 80$	0 °C	$\mathbf{T} = 90$	0 °C	$T = 800 \ ^{o}C$	$T = 900 \ ^{\circ}C$			
t _R (min)	$\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\mathrm{EXP})}$ (kcal)	q _P (kcal)	$\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\mathrm{EXP})}$ (kcal)	q _P (kcal)	R%	R%			
15	541,37	157,59	585,27	225,76	71	61			
25			975,45	376,27		61			
30	1.082,74	315,19	1.170,54	451,52	71	61			
35			1.365,64	526,77		61			
40			1.560,73	602,03		61			
45	1.624,11	472,78	1.755,82	677,28	71	61			
60	2.165,48	630,37	2.341,09	903,04	71	61			
75	2.706,85	787,96			71				
90	3.248,22	945,56		·	71				

Tabela 4 . 12 - Rendimento Energético entre q_{F (EXPERIMENTAL)} e q_P

$$R\% = \frac{q_{EXP} - q_P}{q_{EXP}} \times 100$$
⁽⁵¹⁾

Já a Tabela 4 . 12, apresenta o rendimento energético. Os valores encontrados de rendimento para 800 oC (71%) ^e 900 oC (61%), estão relacionados com a grande perda de energia para o ambiente. Esta perda ocorre devido a uma deficiência no sistema de isolamento do módulo, principalmente na região do reator. É evidente que um rearranjo mais adequado do isolamento, poderá melhorar sensivelmente o aproveitamento dessa energia perdida. Com isto gastaria-se menos tempo e energia para alcançar os " set-points".

Chama-se a atenção para o fato de que a 900 oC, o ren^dimento é menor, ou seja, temperatura maior causa um aumento na perda de energia para o ambiente por convecção natural.

As temperaturas de 800 e 900 °C, são temperaturas nominais, pois, na maioria dos testes, ao iniciar a reação não se conseguia manter estas temperaturas. Na verdade, a temperatura variou na faixa de 760 a 785 °C para 800 °C e de 840 a 890 °C para 900 °C.

4.7 - Discussão Geral

Os testes de ativação (ver Tabela 4 . 10) da casca de coco carbonizada, mostraram que o processo de ativação em leito fluidizado conduz à carvões com elevada área superficial e boa qualidade. Carvões ativos com índice de adsorção de iodo (1.000 mg $I_2/g_{CARVÃO}$ (para que seja considerado de boa qualidade) e área superficial \geq 768 m²/g, podem ser preparados a 800 °C com tempos de ativação \geq 75 minutos, enquanto que para 900 °C, bastam tempos \geq 30 minutos. Devemos observar, que a temperatura de 900 °C é melhor, pois, exige menores tempos de residência (ver Figuras 4 . 3 e 4 .4).

É importante observar que no decorrer dos testes a 900 °C houve dificuldade em manter a temperatura, por não haver uma maior quantidade de energia disponível para fornecer ao equipamento, no início da reação. Isso, de certa forma, prejudicou a obtenção de melhores resultados.

Contudo, o processo de ativação em leito fluidizado, permitiu a obtenção de um aumento considerável da área superficial e da capacidade de adsorção. Por exemplo, a casca de coco carbonizada original, na granulometria de 2,2121 mm, apresentou área superficial de 15 m²/g e índice de iodo 203 mg I₂/g_{CARVÃO}, e após ativação alcançou-se área superficial de 1.550 m²/g e índice de iodo de 1.329 mg I₂/g_{CARVÃO}.

4.8 - Comparação dos Processos de Ativação em Leito Fixo e Fluidizado

No presente trabalho, não se ativou carvão através do processo de leito fixo, no entanto, a empresa Brasilac informou que no seu sistema de ativação, que corresponde ao processo tradicional de retorta em leito fixo, o tempo de residência é de 4 a 5 horas. Uma amostra de carvão ativo enviada pela empresa, apresentou área superficial de 1.340 m 2 /g e índice de adsorção de iodo de 1.274 mg I₂/g_{CARVÃO}.

4.9 - Análise Comparativa dos Resultados de Maziero e Moraes (1988)

No trabalho de Maziero e Moraes (1988), observa-se que o tempo de residência para a obtenção de carvão ativo de boa qualidade, foi menor que neste trabalho. Isso se justifica por um melhor controle da temperatura de reação.

A melhor temperatura de reação foi também a de 900 °C.

A PM% foi maior do que a apresentada neste trabalho, pois, em Maziero e Moraes (1988) não se observou problemas na manutenção da temperatura de reação como neste trabalho.

É importante observar que a matéria-prima utilizada foi a mesma, apesar de que o lote utilizado foi outro.

CAPÍTULO V CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - <u>Conclusões</u>

Os resultados com os testes de ativação em leito fluidizado, apresentados na Tabela 4 . 15 (Capítulo IV), demonstram a melhor qualidade do carvão se comparados com os obtidos em leito deslizante pela empresa BRASILAC Indústrias Químicas. Apesar de necessitar de alguns ajustes, o equipamento utilizado para a ativação em nosso trabalho apresentou melhor desempenho em relação ao usado pela empresa em seu processo de leito deslizante.

Nas curvas das Figuras 4.3 e 4.4, pode-se perceber a uniformidade na metodologia empregada para a ativação da casca de coco carbonizada. Isto foi muito importante para a obtenção de um produto bastante homogêneo.

Se o objetivo for produzir carvão ativo de casca de coco carbonizada com índice de adsorção de iodo maior ou igual a 1.000 mgI₂/ $g_{CARVÃO}$ (faixa considerada para avaliar a boa qualidade de adsorção de um carvão ativo), é melhor utilizar a temperatura de 900 °C, que dá maiores áreas superficiais e tempos de residência menores.

O carvão ativo obtido em nosso trabalho, apresentou uma maior concentração de microporos, pois, segundo Roy (1995) quanto maior o índice de adsorção de iodo, maior o volume de microporos menor que 40 angstrons. Dessa maneira, os resultados encontrados com o índice de adsorção de iodo neste trabalho apresentam grande coerência com o que foi descrito por aquele autor ,pois, segundo ele a faixa pode ser de 800 a 1.500 mgI₂/g_{CARVÃO}.

Quanto maior o tempo de residência e temperatura no reator, maior será a perda de massa.

Os resultados dos testes de ativação da casca de coco carbonizada, provaram que esta tecnologia pode ser aplicada pela empresa BRASILAC Indústrias Químicas com o objetivo de melhorar a qualidade e a rentabilidade de seus produtos.

5.2 - Sugestões

Realizar novos testes de ativação utilizando outros tipo de matérias-primas com potencial de serem utilizadas em nosso país, tais como: nó de pinho, casca de nozes, caroço de pêssego, pinus e coco do babaçu, dendê, etc..

Melhorar o isolamento térmico do módulo de ativação, buscando a minimização da perda de calor por convecção natural para o ambiente.

Instalar um variac com faixa de tensão maior no lugar do variac 3, apresentado na Figura 3 . 7 (Capítulo III), a fim de não permitir uma queda brusca na temperatura do reator no início da reação de ativação.

Fazer testes de ativação entre as temperaturas de 800 a 950 °C, para que se possa avaliar o comportamento da área superficial, da perda de massa e do volume de poros.

Projetar um dispositivo mais adequado para a alimentação de amostra ao reator para evitar a perda de amostra.

CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFIA

- BABU, S. P., SHAH, B., and TALWALKAR, A., AIChE Symp. Ser., 1978, 176.
- BÜRGER, Alex, GUTH, Hans, LUDOVICI, Werner, ROHE, Herman, Production of Activated Carbon in a Reactor having a lower Static layer and an Upper Fluidized layer, United States Patent n.: 4.148.752, 1979.
- CASTELLAN, J. L., "Cinética da gaseificação do carvão I", Tese de Mestrado, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1978.
- CHEMICAL PROCESSING, Carbon: A versatile chemical processing component now and for the future, May 1992, 23-24,27-28.
- CHEREMISINOFF, N. P., CHEREMISINOFF, P. N. Hydrodynamics of Gas-Sólids Fluidization, Gulf Publishing Company - Book Division, p. 153, (1984).
- CHURCHILL, S. W., e CHU, H. H. S., Correlating Equations for Laminar and Turbulent Free Convection from a Horizontal Cylinder, Int. J. Heat Mass Trensfer, vol. 18, p. 1.049, 1975a.
- CHURCHILL, S. W., e CHU, H. H. S., Correlating Equations for Laminar and Turbulent Free Convection from a Vertical Plate, Int. J. Heat Mass Trensfer, vol. 18, p. 1.323, 1975b.
- CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. Editora Moderna, 1ª edição, cap. 4 e 5, (1981).
- CLARK, R. M., LYKINS, B. W., "Granular activated carbon: design, operation & cost", Jr. Lewis Publ. Inc., ISBN: 0-87371-11-9, 1989.
- CORDERO, T., MIRASOL, J. Rodriguez, RODRIGUEZ, J. J., Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin, Carbon, 1993, 31(1):87-95.

- COUDERC, J. P. <u>Incipient Fluidization and Particulate Systems</u>. In: Fluidization, Second Edition, London, Academic Press Inc., 1985, p. 30 - 46.
- DAVIDSON, J. F., CLIFT, R., HARRISON, D. Fluidization, Academic Press, Inc., 2^a edição, (1985).
- FOGLER, H. Scott, Elements of Chemical Reaction Engineering, Second Edition, Printice-Hall International, Inc., p. 818, 1992.
- FRIDAY, John R., Preparation of Activated Carbon in Serially Disposed Fluidized Zones, United States Patent n.: 3.565.827, 1971.
- GADSBY, J., HINSHELWOOD, C. N., SYKES, K. W., "The kinetics of the reactions of the steam-carbon system", Proc. Roy. Soc., 187 A, 129, London, 1946.
- GODEL, Albert, Activation of Carbonaceous Substances, United States Patent n.: 1.891.407, 1932.
- HOLMAN, J. P., Transferência de Calor, McGraw-Hill do Brasil, 1983, p. 614.
- HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M.; RAGATZ, R. A., Material and Energy Balances. 2^a edição, New York, John Wiley & Sons, p. 252 255, 2v. Chemical Process Principles, 1965.
- INADA, Satoshi, AMANO, Mituo, ONUMA, Tadashi, Processo para Reativação de Carvão Ativo gasto, exatamente esférico, semelhante a contas, Patente Sobre Carvão Ativo Depositada no Brasil, 1975.
- INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS C.G. LTDA. Manual de Operação do Medidor de Área Superficial C.G. - 2000.
- JENSEN, G. A., "The kinetics of gasification of carbon contained in coal minerals at atmospheric pressure", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 14, (3), 308, 1975.
- KATTA, S., KEAIRNS, D. L., "Study of kinetics of carbon gasification reaction", Ind.
 Eng. Chem. Fundam., 20, (1), 6, 1981.
- KREITH, F. Princípios de Transmissão de Calor, pg. 524.

