

SÍNTESE DE BISSULFITO DE AMÔNIO COMO PRODUTO INTERMEDIÁRIO NA PRODUÇÃO DE SULFATO DE AMÔNIO

Lucas Canarin Marcineiro¹

Thiago Fernandes de Aquino²

Resumo: De modo a investigar a reação entre hidróxido de amônio e dióxido de enxofre (SO₂), sendo este um dos principais gases poluentes liberados a partir da operação de usinas termelétricas a carvão mineral, estudou-se os efeitos da variação de concentração de hidróxido de amônio e da vazão de gás no processo de absorção gás-líquido, seguido de reação para a produção de bissulfito de amônio. Em um reator de politetrafluoretileno isolado do meio externo, testou-se concentrações de hidróxido de amônio equivalentes a 20 %, 15% e 10%, em contato com a injeção constante de dióxido de enxofre balanceado em ar a 0,4 L/min e 5,0 L/min, respectivamente, e pressão de 0,6 bar para ambos. Observou-se que o aumento da concentração de hidróxido gera, como consequência, formação de bissulfito de amônio mais concentrado por conta do maior tempo de absorção, atingindo nível máximo para a solução a 20%, onde verificou-se absorção ininterrupta durante 180 minutos, gerando bissulfito como produto a 22,20% com eficiência de processo de 56,92%.

Palavras-chave: Bissulfito de amônio. Hidróxido de amônio. Absorção de SO₂.

1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica representa recurso fundamental no que se refere ao pleno desenvolvimento socioeconômico, assim como ao funcionamento e manutenção de instituições já estabelecidas. Desse modo, pode-se gerar eletricidade a partir de uma vasta gama de fontes energéticas, sendo estas limpas e renováveis ou combustíveis de origem fóssil, considerados recursos finitos apesar de sua ampla utilização.

Dentre as fontes fósseis, destaca-se a participação e relevância do carvão mineral na matriz energética mundial. Distribuído em todas as regiões do mundo, estima-se que, até o presente momento, pelo menos 60% de toda a produção de carvão atenda à fins exclusivamente energéticos, sendo amplamente utilizado tanto em países desenvolvidos como também subdesenvolvidos (IEA, 2021).

¹ Graduando em Engenharia Química, 2022. E-mail: lucascanarin_marcineiro@outlook.com.br

² Prof. do Centro Universitário UniSATC. E-mail: thiago.aquino@satc.edu.br



Contudo, a cadeia produtiva do carvão mineral desde a etapa de extração até sua combustão em usinas termelétricas é responsável pela geração de uma série de passivos ambientais. Estes passivos podem ser definidos, principalmente, como rejeitos sólidos advindos do processo de beneficiamento para atender à demanda do setor energético, conhecidos como pirita (FeS_2), bem como gases poluentes, com destaque para o dióxido de enxofre (SO_2).

Apesar do evidente impacto ambiental negativo, estes subprodutos possuem enxofre em sua constituição elementar, produto extremamente desejado por conta de seus vários usos no contexto das atividades industriais, evidenciando potencial conversão de resíduos descartados indevidamente em produtos altamente comercializáveis.

Em vista de uma vindoura transição energética na qual espera-se reduzir significativamente o uso de carvão mineral, bem como de outros combustíveis fósseis, para fins de geração, a produção e venda de produtos a partir de rejeitos passa a ser uma alternativa. Buscando a sobrevivência da cadeia produtiva, o setor passa a se valer de novos processos tecnológicos, dentre os quais se destaca a dessulfurização de gases de exaustão.

Desenvolvida e empregada durante décadas em determinados países, a dessulfurização consiste no processo de tratamento dos gases gerados na pós-combustão. Desse modo, utilizando componentes químicos como a amônia, é possível absorver e remover gases específicos, como é o caso do SO_2 . Uma vez absorvido, este passa a formar uma série de produtos intermediários, como sulfito e bissulfito de amônio até, por fim, gerar sulfato de amônio, valorizado mundialmente como fertilizante.

A tecnologia, contudo, possui áreas ainda deficientes de dados e explicações, focando em sua maior parte apenas na obtenção do produto final mais valioso. Os processos de absorção carecem maior estudo de modo a subsidiar futuros empreendimentos, para garantir maior segurança e confiança à instalação de plantas industriais de dessulfurização.

Desse modo, a partir da realização de testes experimentais, o presente trabalho busca obter bissulfito de amônio, produto intermediário da cadeia produtiva de sulfato de amônio. Além disso, serão analisadas e discutidas as melhores condições experimentais testadas com objetivo de determinar o melhor cenário de



absorção e, conseqüentemente, guiar o processo para possibilitar maiores rendimentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados a relevância do carvão mineral nas matrizes energéticas mundial e nacional, o impacto ambiental da geração de rejeitos sólidos do processo de beneficiamento e gases provenientes da combustão, além de processos em escala industrial visando a conversão de resíduos em produtos de alto valor agregado.

2.1 RESERVAS MINERAIS E CONSUMO GLOBAL DE CARVÃO ENERGÉTICO

O carvão mineral, combustível sólido de origem fóssil, representa parcela significativa das fontes utilizadas para geração de energia elétrica. Fundamental na constituição da matriz energética mundial, tanto em regiões economicamente desenvolvidas como também subdesenvolvidas, estima-se que, desde a década de 1990, cerca de 60% da produção total de carvão seja destinada para o setor termelétrico (IEA, 2021).

Com reservas devidamente comprovadas na ordem de 850 bilhões de toneladas, encontradas em diferentes proporções em praticamente todos os países, acredita-se haver disponibilidade de carvão mineral por mais 147 anos (TOLMASQUIM, 2016). Neste cenário, China (23%), Índia (15%) e demais países do sudeste asiático (13%) se apresentam como os maiores consumidores, sendo responsáveis por alavancar o mercado de importações do chamado carvão térmico, atingindo aproximadamente 1.059 Mt (Megatoneladas) no último ano (IEA, 2021).