- KOFFSKEY, W. E., LYKINS, B. W., GAC adsorption and infrared reactivation: a case study, J. Am. Water Works Assoc., 82(1):48-56; Chem. Abstr., 113:46022p, 1990.
- KUMPINSKY, E.; SCHMAL, M.; VARGAS, A. S. Razão Molar Instantânea de Produção CO/CO₂ para o Carvão de Charqueadas - RS. Submetido a Publicação na Revista Brasileira de Tecnologia, 1979.
- KUNII, P., LEVENSPIEL, O. Fluidization Engineering, John Wiley and Sons, Inc., cap. 1,2 e 3, (1969).
- LAMONT, Norman Ernest, "Um Aparelho para uso na Ativação e Reativação de carvão vegetal, carvão e substâncias semelhantes e para uso na Revivificação de Kieselguhr e similares", Patente Sobre Carvão Ativo Depositada no Brasil, n.: 19.606, 1938.
- LOWRY, H. H., Chemistry of Coal Utilization, Vol. 1, Wiley, New York, 1947a.
- LOWRY, H. H., Chemistry of Coal Utilization, Vol. 2, Wiley, New York, 1947b.
- LOWRY, H. H., Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume, Wiley, New York, 1963.
- MAATSCHAPPIJ, Algemeene Norit, Aperfeiçoamentos ao Processo e Dispositivos para a obtenção de Carvão Ativo, Patente Sobre Carvão Ativo Depositada no Brasil, 1924.
- MANTELL, C. L., Carbon and Graphite Handbook, Interscience Publishers, p. 171, 1968.
- MAZIERO, M. E; MORAES, F. F., Ativação da Casca de Cocô Carbonizada em um Reator de Bancada de Leito Fluidizado. DEQ/UEM, 1988.
- METRAILER, William J., Process for Activating Carbonaceous Materials, United States Patent n.: 3.840.476, 1974.
- MOORE, C. Activated Carbon (its Manufacture, Properties and Uses): Sutcliffe Speakman Carbons Limited, 1982.
- MURTY, Hari N., Processo para fazer Carvão Ativado granular duro, e Produto obtido, Patente Sobre Carvão Ativo Depositada no Brasil, 1979.

- NINOMIYA, Nobutaka, KUNII, Daizo, Process for Producing coarse particles of active carbon in a Fluidized Bed with added Inert particles, United States Patent n.: 3.852.216, 1974.
- NORMA NBR 12073, Determinação do Número de Iodo, 1991.
- ODA, Takashi, MINAMIYAMA, Koro, MSASKA, Jiro, Process for Producing Activated Carbon in Ascending Turning Current of Activating Gas, United States Patent n.: 3.541.025, 1970.
- OCAMPO, Alonso, "Estude de la gazéification d'un charbon par thermogravimétrie et dans un réacteur à lit fluidisé", Thése de Dr.-Ing., INP, Toulouse, 1983.
- PERGHER, S. Adsorsão. DEQ/UEM, (1991).
- PERRY, J. H. Manual do Engenheiro Químico. McGraw-Hill, 4ª edição, (1973).
- REPIK, Albert J., MILLER, Charles E., JOHNSON, Homer R., Process for Making Activated Carbon from agglomerative Coal with Water injection Temperature control in a Fluidized oxidation Stage, United States Patent n.: 3.843.559, 1974.
- REPIK, Albert J., MILLER, Charles E., JOHNSON, Homer R., Fluidized Bed process for Making Activated Carbon including Heating by Conduction through the Distributor Plate, United States Patent n.: 3.976.597, 1976.
- REPIK, Albert J., MILLER, Charles E., JOHNSON, Homer R., Process for Activating Carbonaceous Material, United States Patent n.: 4.104.084, 1978.
- ROBINSON, Michael, MOBBS, David Barry, TALATI, Kirit, Production of Carbon from coal granules prepared in a Fluid Energy Mill, United States Patent n.: 4.102.812, 1978.
- RODMAN, Hugh, Method of Producing Activated Carbon, United States Patent n.: 2.648.637, 1953.
- ROY, Glenn M. Activated Carbon, Applications in the Food and Pharmaceutical Industries, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster - Pennsylvania U.S.A., p. 1, 1995.

- SAFFER, M., "Estude de la gazéification d'un charbon par thermogravimétrie et dans un réacteur à lit fluidisé - Approche de la mobilisation du gazéifieur", Thése de Dr.-Ing., INP, Toulouse, 1983.
- SANGA, Yasuhiro, Processo e uma Aparelhagem para Produzir Carvão Ativo de Pneus usados, Patente Sobre Carvão Ativo Depositada no Brasil, 1974.
- SCHMAL, Martin, KUMPINSKY, Ênio, VARGAS, Antônio Santos, "Gaseificação Transiente e Isotérmica de Partícula Esférica de Carbono", Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1979.
- SMIZEK, M. e CEANY, S., Active Carbon (Manufacture, Properties and Applications), Elsevier Publish Company, p. 10, 1970.
- SOFFEL, R. W., Activated Carbon: Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Otmer), Third Edition, volume 4, p. 561, 1970.
- TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES Ltd., Apparatus for Preparation of Activated Carbon, British Patente n.: 1.453.400, 1976.
- TELLES, P. C. S. Tubulações Industriais. 2ª edição, (1970).
- USUBA, Joshiro, Processo e Aparelho para a preparação de Produtos Carbonisados Ativos, Patente Sobre Carvão Ativo Depositada no Brasil, 1973.
- WALTER, Hermine Johanna, Apparatus for Manufacturing Active Carbon, United States Patent n.: 2.966.447, 1960.
- WYLEN, Gordon J.Van, e SONNTAG, Richard E., Fundamentos da Termodinâmica Clássica, segunda edição, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1976.
- ZANIN, G. M. "Sacarificação de Amido em Reator de Leito Fluidizado com Enzima Amiloglicosidase Imobilizada", Tese Dsc., pg. 216, Campinas 1989.
- ZENG, B., TU, Q., LUI, B., "Manufacture of activated carbon from the fermentation waste from the manufacture of citric acid from sweet potato", in: CN 1.047.064 to Yichun Provincial Perfume Factory, 1990; Chem. Abstr., 115:11742n.

CAPÍTULO VII

ANEXOS

Anexo A . 1 - Curvas de Calibração dos Manômetros





Figura A. 1. 1 - Calibração do Manômetro "Record" 1 (0 - 2 kgf/cm²)

Pressão real (kgf/cm²)



Figura A . 1 . 2 - Calibração do Manômetro "Record" 2 (0 - 2 kgf/cm²)



Figura A. 1. 3 - Calibração do Manômetro "Aupeme" 3 (0 - 5 kgf/cm²)



Figura A . 1 . 4 - Calibração do Manômetro "Record" 4 (0 - 10 kgf/cm²)



Anexo A. 2 - Curvas de Calibração dos Rotâmetros







Figura A . 2 . 2 - Curva de Calibração do Rotâmetro de 100 L/min $T = 21^{\circ}C e P = 760 mmHg$ (Maziero e Moraes, 1988)



Vazão real (L/min)

Indicação do rotâmetro (L/min)



Anexo A . 3 - Preparação dos Reagentes para Índice de Adsorção de Iodo.

1 - Ácido Clorídrico (HCl)

1.1 - HCl 5%

Em um becker de 1.000 mL (1 L), colocar 550 mL de água deionizada e adicionar 70 mL de HCl concentrado (fumegante) P.A. .

1.2 - HCl 1:5

Em um becker de 200 mL, colocar 100 mL de água deionizada e adicionar 20 mL de HCl concentrado (fumegante) P.A. .

2 - Tiossulfato de Sódio (Na₂S₂O₃×5H₂O)

 $2.1 - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \ 0,1N$

Em um balão volumétrico de 1.000 mL (1 L), dissolver 24,82g de cristais de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ P.A. em água deionizada. Adicionar 0,1g de carbonato de sódio P.A. e diluir a 1 L (um litro).

PADRONIZAÇÃO:

Dissolver de 1,5 a 2,0g de iodeto de potássio (KI) com 5 mL de solução de HCl -1:5, adicionando 20 mL de solução de dicromato de potássio 0,1N, e diluir a 600 mL com água deionizada e então titular com solução de tiossulfato de sódio 0,1N, até atingir coloração amarelada, então colocar 5 mL de solução de amido e titular até viragem a azulclaro.

 $f_T = \frac{20}{1 + 1 + 1 + 2}$

mL de $Na_2S_2O_3$ gastos na titulação

3 - Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) 0,1N

Secar o dicromato de potássio a 130 °C em estufa por 3 horas. Após isto retirar e deixar esfriar em dessecador. Depois de esfriar pesar 4,9035g de dicromato em um vidro de relógio transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL, ringar várias vezes o vidro de relógio e completar o volume para 1.000 mL com água deionizada. Guardar a solução ao abrigo da luz.

4 - Indicador de Amido (solução)

Misturar 5g de amido solúvel P.A. e 1,25g de ácido salicílico P.A. com alguns mL de água deionizada gelada. Agitar aumentando a quantidade de água deionizada lentamente formando uma pasta, continuando a dissolução com água deionizada gelada até a pasta ser dissolvida. Transferir a mistura para 700 mL de água deionizada fervente e ferver a mesma por 5 minutos, então completar o volume para 1.000 mL e armazenar a solução em recipiente adequado.

5 - Solução de Iodo 0,1 N

Dissolver 14,2g de I₂ P.A. e 21,6g de KI P.A. em água deionizada. Diluir a 1.000 mL (1 L) em balão volumétrico. Para padronização da solução de I₂, pipetar 25 mL para um erlenmeyer de 250 mL e titular com Na ${}_{2}S_{2}O_{3}$ · 5H₂O 0,1N padrão até a viragem (a solução deverá ficar incolor). Use 5 mL de indicador de amido no final da titulação.

$$\mathbf{f}_{\mathbf{I}_2} = \frac{\mathbf{V}_{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{f}_{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{N}_{\mathbf{T}}}{\mathbf{N}_{\mathbf{I}_2} \cdot 25}$$

onde:

- $V_T \leftrightarrow$ volume de tiossulfato gasto na titulação em mL
- $f_T \leftrightarrow$ fator de correlação do tiossulfato
- $N_T \leftrightarrow$ Normalidade da solução de tiossulfato
- $NI_2 \leftrightarrow Normalidade da solução de iodo$

Anexo A . 4 - Tabela de Correção da Brasilac

Tabela para Correção no Cálculo do Índice de Adsorção de Iodo

	FATOR DE				CORREÇÃO (D)					
Normali- dade do Filtrado Residual	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005	0,0006	0,0007	0,0008	0,0009
(C)										
0,0080	1,1625	1,1613	1,1600	1,1575	1,1550	1,1538	1,1513	1,1500	1,1475	1,1463
0,0090	1,1438	1,1425	1,1400	1,1375	1,1363	1,1350	1,1325	1,1300	1,1288	1,1275
0,0100	1,1250	1,1238	1,1225	1,1213	1,1200	1,1175	1,1163	1,1150	1,1138	1,1113
0,0110	1,1100	1,1088	1,1075	1,1063	1,1038	1,1025	1,1000	1,0988	1,0975	1,0963
0,0120	1,0950	1,0938	1,0925	1,0900	1,0888	1,0875	1,0863	1,0850	1,0838	1,0825
0,0130	1,0800	1,0788	1,0775	1,0763	1,0750	1,0738	1,0725	1,0713	1,0700	1,0688
0,0140	1,0675	1,0663	1,0650	1,0625	1,0613	1,0600	1,0588	1,0575	1,0563	1,0550
0,0150	1,0538	1,0525	1,0513	1,0500	1,0488	1,0475	1,0463	1,0450	1,0438	1,0425
0,0160	1,0413	1,0400	1,0388	1,0375	1,0375	1,0363	1,0350	1,0333	1,0325	1,0313
0,0170	1,0300	1,0288	1,0275	1,0263	1,0250	1,0245	1,0238	1,0225	1,0208	1,0200
0,0180	1,0200	1,0188	1,0175	1,0163	1,0150	1,0144	1,0138	1,0125	1,0125	1,0113
0,0190	1,0100	1,0088	1,0075	1,0075	1,0063	1,0050	1,0050	1,0038	1,0025	1,0025
0,0200	1,0013	1,0000	1,0000	0,9988	0,9975	0,9975	0,9963	0,9950	0,9950	0,9938
0,0210	0,9938	0,9925	0,9925	0,9913	0,9900	0,9900	0,9888	0,9875	0,9875	0,9863
0,0220	0,9863	0,9850	0,9850	0,9838	0,9825	0,9825	0,9813	0,9813	0,9800	0,9788
0,0230	0,9788	0,9775	0,9775	0,9763	0,9763	0,9750	0,9750	0,9738	0,9738	0,9725
0,0240	0,9725	0,9708	0,9700	0,9700	0,9688	0,9688	0,9675	0,9675	0,9663	0,9663
0,0250	0,9650	0,9650	0,9638	0,9638	0,9625	0,9625	0,9613	0,9613	0,9606	0,9600
0,0260	0,9600	0,9588	0,9588	0,9575	0,9575	0,9563	0,9563	0,9550	0,9550	0,9538
0,0270	0,9538	0,9525	0,9525	0,9519	0,9513	0,9513	0,9506	0,9500	0,9500	0,9488
0,0280	0,9488	0,9475	0,9475	0,9463	0,9463	0,9463	0,9450	0,9450	0,9438	0,9438
0,0290	0,9425	0,9425	0,9425	0,9413	0,9413	0,9400	0,9400	0,9394	0,9388	0,9388
0,0300	0,9375	0,9375	0,9375	0,9363	0,9363	0,9363	0,9363	0,9350	0,9350	0,9346
0,0310	0,9333	0,9333	0,9325	0,9325	0,9325	0,9319	0,9313	0,9213	0,9300	0,9300
0,0320	0,9300	0,9294	0,9288	0,9288	0,9280	0,9275	0,9275	0,9275	0,9270	0,9270
0,0330	0,9263	0,9263	0,9257	0,9250	0,9250					

Anexo A . 5 - Dados Experimentais da Velocidade Mínima de Fluidização com Ar

Etapa	Etapa P _{OPERACÃO}		Q _{REAL} *	L (altura	u	Do	
-	(mmHg)	(L/min)	(L/min)	do leito)	(cm/s)	(cm de H ₂ O)	
				(m)	× · ·	(••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	
001	0,0	0,0	0,00	8,3	0,0000	0,00	
002	0,0	2,0	2,00	8,3	0,5456	0,00	
003	0,0	4,0	4,10	8,3	1,1184	0,05	
004	0,0	6,0	5,95	8,3	1,6231	0,05	
005	1,0	8,0	8,17	8,3	2,2301	0,10	
006	1,0	18,0	18,27	8,3	4,9871	0,15	
007	2,0	28,0	29,67	8,3	8,1042	0,25	
008	4,0	38,0	39,92	8,3	10,9182	0,35	
009	6,0	48,0	48,17	8,3	13,1919	0,50	
010	9,0	58,0	58,42	8,3	16,0303	0,60	
011	12,0	68,0	69,42	8,3	19,0857	0,75	
012	16,0	78,0	78,90	8,3	21,7482	0,85	
013	21,0	88,0	86,46	8,3	23,9087	1,00	
014	25,0	98,0	96,71	8,3	26,8116	1,15	
015	121,0	198,0	196,71	8,3	57,7737	4,10	
016	138,0	208,0	201,59	8,3	59,7754	4,50	
017	152,0	218,0	206,47	8,3	61,6978	4,90	
018	178,0	228,0	221,10	8,3	67,0048	5,35	
019	187,0	238,0	230,86	8,3	70,2974	5,80	
020	203,0	248,0	243,05	8,3	74,6319	6,15	
021	232,0	258,0	252,81	8,4	78,7890	6,60	
022	258,0	268,0	269,88	8,4	85,2040	6,75	
023	277,0	278,0	277,20	8,5	88,3279	6,50	
024	304,0	288,0	290,95	8,6	93,9084	6,80	
025	343,0	298,0	301,59	10,0	99,1106	7,00	
026	379,0	308,0	313,78	10,5	104,7858	7,00	
027	417,0	318,0	321,10	11,0	109,0043	7,05	
028	437,0	328,0	333,29	11,5	114,0997	7,15	
029	505,0	338,0	343,05	13,0	120,7307	7,30	
030	536,0	348,0	360,12	13,5	128,2817	7,35	
031	585,0	358,0	365,00	14,0	132,4552	7,50	
032	620,0	368,0	377,20	15,0	138,6521	7,50	
033 ^I	712,0	378,0	386,95	16,0	146,9007	7,50	
034 ^v	655,0	368,0	377,20	15,0	140,3993	7,50	
035	609,0	358,0	365,00	14,0	133,6318	7,50	
036	569,0	348,0	360,12	14,0	129,9047	7,50	
037	508,0	338,0	343,05	13,5	120,8738	7,50	
038	457,0	328,0	333,29	11,5	115,0490	7,35	

Pressão Atmosférica :: 721,4 mmHg $T_{AR} = 27,6$ °C

Etapa	P _{OPERAÇÃO} (mmHg)	Q _{LIDA} (L/min)	Q _{REAL} * (L/min)	L (altura do leito)	u (cm/s)	D p (cm de H ₂ O)
				(m)		、 _ /
039	418,0	318,0	321,10	11,0	109,0506	7,20
040	380,0	308,0	313,78	10,5	104,8318	7,15
041	354,0	298,0	301,59	10,0	99,6036	7,05
042	324,0	288,0	290,95	9,5	94,7869	6,80
043	286,0	278,0	277,20	9,0	88,7104	6,75
044	257,0	268,0	269,88	8,3	85,1621	6,30
045	231,0	258,0	252,81	8,3	78,7493	6,00
046	212,0	248,0	243,05	8,3	74,9798	5,60
047	187,0	238,0	230,86	8,3	70,2974	5,15
048	172,0	228,0	221,10	8,3	66,7901	4,85
049	152,0	218,0	206,47	8,2	61,6978	4,40
050	136,0	208,0	201,59	8,2	59,7088	4,05
051	123,0	198,0	196,71	8,2	57,8392	3,75
052	25,0	98,0	96,71	8,2	26,8116	1,15
053	21,0	88,0	86,46	8,2	23,9087	0,95
054	17,0	78,0	78,90	8,2	21,7622	0,80
055	15,0	68,0	69,42	8,2	19,1228	0,70
056	11,0	58,0	58,42	8,2	16,0511	0,60
057	9,0	48,0	48,17	8,0	13,2177	0,45
058	7,0	38,0	39,92	8,0	10,9397	0,35
059	5,0	28,0	29,67	8,0	8,1202	0,25
060	3,0	18,0	18,27	8,0	4,9936	0,15
061	3,0	8,0	8,17	8,0	2,2331	0,10
062	2,0	6,0	5,95	8,0	1,6252	0,05
063	2,0	0,0	4,10	8,0	1,1199	0,05
064	2,0	0,0	2,00	8,0	0,5463	0,00

- OBS: * 1) A correção das medidas de vazão de **ar**, foi realizada conforme procedimento descrito no subitem 3.3.2.0.
 - 2) Para a determinação de u (cm/s), foram utilizadas as seguintes etapas:

 $\begin{array}{ll} \mbox{Correção da } P_{OPERAÇÃO} & P_{OPERAÇÃO} (\mbox{kgf/cm}^2) = P_{OPERAÇÃO} (\mbox{mmHg}) \times 0,0013592 \\ \mbox{mmHg} \Rightarrow \mbox{kgf/cm}^2 & & & & \\ \mbox{Conversão da } Q_{REAL} & & & & & \\ \mbox{L/min} \Rightarrow \mbox{cm}^3/\mbox{s} & & & & \\ \mbox{Correção da Vazão} & & & & & \\ \mbox{Q}_{REAL} \times \mbox{f} (\mbox{fator de correção da vazão}) \end{array}$

$$f = \sqrt{\frac{(1,033 + P_{OPER} (kgf / cm^2))}{1,033}}$$

Anexo A . 6 - <u>Cálculos da Comparação dos Dados Experimentais da Velocidade</u> <u>Mínima de Fluidização com Ar com Equações Teóricas da</u> <u>Literatura</u>

I - Dados Experimentais:

- diâmetro do leito : D = 8,82cm

• área da seção transversal do leito :
$$A = \frac{\pi(D)^2}{4} = \frac{\pi(8,82)^2}{4}$$

 $A = 61,098 \text{ cm}^2$

- $\rho_P = 1,0581 \text{ g/cm}^3$, $d_P = 2,2121 \text{ mm}$, $m_{SOLIDO} = 300,0 \text{ g}$
- Temperatura do experimento: $T_{ar} = 27.6 \ ^{\circ}C$
- Pressão atmosférica: 721,40 mmHg
 - O gráfico de **DP versus u** estão demonstrados na figura IV. 1 (Capítulo IV).