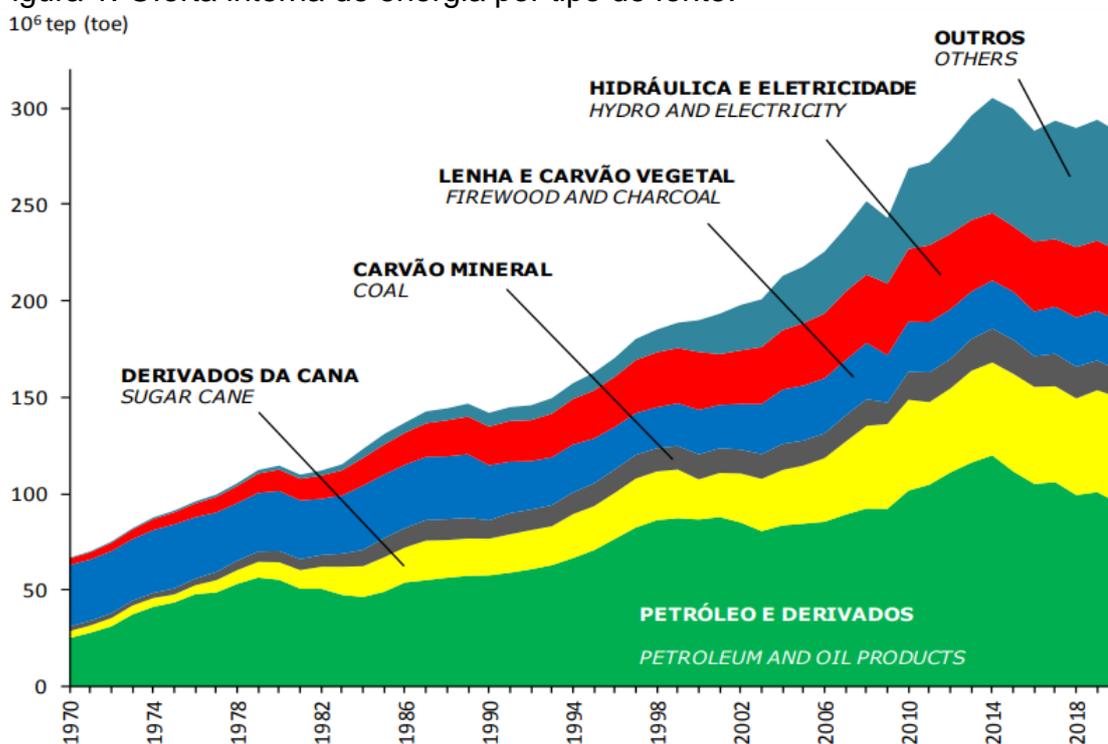
2.1.1 Cenário nacional de geração termelétrica

No Brasil, segundo dados da Agência Nacional de Mineração (*apud* EPE, 2020), as reservas de carvão mineral estão concentradas na região sul do país, especialmente Rio Grande do Sul e Santa Catarina, apresentando cerca de 3,8 bilhões de toneladas no ano de 2016. Já a produção anual de carvão bruto,

considerando os estados previamente citados juntamente com o Paraná, atinge a marca de pouco mais de 9 milhões de toneladas (SIECESC, 2020).

Contudo, diferente do observado em outros países, a matriz energética brasileira é composta por fontes geradoras majoritariamente renováveis. Conforme descrito no Balanço Energético Nacional (EPE, 2021), carvão mineral e derivados representam apenas 3,1% da oferta interna de energia, atrás de fontes hídricas (65,2%) e biomassa (9,1%), como visto no gráfico da Fig.1.

Figura 1: Oferta interna de energia por tipo de fonte.



Fonte: BEN (Balanço Energético Nacional) EPE (2021)

Dentre os cerca de 23 mil empreendimentos destinados à geração de energia elétrica cadastrados no Sistema de Informações de Geração da ANEEL (2022), apenas 2.511 são termelétricas abastecidas por combustíveis fósseis, sendo 13 por carvão mineral (10,09%), totalizando 3,085 GWe de potência outorgada. Voltando as atenções novamente para a região sul, destaca-se o Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (CTJL), segundo maior do país, localizado no município de Capivari de Baixo – SC, com potência instalada de 857 MWe divididas em três unidades (UTLA, UTLB e UTLC).

2.2 PRODUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Apesar da relevância do carvão mineral enquanto fonte combustível para processos de geração de energia elétrica, a cadeia produtiva desde a extração do material bruto até sua combustão envolve a liberação de uma série de agentes com elevado potencial poluente. Esses agentes podem ser divididos, principalmente, em rejeitos provenientes do processo de beneficiamento e gases de exaustão gerados a partir da queima.

2.2.1 Rejeitos sólidos do processo de beneficiamento

O poder calorífico do carvão mineral, energia liberada por unidade de massa a partir da combustão, é inversamente proporcional ao teor de impurezas contidas no mesmo. Desse modo, a matéria prima deve ser submetida à processos de tratamento visando futuras melhorias de beneficiamento, como: fragmentação, classificação, concentração, flotação, desaguamento, entre outros (TOLMASQUIM, 2016).

Contudo, como contrapartida do processo de beneficiamento, ocorrem perdas significativas de material na forma de rejeitos, cerca de 65% da massa total de carvão bruto (*Run-of-Mine*) extraído (WEILER, 2016). Estima-se que, segundo o SIECESC (*apud* WEILER, 2016), ao menos 300 milhões de toneladas de rejeitos já tenham sido produzidos apenas no estado de Santa Catarina até 2014.

Dentre os rejeitos, destaca-se a pirita, sulfeto mineral de fórmula química FeS_2 , no qual está presente o enxofre inorgânico contido no carvão mineral (HAYASHI, 1996). Cerca de 53,4% da pirita é constituída por enxofre, enquanto os 46,6% restantes são representados por ferro (WEILER, 2016). Por conta de tal composição elementar, os rejeitos podem, quando armazenados inadequadamente, sofrer exposição às condições ambientes, gerando uma série de reações químicas responsáveis pela produção de ácido sulfúrico, contaminando bacias hídricas em larga extensão no fenômeno conhecido como drenagem ácida de minas (DAM).

2.2.2 Gases de exaustão do processo de combustão

Após passar pelo beneficiamento, o carvão mineral é submetido ao processo de combustão com objetivo de gerar energia elétrica. Contudo, como subprodutos são gerados gases de efeito estufa (GEE), como dióxido de carbono (CO_2), além de óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x) (TOLMASQUIM, 2016). Acredita-se que, do acréscimo nas emissões de CO_2 no ano de 2021, por exemplo, cerca de 80% esteja ligado às usinas termelétricas movidas a carvão (IEA, 2021).

O SO_2 , especificamente, é um gás conhecido por conta dos impactos negativos ao meio ambiente e a saúde humana (SRIVASTAVA; JOZEWICZ, 2001), além de produzir, ao reagir com as moléculas de água presentes na atmosfera, ácido sulfúrico, principal responsável pela ocorrência da chamada chuva ácida. De modo a mensurar a magnitude das emissões de SO_2 em um cenário regional, apenas o complexo termelétrico Jorge Lacerda foi responsável por cerca de 99.103,46 toneladas do poluente em 2019 (ENGIE, 2019).