II - Cálculo da porosidade do leito na velocidade mínima de fluidização:

Sendo $u_{mf} = 97,25$ cm/s (do gráfico da tabela do anexo A . 3), temos que para esta velocidade L = 9,78 cm.

Assim temos:

 \Rightarrow Volume do leito - V_L = $\pi r^2 L = \pi (4,41)^2 9,78 = 597,54 \text{ cm}^3$

 $V_L = 597,54 \text{ cm}^3$

 \Rightarrow Volume dos sólidos - V_s = $\frac{m}{\rho_s} = \frac{300,0g}{1,0581g / cm^3} = 283,53g / cm^3$

 $V_{\rm S} = 283,53 \ {\rm cm}^3$

 \Rightarrow Volume de Vazios - V_{VAZIO} = V_{LEITO} - V_{SÓLIDOS}

 $V_{VAZIO} = 597,54 - 283,53 = 314,01 \text{ cm}^3$

$$V_{vazio} = 314,01 \text{ cm}^3$$

P Porosidade na velocidade mínima de fluidização:

$$\mathbf{e}_{\rm mf} = \frac{V_{\rm VAZIO}}{V_{\rm TOTAL}} = \frac{314,01}{597,54} = 0,53$$

$$e_{\rm mf} = 0,53$$

III - Cálculo dos Grupos admensionais:

Temos que:

$$\epsilon_{mf} = 0,53$$
 $\rho_p = 1,0581 \text{ g/cm}^3$

 $\rho_{ar} = 0,001139 \text{ g/cm}^3$ (T_{ar} = 27,6 °C, fonte: Kreith, Frank.,Princípios de Transmissão 0de Calor, pg. 524)

 $\mu_{ar} = 0,0001833 \text{ g/cm s}$ (fonte: Perry fig. 3-44, pg. 3-211)

$$d_p = 2,2121 \text{ mm}$$
 $u_{mf} = 97,25 \text{ cm/s}$

$$\operatorname{Re}_{p} = \frac{d_{p}\rho U}{\mu} \implies \text{fonte: Concha e Almendra, 1979}$$

$$C_{\rm D} \, {\rm Re}^2 = \frac{4}{3} \frac{\rho(\rho_{\rm s} - \rho) {\rm gd}_{\rm p}^3}{\mu^2}$$

$$C_{\rm D} \operatorname{Re}^2 = \frac{4}{3} \frac{0.001139 \cdot (1.0581 - 0.001139) \cdot 981 \cdot (0.22121)^3}{(0.0001833)^2}$$

$$C_{\rm D} \, {\rm Re}^2 = 507.317,4120$$

$$Re = 20,52 \left\{ \left[1 + 0,0921(C_{D} Re^{2})^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}^{2}$$

Re = 1.052,2176

GRUPOS ADMENSIONAIS:

Q Para $d_p = 0,22121$ cm

 $Ga = \frac{d_p^{3} \cdot \rho^2 \cdot g}{\mu^2} = \frac{(0,22121)^3 \cdot (0,001139)^2 \cdot 981}{(0,0001833)^2} \implies Ga = 410,0207$

 $M_V = \frac{\rho_s - \rho}{\rho} = \frac{(1,0581 - 0,001139)}{0,001139} \implies M_V = 927,9728$

 $Ar = Ga \cdot M_V = 410,0207 \cdot 927,9728 = 380.488,0570 \qquad \Rightarrow \quad Ar = 380.488,0570$

IV - Cálculo de u_{mf} através das correlações:

De acordo com a Tabela 1.8, pg. 31, do livro "Fluidization" de Davidson, Cliff e Harrison, 1985, utilizamos as seguintes equações, que se adaptam as condições em questão:

$$\frac{1.75}{\phi \cdot \varepsilon_{\rm mf}^{3}} \cdot \operatorname{Re}_{\rm mf}^{2} + \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{\rm mf})}{\phi^{2} \cdot \varepsilon_{\rm mf}^{3}} \cdot \operatorname{Re}_{\rm mf} = \operatorname{Ar}$$

Q Para $d_p = 0,22121$ cm

$$\frac{1,75}{0,68 \cdot (0,53)^3} \operatorname{Re}_{\mathrm{mf}}^2 + \frac{150 \cdot (1-0,53)}{(0,68)^2 \cdot (0,53)^3} \operatorname{Re}_{\mathrm{mf}} = 380.488,0570$$

 $17,2863 \cdot \text{Re}_{\text{mf}}^2 + 1.024,1031 \cdot \text{Re}_{\text{mf}} - 380.488,0570 = 0$

Então: $Re_{mf} = 121,6670$

 $u_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu}{\rho d_{p}} = \frac{121,6670 \cdot 0,0001833}{0,001139 \cdot 0,22121} = 88,51 \implies u_{mf} = 88,51 \text{ cm/s}$

2 - Goroshko et al (1958)

$$\mathbf{Re_{mf}} = \frac{\mathbf{Ga} \cdot \mathbf{Mv}}{1400 + 5.2 \cdot \sqrt{\mathbf{Ga} \cdot \mathbf{Mv}}}$$

 Θ Para d_p = 0,22121 cm

 $Re_{mf} = \frac{380.488,0570}{1400 + 5,2 \cdot \sqrt{380.488,0570}}$

 $Re_{mf} = 82,5792$

$$u_{\rm mf} = \frac{{\rm Re}_{\rm mf} \cdot \mu}{\rho \cdot d_{\rm p}} = \frac{82,5792 \cdot 0,0001833}{0,001139 \cdot 0,22121} = 60,08 \qquad \Rightarrow \quad \mathbf{u_{mf}} = \mathbf{60,08 \ cm/s}$$

3 - Baeyens e Geldart (1973)

$$\underbrace{\operatorname{Ga} \cdot \operatorname{Mv}}_{\operatorname{Ar}} = 1823 \cdot \operatorname{Re}_{\mathrm{mf}}^{1,07} + 21,27 \cdot \operatorname{Re}_{\mathrm{mf}}^{2}$$

 Θ Para d_p = 0,22121 cm

 $380.488,0570 = 1823 \cdot \text{Re}_{\text{mf}}^{1,07} + 21,27 \cdot \text{Re}_{\text{mf}}^{2}$

Através do método de Newton, obtemos: Re_{mf} = 87,4217

 $\mathbf{u}_{\rm mf} = \frac{{\rm Re}_{\rm mf} \cdot \mu}{\rho \cdot d_{\rm p}} = \frac{87,4217 \cdot 0,0001833}{0,001139 \cdot 0,22121} = 63,60 \implies \mathbf{u}_{\rm mf} = 63,60 \text{ cm/s}$

4 - <u>Babu et al (1978)</u>

$$\mathbf{Re}_{mf} = \left[\left(25,25 \right)^2 + 0,0651 \cdot \text{Ga} \cdot \text{Mv} \right]^{0,5} - 25,25$$

 Θ Para d_p = 0,22121 cm

$$\operatorname{Re}_{\mathrm{mf}} = \left[\left(25,25 \right)^2 + 0,0651 \cdot 380.488,0570 \right]^{0.5} - 25,25 \qquad \Longrightarrow \operatorname{Re}_{\mathrm{mf}} = 134,1468$$

$$\mathbf{u}_{\rm mf} = \frac{{\rm Re}_{\rm mf} \cdot \boldsymbol{\mu}}{\rho \cdot d_{\rm p}} = \frac{134,1468 \cdot 0,0001833}{0,001139 \cdot 0,22121} = 97,59 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{u}_{\rm mf} = 97,59 \text{ cm/s}$$

5 - Richardson e Jeronimo (1979)

$$\mathbf{Re_{mf}} = \left[\left(25,7 \right)^2 + 0,0365 \cdot \mathbf{Ga} \cdot \mathbf{Mv} \right]^{0,5} - 25,7$$

 Θ Para d_p = 0,22121 cm

$$\operatorname{Re}_{\mathrm{mf}} = \left[\left(25,7 \right)^2 + 0,0365 \cdot 380.488,0570 \right]^{0.5} - 25,7$$

 $Re_{mf} = 94,9164$

 $u_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \mu}{\rho \cdot \phi_{s} d_{p}} = \frac{94,9164 \cdot 0,0001833}{0,001139 \cdot 0,22121} = 69,05 \implies u_{mf} = 69,05 \text{ cm/s}$

Além disso, pela tabela 4-2, pg. 153 do livro "Hydrodynamics of Gas-Sólids Fluidization", Cheremisinoff, N. P. e P. N., que também se adaptam as condições em questão:

restrições: u_{mf} (cm/s); d_p (μ m)

 $u_{mf} = 0,000512 \times d_p^{1,77}$

Q Para $d_p = 0,22121 \text{ cm} = 2.212,1 \text{ }\mu\text{m}$

 $u_{mf} = 0,000512 \cdot (2.212,1)^{1,77} = 426,16 \implies u_{mf} = 426,16 \text{ cm/s}$

7 - Davidson e Harrison²⁹ e Geldart et al³³

- [29] Davidson, J. F., and D. Harrison, Fluidized Particles, Cambridge Press, London, (1963).

- [33] Geldart, D., and A. R. Abrahamsen, Powder Technology, 19: 133-136 (1978).

restrição: Todas as unidades no SI

$$u_{mf} = \frac{0,0008 \cdot g \cdot (\rho_s - \rho) \cdot d_p^2}{\mu}$$

$$\begin{split} \text{sendo:} & -\rho_p = 1,0581 \ \text{g/cm}^3 = 1,0581 \times 10^3 \ \text{Kg/m}^3 \\ & -\rho = 1,139 \times 10^{\text{-3}} \ \text{g/cm}^3 = 1,139 \ \text{Kg/m}^3 \\ & -\mu_{ar} = 1,833 \times 10^{\text{-4}} \ \text{p} = 1,833 \times 10^{\text{-5}} \ \text{Pa} \cdot \text{s} \\ & -d_p = 2,2121 \ \text{mm} = 2,2121 \times 10^{\text{-3}} \ \text{m} \\ & -d_p = \varphi_{s} \text{dp} = 0,1504 \ \text{mm} = 1,504 \times 10^{\text{-3}} \ \text{m} \\ & -g = 9,81 \ \text{m/s}^2 \end{split}$$

Q Para $d_p = 0,22121 \text{ cm} = 2.2121 \times 10^{-3} \text{ m}$

$$u_{mf} = \frac{0,0008 \cdot 9,81 \cdot (1,0581 \times 10^{3} - 1,139) \cdot (2,2121 \times 10^{-3})^{2}}{1,833 \times 10^{-5}} = 2,2144$$

 $u_{mf} = 2,2144 \text{ m/s} = 221,44 \text{ cm/s} \implies u_{mf} = 221,44 \text{ cm/s}$

8 - Leva²² [22] Leva, M., Fluidization, McGraw-Hill Book Co., New York (1959).

restrição: Todas as unidades no SI

$$u_{mf} = \frac{0,0093 \cdot d_{p}^{1,82} \cdot (\rho_{s} - \rho)^{0,94}}{\mu^{0,88} \cdot \rho^{0,06}}$$

$$\begin{split} \text{sendo:} & -\rho_p = 1,0581 \text{ g/cm}^3 = 1,0581 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3 \\ & -\rho = 1,139 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 = 1,139 \text{ Kg/m}^3 \\ & -\mu = 1,833 \times 10^{-4} \text{ p} = 1,833 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s} \\ & -d_p = 2,2121 \text{ mm} = 2,2121 \times 10^{-3} \text{ m} \\ & -d_p = \phi_s dp = 0,1504 \text{ mm} = 1,504 \times 10^{-3} \text{ m} \\ & -g = 9,81 \text{ m/s}^2 \end{split}$$

Q Para $d_p = 0,22121 \text{ cm} = 2,2121 \times 10^{-3} \text{ m}$

$$u_{mf} = \frac{0,0093 \cdot \left(2,2121 \times 10^{-3}\right)^{1.82} \cdot \left(1,0581 \times 10^{3} - 1,139\right)^{0.94}}{\left(1,833 \times 10^{-5}\right)^{0.88} \cdot \left(1,139\right)^{0.06}} = 1,3921$$

 $u_{mf} = 1,3921 \text{ m/s} = 139,21 \text{ cm/s}$

 $u_{mf} = 139,21 \text{ cm/s}$

Anexo A . 7 - Determinação da Velocidade Mínima de Fluidização com Vapor

I - Introdução

Sabendo que a equação de BABU é a que melhor explica o fenômeno de fluidização do caso em questão, temos:

Babu et al (1978)

$$Re_{mf} = \left[\left(25,25 \right)^2 + 0,0651 \cdot Ga \cdot Mv \right]^{0.5} - 25,25$$
$$u_{mf} = \frac{Re_{mf} \times m}{r \times f_s d_p}$$

II - Cálculo dos Grupos Admensionais

Temos que:



GRUPOS ADIMENSIONAIS

Q Para $d_p = 0.22121 \text{ cm} \implies \mathbf{T}_{\mathbf{VAPOR}} = \mathbf{800} \ ^{\circ}\mathbf{C}$

$$Ga = \frac{d_p^{3} \cdot \rho^2 \cdot g}{\mu^2} = \frac{(0,22121)^3 \cdot (0,2097 \times 10^{-3})^2 \cdot 981}{(0,0363 \times 10^{-2})^2} \implies Ga = 3,54$$

$$M_{\rm V} = \frac{\rho_{\rm P} - \rho}{\rho} = \frac{\left(1,0581 - 0,2097 \times 10^{-3}\right)}{0,2097 \times 10^{-3}} \qquad \Rightarrow \quad M_{\rm V} = 5.044,78$$

 $Ar = Ga \cdot M_V = 3,54 \cdot 5.044,78 = 17.858,52 \qquad \Rightarrow \quad Ar = 17.858,52$

Q Para $d_p = 0,22121 \text{ cm} \implies \mathbf{T_{VAPOR}} = 900 \ ^{o}\mathbf{C}$

$$Ga = \frac{d_{p}^{3} \cdot \rho^{2} \cdot g}{\mu^{2}} = \frac{(0,22121)^{3} \cdot (0,1863 \times 10^{-3})^{2} \cdot 981}{(0,0393 \times 10^{-2})^{2}} \implies Ga = 2,39$$

$$M_{\rm V} = \frac{\rho_{\rm P} - \rho}{\rho} = \frac{\left(1,0581 - 0,1863 \times 10^{-3}\right)}{0,1863 \times 10^{-3}} \qquad \Rightarrow \quad M_{\rm V} = 5.678,55$$

 $Ar = Ga \cdot M_V = 2,39 \cdot 5.678,55 = 13.571,73 \qquad \Rightarrow \quad Ar = 13.571,73$

 Θ <u>Babu</u> para Vapor a 800 °C e d_p = 0,22121 cm

$$\operatorname{Re}_{\mathrm{mf}} = \left[\left(25,25 \right)^2 + 0,0651 \cdot 17.858,52 \right]^{0.5} - 25,25$$

 $Re_{mf} = 17,1782$

$$\mathbf{u}_{\rm mf} = \frac{{\rm Re}_{\rm mf} \cdot \boldsymbol{\mu}}{\rho \cdot d_{\rm p}} = \frac{17,1782 \cdot 0,0363 \times 10^{-2}}{0,2097 \times 10^{-3} \cdot 0,22121} = 134,43 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{u}_{\rm mf} = \mathbf{134,43} \text{ cm/s}$$

 Θ <u>Babu</u> para Vapor a 900 °C e d_p = 0,22121 cm

$$\operatorname{Re}_{\mathrm{mf}} = \left[\left(25,25 \right)^2 + 0,0651 \cdot 13.571,73 \right]^{0.5} - 25,25$$

 $Re_{mf} = 13,7511$

$$u_{\rm mf} = \frac{{\rm Re}_{\rm mf} \cdot \mu}{\rho \cdot d_{\rm p}} = \frac{13,7511 \cdot 0,0393 \times 10^{-2}}{0,1863 \times 10^{-3} \cdot 0,22121} = 131,13$$

 $u_{mf} = 131,13 \text{ cm/s}$

Anexo A . 8 - Determinação da Vazão Mássica de Vapor para a Ativação

I - Cálculo das Vazões (Volumétrica e Mássica)

VAZÃO EM VOLUME

 $Q = A \times U$ onde: A - é a área da seção transversal U - é a velocidade superficial

Vapor $T_{VAPOR} = 800 \ ^{o}C$ onde $d_{LEITO} = 37,0 \ mm = 3,7 \ cm$

A =
$$\frac{\mathbf{p} \times \mathbf{d}_{\text{LEITO}}^2}{\mathbf{4}}$$
 = $\frac{3,14 \times (37,00)^2}{\mathbf{4}}$ = 1.075,21 mm² = 10,75 cm²

 $u_{mf} = U = 134,43$ cm/s (u_{mf} é a velocidade superficial para condições de mínima fluidização)

 $Q = 10,75 \text{ cm}^2 \cdot 134,43 \text{ cm/s} = 1.445,12 \text{ cm}^3/\text{s} = 5,2024 \text{ m}^3/\text{h}$

 $Q = 5,2024 \text{ m}^3/\text{h}$

2 Vapor $T_{VAPOR} = 900 \, {}^{\circ}C$ onde $d_{LEITO} = 37,0 \, \text{mm} = 3,7 \, \text{cm}$

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{d}_{\text{LEITO}}^2}{\mathbf{4}} = \frac{3,14 \times (37,00)^2}{\mathbf{4}} = 1.075,21 \text{ mm}^2 = 10,75 \text{ cm}^2$$

 $u_{mf} = U = 131,13$ cm/s (u_{mf} é a velocidade superficial para condições de mínima fluidização)

 $Q = 10,75 \text{ cm}^2 \cdot 131,13 \text{ cm/s} = 1.409,65 \text{ cm}^3/\text{s} = 5,0747 \text{ m}^3/\text{h}$

 $Q = 5,0747 \text{ m}^3/\text{h}$
P VAZÃO MÁSSICA

$$\begin{split} \mathbf{M} &= \mathbf{\rho} \cdot \mathbf{Q} \qquad \text{onde: } \mathbf{\rho} - \acute{\mathbf{e}} \text{ a densidade do fluido} \\ \mathbf{Q} - \acute{\mathbf{e}} \text{ a vazão em volume} \end{split}$$
 $\begin{aligned} \text{Vapor } \mathbf{T_{VAPOR}} &= \mathbf{800} \ ^{\mathbf{o}}\mathbf{C} \quad \text{onde } \mathbf{\rho}_{\text{VAPOR}} = 0,2097 \ \text{Kg/m}^3 \\ \mathbf{M} &= 0,2097 \ \text{kg/m}^3 \cdot 5,2024 \ \text{m}^3/\text{h} = 1,0909 \ \text{kg/h} \approx \mathbf{1,1 \ kg/h} \end{split}$

Trabalhando com uma vazão três vezes maior do que a vazão nas condições de mínima fluidização, temos:

$$M_1 = M \times 3 = 1, 1 \cdot 3 = 3,3 \text{ kg/h}$$

 $M_1 = 3,3 \text{ kg/h}$

♦ Vapor $\mathbf{T}_{VAPOR} = 900$ °C onde $\rho_{VAPOR} = 0,1863$ Kg/m³ M = 0,1863 kg/m³ · 5,0747 m³/h = 0,9454 kg/h ≈ 0,95 kg/h

Trabalhando com uma vazão três vezes maior do que a vazão nas condições de mínima fluidização, temos:

 $M_2 = M \times 3 = 0.95 \cdot 3 = 2.9 \text{ kg/h}$ $M_2 = 2.9 \text{ kg/h}$

Anexo A . 9 - Cálculos do Balanço de Massa

I - Balanço de Massa

1.1 - Cálculos:

 $\mathbf{\hat{0}}$ Para T = 800 °C e $\mathbf{m}_{carvão pirolisado}$ = 80 g com vazão de vapor de 3,3 kg/h

1) - $t_{R} = 15 \text{ minutos}$

 $M_{\text{CARBONO QUE REAGIU}} = M_{\text{CARVÃO PIROLISADO}} - M_{\text{CARVÃO ATIVO}} = 15,9g$