2.3 ALTERNATIVAS PARA MITIGAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS

Com o advento de novas tecnologias passam a existir processos em escala industrial capazes de mitigar os impactos ambientais nocivos de subprodutos sólidos e gasosos, além de convertê-los em produtos de alto valor agregado. A partir dos estudos de Moura (2022), onde foram avaliadas as emissões atmosféricas provenientes da queima de misturas de rejeito com carvão *run-of-mine*, além de biomassa, evidenciou-se que é possível produzir SO_2 em concentrações maiores que as emitidas a partir da combustão do carvão energético beneficiado.

O gás emitido pela queima, por sua vez, pode ser devidamente limpo em processos pós-combustão, conforme sugerido por Hayashi (1996). Desse modo, ao longo das últimas décadas, o processo conhecido como dessulfurização de gases de combustão ganhou enorme espaço em plantas termelétricas por conta da eficiência de remoção de SO_2 , acima de 98% (ZHU, 2010), bem como pelo produto gerado pelo tratamento químico.

2.3.1 Dessulfurização de gases de exaustão

Entre as décadas de 1970 e 1980, Japão, Estados Unidos e outros países já haviam desenvolvido, com grande sucesso, o processo de dessulfurização de gases de exaustão utilizando soluções contendo amônia (LI *et al*, 2022). No interior de grandes torres, a mistura de gases é submetida à lavagem com soluções como o hidróxido de amônio, conforme a Reação 1, que desempenham o papel de absorvente, ainda pouco estudado na literatura especializada.



O processo de absorção, além de remover o SO₂ presente na mistura, ainda gera bissulfito de amônio como produto intermediário (GUO *et al*, 2014). Este é, posteriormente, tratado com amônia na forma gasosa de modo a gerar sulfito de amônio, conforme Reação 2.



Por fim, de acordo com a Reação 3, o sulfito de amônio pode ser oxidado a sulfato de amônio, produto extremamente valioso por conta de sua utilização como fertilizante (JIA *et al*, 2010).



A etapa inicial de absorção é de extrema importância para o sucesso do processo em termos de rendimento, já que, teoricamente, haverá maior formação de produtos a partir de uma maior taxa de absorção. Nesse sentido, Li *et al* (2013) e Gao *et al* (2010) estudaram o processo a partir de soluções de sulfito de amônio e bicarbonato de amônio, respectivamente, concluindo que o aumento da concentração tem por resultado proporcional o aumento na taxa de absorção.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

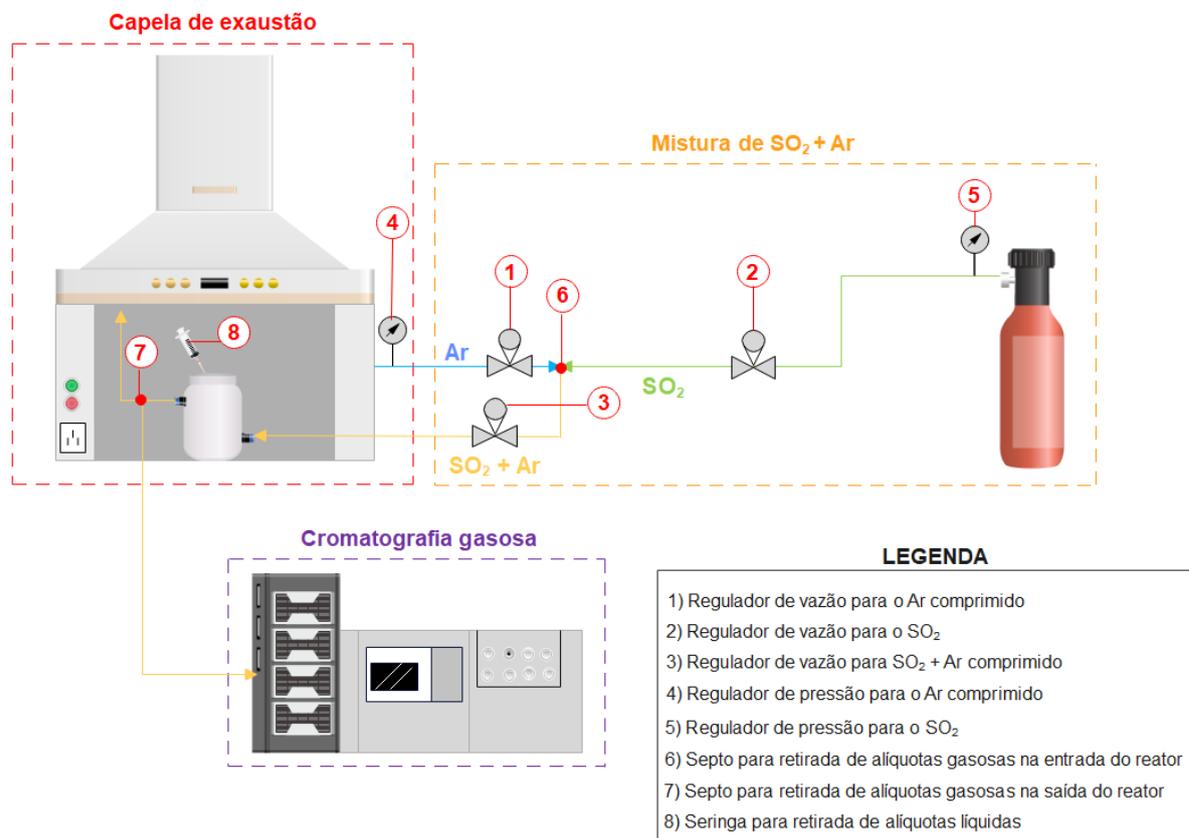
Neste capítulo será apresentada uma descrição detalhada do aparato utilizado para síntese de bissulfito de amônio, bem como as condições experimentais

empregadas. Além disso, serão comentadas as metodologias para determinação do tempo de saturação da solução de NH_4OH e a concentração do produto formado pela absorção de SO_2 .

3.1 DESCRIÇÃO DO APARATO E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

De modo a simular o processo de absorção de SO_2 proveniente da combustão de uma mistura de rejeitos e carvão *run-of-mine*, desenvolveu-se o aparato experimental apresentado pelo fluxograma da Fig. 2.

Figura 2: Fluxograma operacional que representa o aparato experimental empregado na produção de bissulfito de amônio.



Fonte: Do autor (2022)

Utilizou-se, como fonte de SO_2 , um cilindro de volume equivalente a $1,5 \text{ m}^3$ e concentração de 10% em balanço com N_2 , marca White Martins. De modo a obter concentrações de SO_2 similares às obtidas por Moura (2022), sendo estas entre 1 e

2%, diluiu-se a vazão proveniente do cilindro através de uma mistura com ar comprimido ultrasseco presente no interior de uma capela de exaustão.