 $M_{VAPOR SATURADO} = \frac{3.300 \cdot 15}{60} = 825g$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ $12 \quad 36 \quad 44 \quad 4$ $m = 15,9g \quad x \quad y \quad z$ $x = 47,7g \quad y = 58,3g \quad z = 5,3g$

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 825g = 64,1g + 63,6g + 777,3g

2) - $t_{\rm R} = 30$ minutos

 $M_{\text{CARBONO QUE REAGIU}} = M_{\text{CARVÃO PIROLISADO}} - M_{\text{CARVÃO ATIVO}} = 17,4g$

 $\mathbf{M}_{VAPOR SATURADO} = \frac{3.300 \cdot 30}{60} = 1.650 \text{g}$

С	$+ 2H_2O$	\rightarrow	CO_2	+	$2H_2$
12	36		44		4
m = 17,4g	Х		У		Z
	x = 52,2g		y = 63,8g		z = 5,8g

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 1.650g = 62,6g + 69,6g + 1.597,8g

3) - $t_{R} = 45 \text{ minutos}$

 $M_{\text{CARBONO QUE REAGIU}} = M_{\text{CARVÃO PIROLISADO}} - M_{\text{CARVÃO ATIVO}} = 21,6g$

 $M_{VAPOR SATURADO} = \frac{3.300 \cdot 45}{60} = 2.475g$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ $12 \quad 36 \quad 44 \quad 4$ $m = 21,6g \quad x \quad y \quad z$ $x = 64,8g \quad y = 79,2g \quad z = 7,2g$

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 2.475g = 58,4g + 86,4g + 2.410,2g

4) - $t_{R} = 60 \text{ minutos}$

 $M_{\text{CARBONO QUE REAGIU}} = M_{\text{CARVÃO PIROLISADO}} - M_{\text{CARVÃO ATIVO}} = 29,0g$

 $\mathbf{M}_{VAPOR SATURADO} = \frac{3.300 \cdot 60}{60} = 3.300 \text{g}$

С	$+ 2H_2O$	\rightarrow	CO_2	+	$2H_2$
12	36		44		4
m = 29,0g	Х		у		Z
	x = 87.0g		y = 106,3g	Z	= 9,7g

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 3.300 g = 51,0g + 116,0g + 3.213,0g

5) - $t_{R} = 75 \text{ minutos}$

 $M_{\text{CARBONO QUE REAGIU}} = M_{\text{CARVÃO PIROLISADO}} - M_{\text{CARVÃO ATIVO}} = 29,9g$

 $M_{VAPOR SATURADO} = \frac{3.300 \cdot 75}{60} = 4.125g$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ $12 \quad 36 \quad 44 \quad 4$ $m = 29.9g \quad x \quad y \quad z$ $x = 89.7g \quad y = 109.6g \quad z = 10.0g$

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 4.125g = 50,1g + 119,6g + 4.035,3g

6) - $t_{R} = 90 \text{ minutos}$

 $M_{CARBONO QUE REAGIU} = M_{CARVÃO PIROLISADO} - M_{CARVÃO ATIVO} = 37,3g$

 $M_{VAPOR SATURADO} = \frac{3.300 \cdot 90}{60} = 4.950g$

\hat{\mathbf{0}} Para T = 900 °C e $\mathbf{m}_{carvão pirolisado}$ = 80 g com vazão de vapor de 2,9 kg/h

1) - $t_{R} = 15$ minutos

 $M_{\text{CARBONO QUE REAGIU}} = M_{\text{CARVÃO PIROLISADO}} - M_{\text{CARVÃO ATIVO}} = 24,4g$

 $\mathbf{M}_{\mathbf{VAPOR SATURADO}} = \frac{2.900 \cdot 15}{60} = 725 \mathrm{g}$

С	$+ 2H_2O$	\rightarrow	CO_2	+	$2H_2$
12	36		44		4
m = 24,4g	Х		У		Z
	x = 73,2g		y = 89,5g		z = 8,1g

 $\mathbf{M}_{carvão \text{ pirolisado}} + \mathbf{M}_{vapor \text{ saturado}} = \mathbf{M}_{carvão \text{ ativo}} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor \text{ em excesso}}$ 80 g + 725g = 55,6g + 97,6g + 651,8g

2) - $t_{\rm R} = 25 \text{ minutos}$

 $M_{\text{CARBONO QUE REAGIU}} = M_{\text{CARVÃO PIROLISADO}} - M_{\text{CARVÃO ATIVO}} = 31,4g$

 $\mathbf{M}_{\mathbf{VAPOR SATURADO}} = \frac{2.900 \cdot 25}{60} = 1.208,3g$

С	+	$2H_2O$	\rightarrow	CO_2	$+ 2H_2$
12		36		44	4
m = 31,4g		Х		У	Z
		x = 94,2g		y = 115,1g	z = 10,5g

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 1.208,3g = 48,6g + 125,6g + 1.114,1g

3) - $t_{R} = 30 \text{ minutos}$

 $M_{CARBONO QUE REAGIU} = M_{CARVÃO PIROLISADO} - M_{CARVÃO ATIVO} = 38,9g$

 $M_{VAPOR SATURADO} = \frac{2.900 \cdot 30}{60} = 1.450g$

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 1.450g = 41,1g + 55,6g + 1.333,3g

4) - $t_{R} = 35 \text{ minutos}$

 $M_{CARBONO QUE REAGIU} = M_{CARVÃO PIROLISADO} - M_{CARVÃO ATIVO} = 41,8g$

 $\mathbf{M}_{\mathbf{VAPOR \, SATURADO}} = \frac{2.900 \cdot 35}{60} = 1.691,7g$

С	$+ 2H_2O$	\rightarrow	CO_2	$+ 2H_2$
12	36		44	4
m = 41,8g	X		У	Z
	x = 125,4g		y = 153,3g	z = 13,9g

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 1.691,7g = 38,2g + 167,2g + 1.566,3g

5) - $t_{\rm R} = 40 \text{ minutos}$

 $M_{CARBONO QUE REAGIU} = M_{CARVÃO PIROLISADO} - M_{CARVÃO ATIVO} = 45,7g$

 $M_{VAPOR SATURADO} = \frac{2.900 \cdot 40}{60} = 1.933,3g$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ $12 \quad 36 \quad 44 \quad 4$ $m = 45,7g \quad x \quad y \quad z$ $x = 137,1g \quad y = 167,6g \quad z = 15,2g$

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 1.933,3g = 34,3g + 182,8g + 1.796,2g

6) - $t_{R} = 45 \text{ minutos}$

 $M_{CARBONO QUE REAGIU} = M_{CARVÃO PIROLISADO} - M_{CARVÃO ATIVO} = 51,9g$

 $M_{VAPOR SATURADO} = \frac{2.900 \cdot 45}{60} = 2.175g$

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 2.175g = 28,1g + 207,6g + 2.019,3g

7) - $t_{R} = 60 \text{ minutos}$

 $M_{\text{CARBONO QUE REAGIU}} = M_{\text{CARVÃO PIROLISADO}} - M_{\text{CARVÃO ATIVO}} = 58,1g$

 $M_{VAPOR SATURADO} = \frac{2.900 \cdot 60}{60} = 2.900g$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ $12 \quad 36 \quad 44 \quad 4$ $m = 58,1g \quad x \quad y \quad z$ $x = 174,3g \quad y = 213,0g \quad z = 19,4g$

 $\mathbf{M}_{carvão pirolisado} + \mathbf{M}_{vapor saturado} = \mathbf{M}_{carvão ativo} + \mathbf{M}_{gases} + \mathbf{M}_{vapor em excesso}$ 80 g + 2.900g = 21,9g + 232,4g + 2.725,7g

Anexo A . 10 - Cálculos do Balanço de Energia

I - BALANÇO DE ENERGIA

Cada termo da equação da equação de balanço foi determinado separadamente como segue.

1.1 - Determinação dos termos da Equação de Balanço

1.1.1 - $\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ = calor fornecido ao sistema pela entrada de corrente elétrica.

Sabe-se que $\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ = Pd (Potencia dissipada) em Kcal, segundo o que foi demonstrado no Capítulo III.

1.1.2 - $\mathbf{m}_{CR}\mathbf{D}H$ = variação da entalpia em relação a reação química que ocorre

Demonstrado no Capítulo III.

1.1.3 - $\mathbf{q}_{\mathbf{P}}$ = calor perdido para o ambiente por convecção natural

Demonstrado no Capítulo III.

1.1.4 - (Hv_{sup} - Hv_{sat}) Variação da entalpia necessária para superaquecer o vapor

 $\mathbf{H}\mathbf{v_{sup}} = m_{VSAT} \quad \mathbf{C}_{PH,O} \quad (T_{SAT} - T_0) + m_{VSAT} \quad \mathbf{h}_{LV}$

 $\mathbf{H}\mathbf{v_{sat}} = m_{VSAT} \quad \mathbf{C}_{PH_2O} \quad (T_{SAT} - T_0) + m_{VSAT} \quad \mathbf{h}_{LV} + m_{VSAT} \quad \mathbf{C}_{PH_2O} \quad (T_R - T_{SAT})$

$$\mathbf{H}\mathbf{v}_{sup} - \mathbf{H}\mathbf{v}_{sat} = \mathbf{m}_{VSAT} \ \mathbf{C}_{pvapor} \ (T_{R} - T_{SAT})$$

onde:

- T₀ é a temperatura de referência, no caso o ar
- T_{SAT} é a temperatura do vapor saturado que entra no módulo de ativação
- T_R é a temperatura no reator
- Cp é o calor específico
- m_{SAT} é a massa de vapor saturado

Desta maneira, determinou-se a variação de entalpia para as temperaturas de 800 e 900 °C nos seus respectivos tempos de residência.

Para $T_R = 800$ °C e $P_{RELATIVA} = 1,29$ kgf/cm² (A partir da curva de calibração do manômetro)

 $P_{ABSOLUTA} = P_{RELATIVA} + P_{ATM}$ $P_{ABSOLUTA} = 2,29 \text{ kgf/cm}^2$

Determinou-se a temperatura do vapor saturado através da tabela A.1.2(a), pg. 481 do Van Wiley e Sontag (1976).

$$T_{m} = \frac{800 + 123,95}{2} = 461,98 \ ^{\circ}C \implies 461,98 \ ^{\circ}C + 273 = 734,98 \ K \implies T_{m} = 734,98 \ K$$
$$C_{pvapor} = 2,109 \ \text{kJ/kg} \ ^{\circ}C \quad \text{(Da tabela A-6, pg. 616 do Holman)}$$
$$C_{pvapor} = 2,109 \ \text{kJ/kg} \ ^{\circ}C \quad 0,2390 = 0,504 \ \text{kcal/kg} \ ^{\circ}C$$
$$C_{pvapor} = 0,504 \ \text{kcal/kg} \ ^{\circ}C$$

As massas de vapor saturado foram retiradas do anexo A .9 (Cálculos do balanço de massa).