Ambas as correntes gasosas foram controladas por meio de medidores individuais de vazão volumétrica (L/min) e reguladores de pressão (bar), representados pelos números 1 e 4 para o ar comprimido, e 2 e 5 para o SO₂, respectivamente. A vazão da mistura resultante, obtida através do aparato visto na Fig. 3a, também foi controlada a partir de um medidor próprio, representado pelo número 3.

Posteriormente, injetou-se a corrente descrita anteriormente na parte inferior de um reator de politetrafluoretileno (Teflon) com capacidade de 500 mL, Fig. 3b, de modo a ter contato direto com uma solução de hidróxido de amônio ocupando volume de 200 mL.

Figura 3: Aparato experimental e reator de politetrafluoretileno.



(a)

Fonte: Do autor (2022)



(b)

Partindo de uma amostra comercial de hidróxido de amônio, marca Dinâmica, cuja concentração em massa equivale a 29%, realizou-se diluições para obter três novas concentrações, sendo estas 20%, 15% e 10%, respectivamente. Com base em testes preliminares, descartou-se a utilização da amostra comercial em sua plenitude, já que a elevada concentração e, conseqüentemente, alta taxa de

volatilização, acabou por entupir a mangueira da corrente que deixa o reator. Além disso, utilizou-se pressão de 0,6 bar tanto para a SO_2 quanto para o ar comprimido, já que pressões de 1 bar testadas anteriormente revelaram possíveis vazamentos no sistema, ainda que devidamente vedado com silicone.

Empregando um medidor de vazão calibrado para H_2S , converteu-se o mesmo, por meio de cálculos estequiométricos, para SO_2 , sendo 0,4 L/min o limite inferior do equipamento. De modo a manter a concentração de SO_2 entre 1 e 2%, utilizou-se vazão de 5,0 L/min para o ar comprimido, já que valores inferiores causariam aumento nestes percentuais e superiores elevariam abruptamente a pressão do sistema. Sendo assim, obteve-se concentrações de SO_2 equivalentes a 1,78%, 1,68% e 1,42% para as concentrações de NH_4OH de 20%, 15% e 10%, respectivamente.

3.2 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE SO_2

De modo a analisar a eficiência do processo de absorção, retirou-se alíquotas de 15 mL da mistura composta por ar e SO_2 . Com auxílio de uma seringa, foram realizadas retiradas antes da entrada dos gases no reator, bem como na saída, pontos descritos pelos números 6 e 7 do fluxograma da Fig. 2, além da Fig. 4a. Posteriormente, as alíquotas retiradas foram submetidas para análise em um cromatógrafo da marca Thermo Scientific, modelo Trace 1310, representado pela Fig. 4b.

Figura 4: Sistema usado para análise da mistura de ar e SO_2 .



(a)

Fonte: Do autor (2022)



(b)

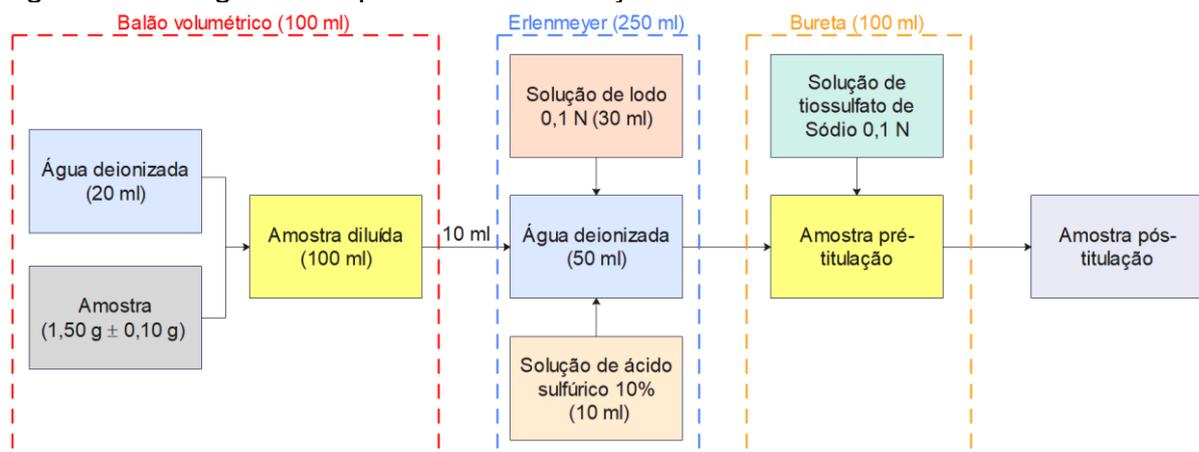
Para as amostras de entrada, objetivou-se confirmar a concentração de SO_2 entre 1 e 2%, além de comparar com os valores de saída, já que uma equivalência indicaria saturação completa da solução de hidróxido de amônio e, portanto, incapacidade em realizar o processo de absorção a partir de certo tempo de reação.

3.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BISSULFITO DE AMÔNIO

Retirou-se, através de uma seringa conectada na parte superior do reator, representada pelo número 8 no fluxograma da Fig. 2 e pela Fig. 3b, alíquotas da solução de hidróxido de amônio durante o período de reação. Os tempos para retirada das amostras líquidas foram determinados, principalmente, pelas análises realizadas pelo cromatógrafo, já que os resultados do equipamento analítico indicam o desempenho da solução absorvente contendo o produto formado.

Por conta da escassez de metodologias para determinação da concentração de bissulfito de amônio, adaptou-se o procedimento empregado para avaliar a concentração de bissulfito de sódio, Fig. 5. De modo a garantir a validade do procedimento, já que se tratam de compostos de naturezas distintas, utilizou-se uma amostra comercial de bissulfito de amônio, marca Amonex, de concentração previamente conhecida (70%), comparando com os resultados obtidos.

Figura 5: Fluxograma do processo de titulação.



Fonte: Do autor (2022)

Titulou-se uma alíquota diluída da amostra comercial, de acordo com o fluxograma acima, empregando ácido sulfúrico 10%, solução de iodo 0,1 N como



indicador e, por fim, tiosulfato de sódio 0,1 N. Por meio do volume gasto da solução de tiosulfato de sódio no processo de titulação, comparando o teste em branco (27,9 mL), calculou-se a concentração em percentual mássico de bissulfito de amônio.

Verificou-se elevada similaridade da concentração real da amostra comercial em relação ao resultado dos testes preliminares. Desse modo, devidamente validado, empregou-se o método descrito para a determinação do bissulfito de amônio obtido experimentalmente, em duplicata.