1) $\underline{t_R} = 15 \text{ min}$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 0.825 \text{ kg} \quad 0.504 \text{ kcal/kg} \,^{\circ}\text{C} \quad (800 - 123.95)$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 281.10 \text{ kcal}$ 2) $\underline{t_R} = 30 \text{ min}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1,65 \text{ kg} \quad 0,504 \text{ kcal/kg} ^{\circ}C \quad (800 - 123,95)$

 Hv_{sup} - $Hv_{sat} = 562,20$ kcal

3) $\underline{t_R} = 45 \text{ min}$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 2,475 \text{ kg} 0,504 \text{ kcal/kg }^{\circ}\text{C} (800 - 123,95)$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 843,30 \text{ kcal}$ 4) $\underline{t_R} = 60 \text{ min}$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 3,3 \text{ kg} 0,504 \text{ kcal/kg }^{\circ}\text{C} (800 - 123,95)$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1.124,41 \text{ kcal}$ 5) $\underline{t_R} = 75 \text{ min}$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 4,125 \text{ kg} 0,504 \text{ kcal/kg }^{\circ}\text{C} (800 - 123,95)$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1.405,51 \text{ kcal}$ 6) $\underline{t_R} = 90 \text{ min}$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 4,95 \text{ kg} 0,504 \text{ kcal/kg }^{\circ}\text{C} (800 - 123,95)$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1.686,61 \text{ kcal}$

Para $T_R = 900$ °C e $P_{RELATIVA} = 1,15 \text{ kgf/cm}^2$ (A partir da curva de calibração do manômetro)

$$P_{ABSOLUTA} = P_{RELATIVA} + P_{ATM}$$

 $P_{ABSOLUTA} = 2,15 \text{ kgf/cm}^2$

Determinou-se a temperatura do vapor saturado através da Tabela A.1.2(a), pg. 481 do Van Wiley e Sontag (1976).

$$T = 121,90 \ ^{\circ}C$$

$$T_{\rm m} = \frac{900 + 121,90}{2} = 510,95 \ ^{\circ}{\rm C} \implies 510,95 \ ^{\circ}{\rm C} + 273 = 783,95 \ {\rm K} \implies T_{\rm m} = 783,95 \ {\rm K}$$

 $C_{pvapor} = 2,141 \text{ kJ/kg}^{\circ}C$ (Da tabela A-6, pg. 616 do Holman)

$$C_{pvapor} = 2,141 \text{ kJ/kg} ^{\circ}\text{C} \quad 0,2390 = 0,512 \text{ kcal/kg} ^{\circ}\text{C}$$

 $C_{pvapor} = 0,512 \text{ kcal/kg} ^{\circ}\text{C}$

As massas de vapor saturado foram retiradas do Anexo A . 9 (Cálculos do balanço de massa).

1) $\underline{t_R} = 15 \text{ min}$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 0,725 \text{ kg} 0,512 \text{ kcal/kg} ^{\circ}\text{C}$ (900 - 121,90) $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 288,83 \text{ kcal}$

2) $t_{\rm R} = 25 \text{ min}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1,208 \text{ kg} \quad 0,512 \text{ kcal/kg} \ ^{\circ}C \quad (900 - 121,90)$

 Hv_{sup} - Hv_{sat} = 481,25 kcal

3) $\underline{t_R} = 30 \text{ min}$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1,45 \text{ kg} \quad 0,512 \text{ kcal/kg} \,^{\circ}\text{C} \quad (900 - 121,90)$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 577,66 \text{ kcal}$

4) $t_{R} = 35 \text{ min}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1,692 \text{ kg} \quad 0,512 \text{ kcal/kg} \ ^{\circ}C \quad (900 - 121,90)$

```
Hv_{sup} - Hv_{sat} = 674,07 kcal
```

5) $t_{R} = 40 \text{ min}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1,933 \text{ kg} \quad 0,512 \text{ kcal/kg} ^{\circ}C \quad (900 - 121,90)$

 Hv_{sup} - $Hv_{sat} = 770,08$ kcal

6) $\underline{t_R} = 45 \text{ min}$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 2,175 \text{ kg} \quad 0,512 \text{ kcal/kg} ^{\circ}\text{C} \quad (900 - 121,90)$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 866,49 \text{ kcal}$ 7) $\underline{t_R} = 60 \text{ min}$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 2,9 \text{ kg} \quad 0,512 \text{ kcal/kg} ^{\circ}\text{C} \quad (900 - 121,90)$ $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1.155,32 \text{ kcal}$

1.2 - Cálculos

Os cálculos determinaram $\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ em função da equação abaixo, afim de obter-se um valor teórico de $\mathbf{q}_{\mathbf{F}}$ e posterior comparação com o valor medido experimentalmente. Os mesmos foram feitos à partir das temperaturas de 800 e 900 °C, com seus respectivos tempos de residência. As massa de carbono que reagiram foram retiradas Anexo A . 9 (Cálculos do balanço de massa).

$$\mathbf{q}_{\mathrm{F}} = \mathbf{q}_{\mathrm{P}} + \mathbf{m}_{\mathrm{CR}} \mathbf{D}^{\wedge}_{\mathrm{H}} + \mathbf{H} \mathbf{v}_{\mathrm{sup}} - \mathbf{H} \mathbf{v}_{\mathrm{sat}}$$

Para T = 800 °C

1) $\underline{t_R} = 15 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 281,10$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F} \text{ (experimental)}} = \frac{2.165,48 \cdot 15}{60} = 541,37 \text{ kcal} \Rightarrow \mathbf{q}_{\mathbf{F} \text{ (experimental)}} = \mathbf{541,37 \text{ kcal}}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{630,37 \cdot 15}{60} = 157,59 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,3 \text{ kcal/g}$ 15,9g = 36,6 kcal

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 157,59 + 36,6 + 281,10 = 475,29$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 475,29$ kcal

2) $\underline{t_R} = 30 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 562,20$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F} (\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.165,48 \cdot 30}{60} = 1.082,74 \text{ kcal} \Rightarrow \mathbf{q}_{\mathbf{F} (\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{1.082,74 \text{ kcal}}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{630,37 \cdot 30}{60} = 315,19 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,3 \text{ kcal/g} \quad 17,4g = 40,02 \text{ kcal}$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 315,19 + 40,02 + 562,20 = 917,41$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 917,41$ kcal

3) $\underline{t_R} = 45 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 843,30$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.165, 48 \cdot 45}{60} = 1.624, 11 \text{ kcal} \Rightarrow \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{1.624}, \mathbf{11} \text{ kcal}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{630,37 \cdot 45}{60} = 472,78 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,3 \text{ kcal/g} \quad 21,6g = 49,68 \text{ kcal}$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 472,78 + 49,68 + 843,30 = 1.365,76$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 1.365,76$ kcal

4) $\underline{t_R} = 60 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1.124,41$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.165,48 \cdot 60}{60} = 2.165,48 \text{ kcal} \Rightarrow \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{2.165,48 \text{ kcal}}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{630,37 \cdot 60}{60} = 630,37 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,3 \text{ kcal/g} \quad 29,0g = 66,70 \text{ kcal}$

 $q_{F(TEÓRICO)} = 1.821,48$ kcal

5) $\underline{t_R} = 75 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1.405,51$ kcal

 $\mathbf{q}_{F\,(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.165,48 \cdot 75}{60} = 2.706,85 \, \text{kcal} \Rightarrow \mathbf{q}_{F\,(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{2.706,85 \, \text{kcal}}$

 $\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{630,37 \cdot 75}{60} = 787,96 \text{ kcal}$ $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,3 \text{ kcal/g}$ 29,9g = 68,77 kcal

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 787,96 + 68,77 + 1.405,51 = 2.262,24$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 2.262,24$ kcal

6) $t_R = 90 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1.686,61$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.165,48 \cdot 90}{60} = 3.248,22 \text{ kcal} \implies \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{3.248,22 \text{ kcal}}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{630,37 \cdot 90}{60} = 945,56 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,3 \text{ kcal/g} \quad 37,3g = 85,79 \text{ kcal}$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 945,56 + 85,79 + 1.686,61 = 2.717,96$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 2.717,96$ kcal

Para T = 900 °C
1)
$$\underline{t_R} = 15 \text{ minutos}$$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 288,83 \text{ kcal}$
 $q_{F(EXPERIMENTAL)} = \frac{2.341,09 \cdot 15}{60} = 585,27 \text{ kcal} \implies q_{F(EXPERIMENTAL)} = 585,27 \text{ kcal}$
 $q_P = \frac{903,04 \cdot 15}{60} = 225,76 \text{ kcal}$ $DH = m_{CR}DH = 2,36 \text{ kcal/g}$ 24,4g = 57,58 kcal
Então: $q_{F(TEÓRICO)} = 225,76 + 57,58 + 288,83 = 572,17 \text{ kcal}$
 $q_{F(TEÓRICO)} = 572,17 \text{ kcal}$

2) $\underline{\mathbf{t}_{\mathbf{R}}} = 25 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 481,25$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.341,09 \cdot 25}{60} = 975,45 \text{ kcal} \implies \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = 975,45 \text{ kcal}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{903,04 \cdot 25}{60} = 376,27 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,36 \text{ kcal/g} \quad 31,4g = 74,10 \text{ kcal}$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 376,27 + 74,10 + 481,25 = 931,62$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 931,62$ kcal

3) $\underline{t_R} = 30 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 577,66$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.341,09 \cdot 30}{60} = 1.170,54 \text{ kcal} \implies \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{1.170,54 \text{ kcal}}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{903,04 \cdot 30}{60} = 451,52 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,36 \text{ kcal/g}$ $38,9g = 91,80 \text{ kcal}$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 451,52 + 91,80 + 577,66 = 1.120,98$ kcal