3.3.1 Comparação entre rendimento teórico e experimental

Por meio dos volumes de hidróxido de amônio 29% e água utilizados nos processos de diluição, calculou-se a densidade média da solução para as três concentrações testadas (20%, 15% e 10%) através de uma média ponderada, como visto na Eq. 1.

$$\varphi = \frac{(V_1 \cdot d_1) + (V_2 \cdot d_2)}{(V_1 + V_2)} \quad (1)$$

Onde:

φ = Densidade média da solução de hidróxido de amônio (g/L);

V_1 = Volume de solução de hidróxido de amônio 29% (L) ;

V_2 = Volume de água (L);

d_1 = Densidade da solução de hidróxido de amônio 29% (g/L);

d_2 = Densidade da água (g/L).

Posteriormente, calculou-se a massa de hidróxido de amônio presente em 200 mL de solução, para as diferentes concentrações testadas. A partir da massa obtida, realizou-se um balanço estequiométrico teórico para determinar a massa de bissulfito de amônio formada considerando uma conversão total. Também se calculou a massa de hidróxido de amônio presente na solução inicial concentrada (29%) de modo a calcular posteriormente, através da Eq. 2, a concentração teórica de bissulfito formado.



$$NH_4HSO_3 \text{ teórico (\%)} = \frac{m_{\text{bissulfito}}}{m_{\text{sol. } NH_4OH}} \quad (2)$$

Onde:

NH_4HSO_3 teórico = Concentração teórica de bissulfito de amônio produzido (%);

$m_{\text{bissulfito}}$ = Massa teórica de bissulfito de amônio produzido (g);

$m_{\text{sol. } NH_4OH}$ = Massa de hidróxido de amônio na solução inicial (g).

Por fim, obteve-se a eficiência real do processo de absorção através da Eq. 3, onde a máxima concentração de bissulfito de amônio obtida experimentalmente é relacionada com a concentração teórica esperada.

$$E = \frac{C_r}{C_t} \cdot 100\% \quad (3)$$

Onde:

E = Eficiência real do processo (%);

C_r = Concentração de bissulfito de amônio experimental (%);

C_t = Concentração de bissulfito de amônio teórica (%).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as análises da concentração de SO_2 , além da determinação da concentração de bissulfito de amônio formado comparando com a concentração teórica calculada por estequiometria, sendo possível obter os valores de eficiência real do processo.

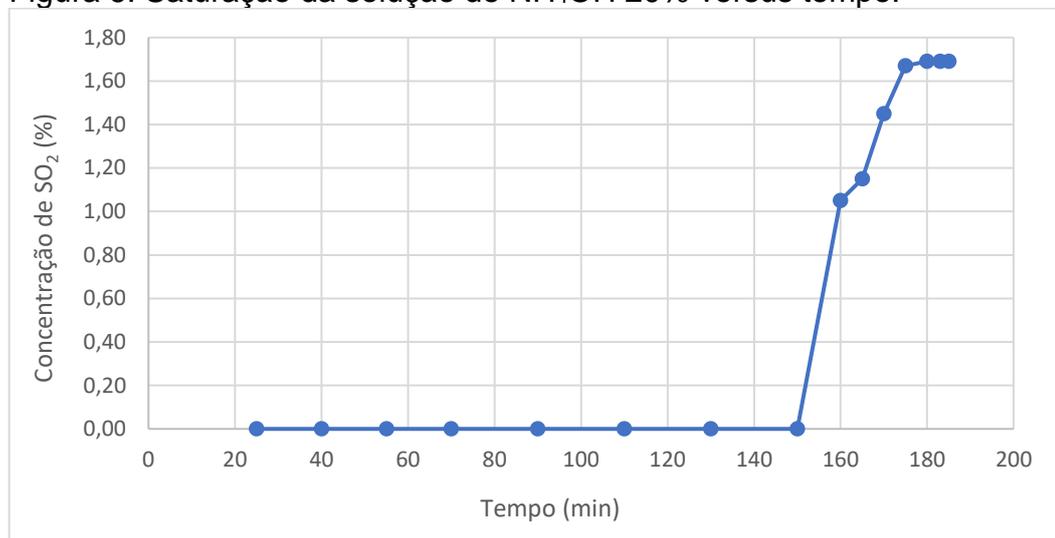
4.1 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE SO_2

Observou-se que, para uma concentração de NH_4OH equivalente a 20%, os primeiros traços de SO_2 passaram a ser identificados pelo cromatógrafo a partir de 160 minutos de reação química, indicando alto poder de absorção por parte da solução. Desse modo, verificou-se também indícios de saturação, revelando redução

da capacidade da mesma em absorver o SO_2 e, portanto, uma menor transferência de massa a partir desse momento.

Conforme o perfil da concentração de SO_2 em função do tempo, observado na Fig. 6, os pontos que antecedem os 160 minutos são representados como valores nulos, já que o cromatógrafo não é capaz de aferir concentrações inferiores a 0,3% (3000 ppm). Sendo assim, considerando a incerteza instrumental, observa-se uma rápida e abrupta sinalização de saturação por parte da solução absorvente, onde a saturação máxima verificada, segundo dados obtidos pelo equipamento analítico, se deu nos 20 minutos seguintes, atingindo a marca dos 180 minutos de reação.

Figura 6: Saturação da solução de NH_4OH 20% versus tempo.

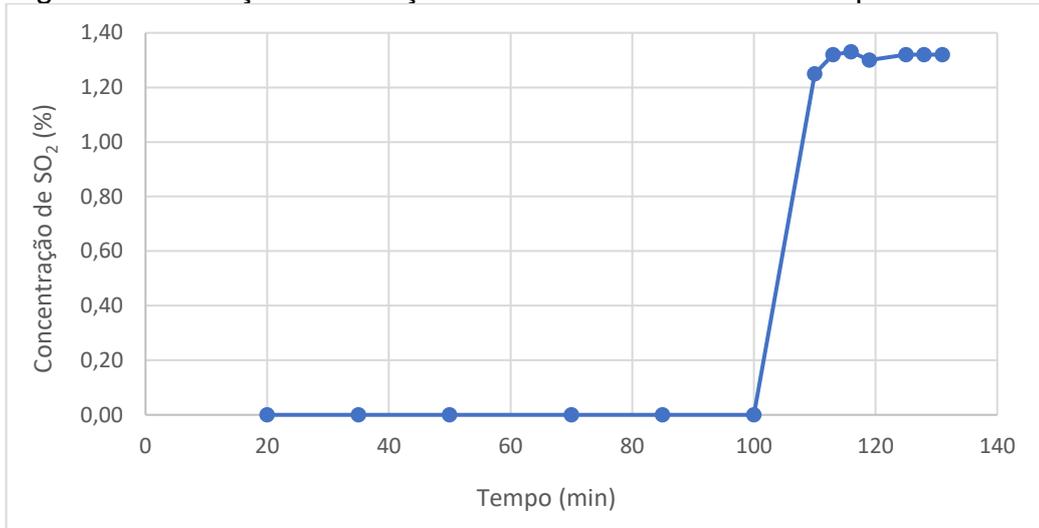


Fonte: Do autor (2022)

Para uma solução de concentração percentual equivalente a 15%, observou-se que, a partir dos 110 minutos de reação, a mesma passou a saturar, atingindo pico máximo verificado pelo cromatógrafo aos 125 minutos de reação. A partir da comparação com o teste realizado anteriormente, verifica-se diferença considerável na capacidade de absorção de ambas as soluções, evidenciado pela diferença de cerca de 50 minutos para os primeiros indícios de saturação.

Quanto ao comportamento oscilatório do perfil das concentrações de SO_2 não absorvidos em função do tempo, disponíveis na Fig. 7, pode-se atribuí-lo a instabilidades causadas pela variação, ainda que pequena, da pressão inserida no sistema pela injeção da mistura de SO_2 e ar, além da redução do volume de solução por conta da retirada de alíquotas.

Figura 7: Saturação da solução de NH_4OH 15% versus tempo.

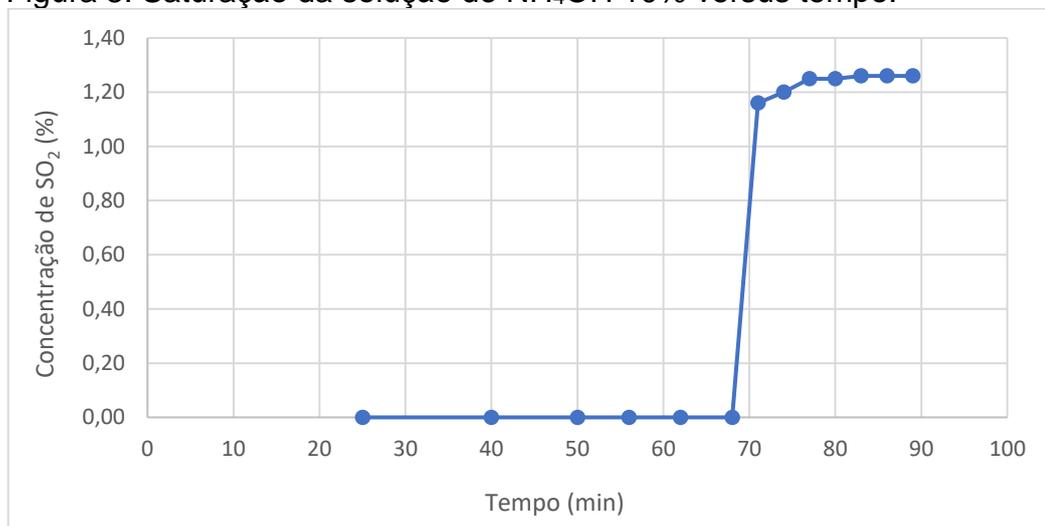


Fonte: Do autor (2022)

Em relação a solução de NH_4OH a 10%, verifica-se capacidade de absorção inferior aos dois experimentos anteriores onde foram utilizadas soluções mais concentradas. A partir dos 71 minutos de reação, observou-se o início da saturação, diferença de praticamente 90 minutos em relação a solução de 20% e 40 minutos para a solução a 15%, respectivamente.

O perfil da concentração de SO_2 excedente no sistema, Fig. 8, apresentou, crescimento da concentração de bissulfito de amônio em função do tempo de reação até atingir a saturação da solução. Esse experimento é consistente com dois realizados anteriormente.

Figura 8: Saturação da solução de NH_4OH 10% versus tempo.



Fonte: Do autor (2022)

Pode-se, a partir da análise dos dados apresentados anteriormente, confirmar que a concentração da solução de caráter absorvente desempenha relação diretamente proporcional ao tempo e, conseqüentemente, à eficiência de absorção. Tal comportamento encontra-se em concordância com os resultados obtidos por Li *et al* (2013) e Gao *et al* (2010), ainda que utilizando soluções diferentes do NH_4OH . Além disso, se faz necessário ressaltar que a saturação completa não foi atingida, já que ainda ocorre absorção, ainda que de modo reduzido, como visto nas Fig. 6, 7 e 8.

4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BISSULFITO DE AMÔNIO

Obteve-se, para solução de hidróxido de amônio a 20%, concentração máxima de bissulfito de amônio equivalente a 22,20% no tempo de 180 minutos de reação, como visto na Tab. 1, onde foi identificada a saturação máxima da solução absorvente.

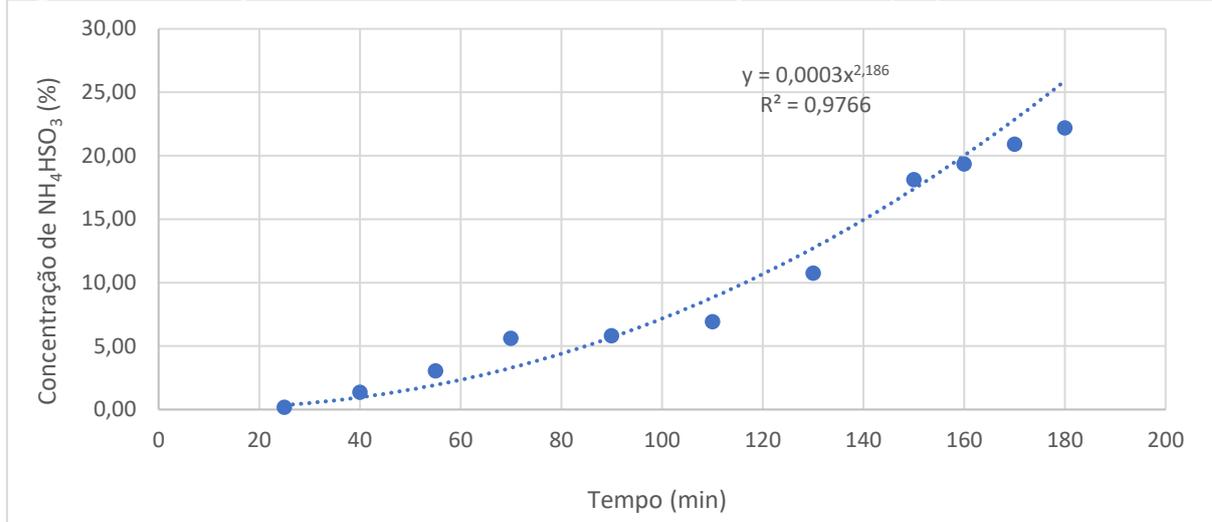
Tabela 1: Formação de NH_4HSO_3 para NH_4OH a 20%.