4) $\underline{t_R} = 35 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 674,07$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.341,09 \cdot 35}{60} = 1.365,64 \text{ kcal} \implies \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{1.365,64 \text{ kcal}}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{903,04 \cdot 35}{60} = 526,77 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}_{\mathbf{H}} = \mathbf{m}_{\mathbf{C}\mathbf{R}} \mathbf{D}_{\mathbf{H}}^{\mathbf{A}} = 2,36 \text{ kcal/g} \quad 41,8g = 98,65 \text{ kcal}$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 526,77 + 98,65 + 674,07 = 1.299,49$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 1.299,49$ kcal

5) $\underline{t_R} = 40 \text{ minutos}$

 $\mathbf{H}\mathbf{v}_{sup}$ - $\mathbf{H}\mathbf{v}_{sat}$ = 770,08 kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.341,09 \cdot 40}{60} = 1.560,73 \text{ kcal} \implies \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{1.560,73 \text{ kcal}}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{903,04 \cdot 40}{60} = 602,03 \text{ kcal}$$
 DH = $\mathbf{m}_{\mathbf{CR}} \mathbf{D} \mathbf{H} = 2,36 \text{ kcal/g}$ 45,67g = 107,78 kcal

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 602,03 + 107,78 + 770,08 = 1.479,89$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 1.479,89$ kcal

6) $\underline{t_R} = 45 \text{ minutos}$

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 866,49$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.341,09 \cdot 45}{60} = 1.755,82 \text{ kcal} \implies \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \mathbf{1.755,82 \text{ kcal}}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{903,04 \cdot 45}{60} = 677,28 \text{ kcal} \qquad \mathbf{DH} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}} \mathbf{DH} = 2,36 \text{ kcal/g} \quad 51,9g = 122,48 \text{ kcal}$$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\mathrm{TEORICO})} = 677,28 + 122,48 + 866,49 = 1.666,25 \text{ kcal}$

 $q_{F(TE\acute{O}RICO)} = 1.666,25$ kcal

7) <u>t_R = 60 minutos</u>

 $Hv_{sup} - Hv_{sat} = 1.155,32$ kcal

 $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = \frac{2.341,09 \cdot 60}{60} = 2.341,09 \text{ kcal} \implies \mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{EXPERIMENTAL})} = 2.341,09 \text{ kcal}$

$$\mathbf{q}_{\mathbf{P}} = \frac{903,04 \cdot 60}{60} = 903,04 \text{ kcal}$$
 $\mathbf{D}\mathbf{H} = \mathbf{m}_{\mathbf{CR}}\mathbf{D}\mathbf{H} = 2,36 \text{ kcal/g} \quad 58,1g = 137,12 \text{ kcal}$

Então: $\mathbf{q}_{\mathbf{F}(\text{TEÓRICO})} = 903,04 + 137,12 + 1.155,32 = 2.195,48$ kcal

 $q_{F(TEÓRICO)} = 2.195,48$ kcal

$\rho_{\rm H} = 0.9980233 \text{ g/cm}^3$	Erlenmever	Erlenmever	Erlenmeyer
$(T = 21 \ ^{\circ}C)$	1	2	3
Me (g)	86,6106	86,9414	81,2944
Me + Mc (g)	91,3784	90,4479	86,0253
$Me + Mc + M_{H_2O}$ (g)	93,8554	92,0161	89,1129
$M_{\rm H_2O}$ (g)	2,4770	1,5682	3,0876
Mc (g)	4,7678	3,5065	4,7309
Vp (cm ³)	2,4819	1,5713	3,0937
Vc (cm ³)	3,4990	2,5734	3,4720
$\mathbf{V}_{\mathrm{T}} = \mathbf{V}\mathbf{c} + \mathbf{V}\mathbf{p} \ (\mathbf{cm}^{3})$	5,9809	4,1447	6,5657
e _P (fração de vazios)	0,4150	0,3791	0,4712
$\bar{\varepsilon}_{\rm P}$ (de 1 a 3)		0,4218	

Anexo A . 11 - Determinação da Porosidade Interna da Partícula

Tabela A.11.1 - Cálculo da Porosidade (2ª DETERMINAÇÃO)

OBS: 1 - Casca de coco carbonizada seca em estufa por 12 horas a 100°C

Tabela A.11.2 - Cálcu	lo da Porosidade (3ª D	ETERMINAÇÃO)
-----------------------	------------------------	--------------

$\rho_{\rm H_2O} = 0,9978019 \text{ g/cm}^3$	Erlenmeyer	Erlenmeyer	Erlenmeyer
(T = 22 °C)	1	2	3
Me (g)	86,6107	86,9421	81,2942
Me + Mc (g)	90,4665	90,9888	85,3617
$Me + Mc + M_{H_2O}$ (g)	91,2003	91,8657	86,3922
$M_{\rm H_2O}$ (g)	0,7338	0,8769	1,0305
Mc (g)	3,8558	4,0467	4,0675
Vp (cm ³)	0,7354	0,8788	1,0328
Vc (cm ³)	2,8297	2,9698	2,9851
$\mathbf{V}_{\mathrm{T}} = \mathbf{V}\mathbf{c} + \mathbf{V}\mathbf{p} \ (\mathbf{cm}^{3})$	3,5651	3,8486	4,0179
e _P (fração de vazios)	0,2063	0,2283	0,2570
$\bar{\varepsilon}_{\rm P}$ (de 1 a 3)		0,2305	

OBS: 1 - Casca de coco carbonizada seca em estufa por 12 horas a 110°C

$\rho_{\rm H_2O} = 0.9975702 \text{ g/cm}^3$	Erlenmeyer	Erlenmeyer	Erlenmeyer
$(T = 23 \ ^{\circ}C)$	1	2	3
Me (g)	86,6111	86,9414	81,2936
Me + Mc (g)	90,2486	90,8288	83,9961
$Me + Mc + M_{H_2O}$ (g)	91,6486	91,7707	85,1809
$M_{\rm H_2O}$ (g)	1,4000	0,9419	1,1848
Mc (g)	3,6375	3,8874	2,7025
Vp (cm ³)	1,4034	0,9442	1,1877
Vc (cm ³)	2,6695	2,8529	1,9833
$\mathbf{V}_{\mathrm{T}} = \mathbf{V}\mathbf{c} + \mathbf{V}\mathbf{p} \ (\mathbf{cm}^{3})$	4,0729	3,7971	3,1710
e _P (fração de vazios)	0,3446	0,2487	0,3745
$\bar{\varepsilon}_{\rm P}$ (de 1 a 3)		0,3226	

Tabela A.11.3 - Cálculo da Porosidade (4 DETERMINAÇÃO)

OBS: 1 - Casca de coco carbonizada seca em estufa por 4 horas a $110^\circ \rm C$

$\rho_{\rm H_2O} = 0.9965451 \text{ g/cm}^3$	Erlenmeyer	Erlenmeyer	Erlenmeyer
(T = 27 °C)	1	2	3
Me (g)	86,6145	86,9459	81,2979
Me + Mc (g)	90,8312	91,4255	87,0645
$Me + Mc + M_{H_2O}$ (g)	91,6520	93,0255	88,1528
$M_{\rm H_2O}$ (g)	0,8208	1,6000	1,0883
Mc (g)	4,2167	4,4796	5,7666
Vp (cm ³)	0,8236	1,6055	1,0921
$Vc (cm^3)$	3,0946	3,2875	4,2321
$\mathbf{V}_{\mathrm{T}} = \mathbf{V}\mathbf{c} + \mathbf{V}\mathbf{p} \ (\mathbf{cm}^{3})$	3,9182	4,8930	5,3242
ep (fração de vazios)	0,2102	0,3281	0,2051
$\bar{\epsilon}_{\rm P}$ (de 1 a 3)		0,2478	

Tabela A.11.4 - Cálculo da Porosidade (5ª DETERMINAÇÃO)

OBS: 1 - Casca de coco carbonizada seca em estufa por 12 horas a 110°C

$\rho_{\rm H_2O} = 0,9965451 \text{ g/cm}^3$	Erlenmeyer	Erlenmeyer	Erlenmeyer
$(T = 27 \ ^{\circ}C)$	1	2	3
Me (g)	86,6120	86,9446	81,2974
Me + Mc (g)	89,9485	90,0031	85,0213
$Me + Mc + M_{H_2O}$ (g)	90,5222	90,5681	85,8768
$M_{\rm H_2O}$ (g)	0,5737	0,5650	0,8555
Mc (g)	3,3365	3,0585	3,7239
Vp (cm ³)	0,5757	0,5670	0,8585
Vc (cm ³)	2,4486	2,2446	2,7329
$\mathbf{V}_{\mathrm{T}} = \mathbf{V}\mathbf{c} + \mathbf{V}\mathbf{p} \ (\mathbf{cm}^{3})$	3,0243	2,8116	3,5914
ep (fração de vazios)	0,1904	0,2017	0,2390
$\bar{\varepsilon}_{\rm P}$ (de 1 a 3)		0,2104	

Tabela A.11.5 - Cálculo da Porosidade (6ª DETERMINAÇÃO)

OBS: 1 - Casca de coco carbonizada seca em estufa por 6 horas a $104^{\circ}C$

			-	~
T I I A 11 /	<u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u>	n יו ו		α
		Porocidodo		
\mathbf{I} and \mathbf{A} . \mathbf{I} \mathbf{I}	Calculu ua	I UI USIUAUC	1 / IZIVI IVINIVIIIN/A	
			(· · · · · /

$\rho_{\rm H_2O} = 0,9962652 \text{ g/cm}^3$	Erlenmeyer	Erlenmeyer	Erlenmeyer
$(T = 28 \ ^{\circ}C)$	1	2	3
Me (g)	86,6136	86,9443	81,2967
Me + Mc (g)	91,1983	91,5461	85,6068
$Me + Mc + M_{H_2O}$ (g)	92,2039	92,3986	86,3082
$M_{\rm H_2O}$ (g)	1,0056	0,8525	0,7014
Mc (g)	4,5847	4,6018	4,3101
Vp (cm ³)	1,0094	0,8557	0,7040
Vc (cm ³)	3,3647	3,3772	3,1631
$\mathbf{V}_{\mathrm{T}} = \mathbf{V}\mathbf{c} + \mathbf{V}\mathbf{p} \ (\mathbf{cm}^{3})$	4,3741	4,2329	3,8671
e _P (fração de vazios)	0,2308	0,2022	0,1820
$\bar{\epsilon}_{\rm P}$ (de 1 a 3)	0,2050		

OBS: 1 - Casca de coco carbonizada seca em estufa por 12 horas a 104°C