Peso da amostra (g)	Tempo (min)	Volume gasto (mL)	Volume duplicata (mL)	Volume médio (mL)	Concentração NH_4HSO_3 (%)
1,53	25	29,70	29,60	29,65	0,17
1,52	40	29,40	29,20	29,30	1,37
1,54	55	28,90	28,70	28,80	3,04
1,53	70	28,00	28,10	28,05	5,61
1,52	90	28,20	27,80	28,00	5,82
1,54	110	27,70	27,60	27,65	6,93
1,55	130	26,40	26,60	26,50	10,74
1,55	150	24,20	24,40	24,30	18,13
1,56	160	24,00	23,80	23,90	19,34
1,58	170	23,20	23,50	23,35	20,91
1,57	180	22,90	23,10	23,00	22,20

Fonte: Do autor (2022)

Além disso, pode-se observar, em certos pontos, tendência de linearidade no comportamento da reação de absorção, Fig. 9, indicando que, com decorrer do tempo de contato entre SO_2 e NH_4OH , ocorrerá maior formação de bissulfito de amônio.

Figura 9: Formação de bissulfito de amônio em função do tempo para NH₄OH a 20%.



Fonte: Do autor (2022)

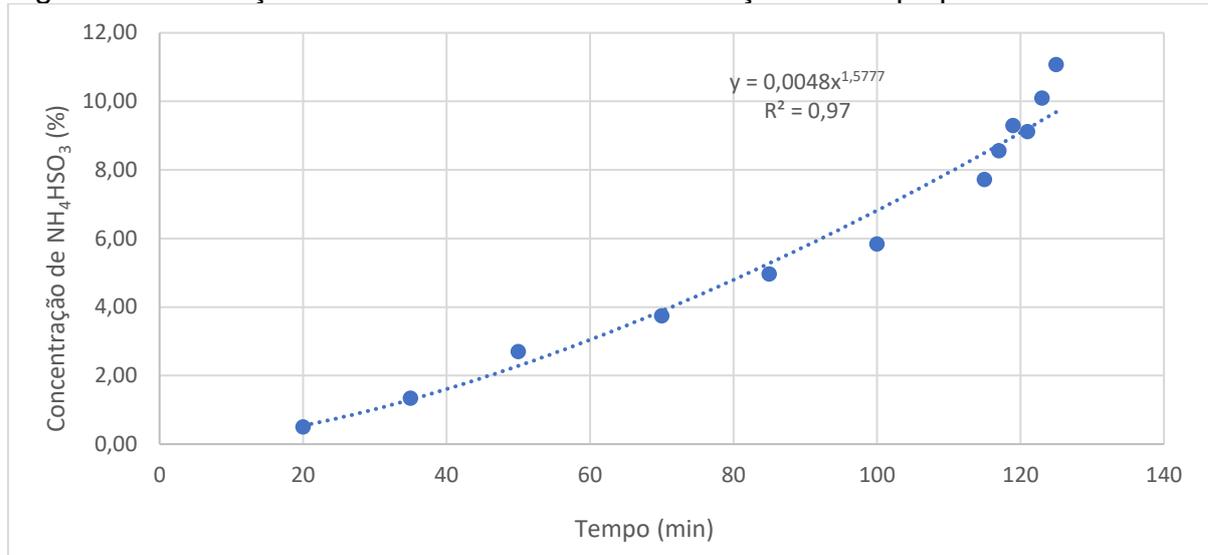
Para testes realizados com solução de NH₄OH a 15%, obteve-se a mesma tendência identificada nos resultados apresentados anteriormente, onde a concentração do bissulfito de amônio se encontra em seu percentual máximo ao final do processo de absorção. Contudo observou-se queda considerável na concentração de bissulfito produzido (11,08%), praticamente 50% para uma diferença de apenas 5% entre as soluções absorventes testadas, conforme Tab. 2 e Fig. 10.

Tabela 2: Formação de NH₄HSO₃ para NH₄OH a 15%.

Peso da amostra (g)	Tempo (min)	Volume gasto (mL)	Volume duplicata (mL)	Volume médio (mL)	Concentração NH ₄ HSO ₃ (%)
1,54	20	29,60	29,50	29,55	0,51
1,55	35	29,40	29,20	29,30	1,34
1,54	50	29,00	28,80	28,90	2,70
1,53	70	28,50	28,70	28,60	3,74
1,52	85	28,10	28,40	28,25	4,96
1,56	100	28,00	27,90	27,95	5,84
1,55	115	27,40	27,40	27,40	7,72
1,52	117	27,10	27,30	27,20	8,56
1,54	119	26,90	27,00	26,95	9,29
1,54	121	27,00	27,00	27,00	9,12
1,52	123	26,60	26,90	26,75	10,10
1,55	125	26,50	26,30	26,40	11,08

Fonte: Do autor (2022)

Figura 10: Formação de bissulfito de amônio em função do tempo para NH_4OH a 15%.



Fonte: Do autor (2022)

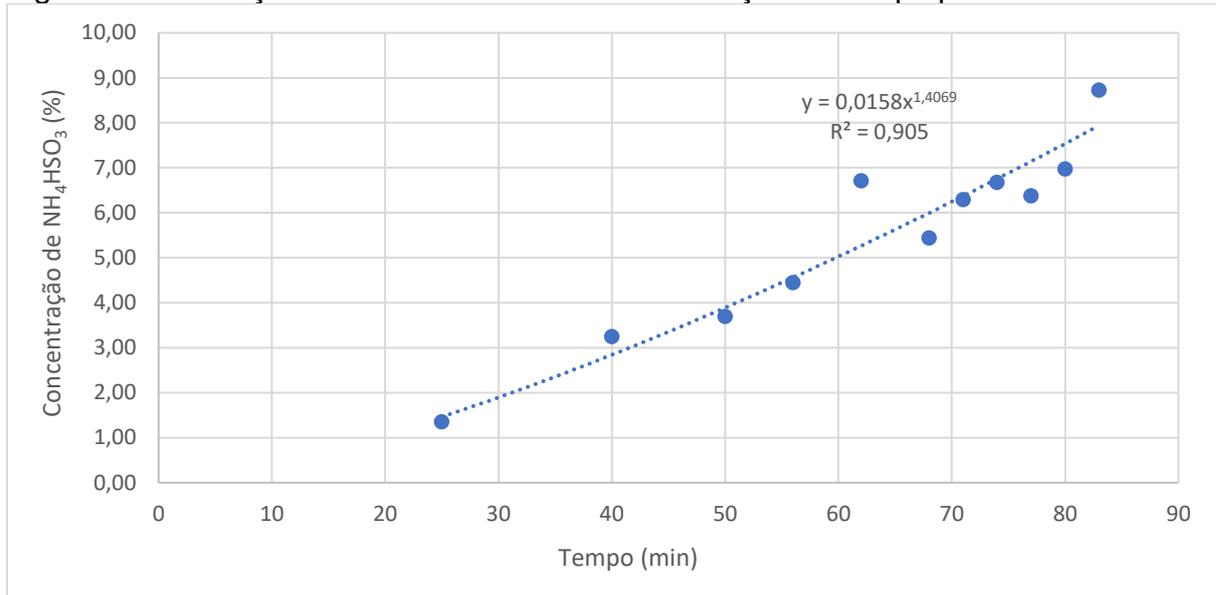
Ao empregar uma solução a 10%, obteve-se, ao final do processo de absorção, bissulfito de amônio na concentração de 8,73%, conforme Tab. 3 e, posteriormente, Fig. 11, percentual inferior aos verificados nos dois testes anteriores. Especialmente em relação ao primeiro teste, partindo da solução mais concentrada entre os três realizados, observou-se concentração equivalente de bissulfito quase dois terços menor para uma diferença de 10% de concentração de NH_4OH .

Tabela 3: Formação de NH_4HSO_3 para NH_4OH a 10%.

Peso da amostra (g)	Tempo (min)	Volume gasto (mL)	Volume duplicata (mL)	Volume médio (mL)	Concentração NH_4HSO_3 (%)
1,54	20	29,20	29,4	29,30	1,35
1,52	40	28,70	28,8	28,75	3,25
1,55	50	28,40	28,8	28,60	3,69
1,52	56	28,30	28,5	28,40	4,45
1,55	62	27,60	27,8	27,70	6,71
1,53	68	28,20	28,0	28,10	5,44
1,53	71	27,80	27,9	27,85	6,29
1,52	74	27,30	28,2	27,75	6,67
1,55	77	27,70	27,9	27,80	6,38
1,53	80	27,40	27,9	27,65	6,97
1,52	83	27,00	27,3	27,15	8,73

Fonte: Do autor (2022)

Figura 11: Formação de bissulfito de amônio em função do tempo para NH_4OH a 10%.



Fonte: Do autor (2022)

4.2.1 Eficiências do processo em diferentes concentrações de hidróxido de amônio

Observou-se que, conforme dados da Tab. 4, ocorre aumento da densidade média das soluções de NH_4OH em função da adição de água para obter menores concentrações. Como consequência do processo de diluição, verifica-se redução da massa por unidade de volume, bem como posterior redução da massa teórica de bissulfito de amônio formado.

Para a o cálculo da eficiência teórica do processo de produção de bissulfito, levou-se em consideração as devidas proporções estequiométricas da reação entre SO_2 e NH_4OH , apresentadas na forma da Reação 1. Desse modo, verificou-se que, com o aumento da concentração da solução absorvente, ocorre também aumento na produção não apenas teórica como também experimental de bissulfito.

Quanto aos resultados de eficiência dos processos de absorção, observou-se discrepâncias em relação ao rendimento teórico esperado, sobretudo para a concentração de 15%, que apresentou valor equivalente a 36,94%, menor até mesmo do que o percentual para a solução a 10%. Pode-se atribuir, em certo nível, uma considerável redução da eficiência real às perdas da solução de NH_4OH por volatilização, impulsionadas pelo aumento de pressão dentro de meio reacional através de injeção da mistura de ar e SO_2 .

Tabela 4: Comparação entre variáveis para diferentes concentrações de NH_4OH

Variável	Concentração das soluções de NH_4OH		
	20%	15%	10%
Densidade média (g/L)	0,91	0,93	0,96
NH_4OH em 200 mL de solução diluída (g)	36,40	27,99	19,10
NH_4OH em 200 mL de solução concentrada (g)	264,00	264,00	264,00
Massa NH_4HSO_3 teórica (g)	102,96	79,17	54,03
Concentração teórica NH_4HSO_3 (%)	39,00	29,99	20,47
Concentração experimental NH_4HSO_3 (%)	22,20	11,08	8,73
Eficiência do processo (%)	56,92	36,94	42,65

Fonte: Do autor (2022)

5 CONCLUSÕES

Para testes experimentais sob as mesmas condições de pressão, bem como vazões volumétricas de ar e SO_2 , a solução de hidróxido de amônio com concentração de 20% apresentou os melhores resultados para o tempo total de absorção, cerca 180 minutos, bem como para formação de bissulfito de amônio enquanto produto, 22,20% em massa. Além disso, verificou-se a maior eficiência entre os processos, aproximadamente 56,92%, superior aos 42,65% e 36,94% das soluções a 10% e 15%, respectivamente.

Foi possível, ao analisar a concentração experimental de bissulfito produzido, verificar adequação do presente trabalho em relação a outros disponíveis na literatura, onde o aumento da concentração da solução absorvente implica em aumento diretamente proporcional do tempo necessário para que a mesma apresente indícios de saturação.



Apesar de sua grande relevância no sentido de simular condições reais da combustão de passivos ambientais, neste caso rejeito do processo de beneficiamento e carvão mineral *run-of-mine* para produzir SO₂, bem como aquisição de dados para uma etapa crucial do processo produtivo de sulfato de amônio, estudos mais avançados são necessários para determinar a viabilidade tecnológica e econômica do processo. Maiores vazões, pressões de trabalho, temperatura e percentual de SO₂ devem ser testados para garantir a eficácia da utilização do hidróxido de amônio, condições inoperáveis no aparato em que foram realizados os experimentos, além de operar em uma coluna de absorção propriamente dita.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Sistema de Informações de Geração da ANEEL (SIGA)**. Disponível em: < encurtador.com.br/nouR6 > Acesso em: 03 set. 2022.

ENGIE. **Relatório Anual de Monitoramento Ambiental**. 2019. Disponível em: <<https://www.engie.com.br/uploads/2018/11/ctjl-ceut-anual-2019.pdf>> Acesso em: 10 nov. 2022.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional**. 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>>. Acesso em: 09 abr. 2022.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **PNE 2050: Plano Nacional de Energia**. 2020. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-563/Relatorio%20Final%20do%20PNE%202050.pdf>> Acesso em: 06 ago. 2022.

GAO, Xiang et al. Gas–liquid absorption reaction between (NH₄)₂SO₃ solution and SO₂ for ammonia-based wet flue gas desulfurization. **Applied Energy**, v. 87, n. 8, p. 2647-2651, 2010.

GUO, Shaopeng et al. Kinetics and reaction mechanism of catalytic oxidation of ammonium sulfite. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 69-74, 2014.

HAYASHI, A. M. **Estudo do Efeito dos Parâmetros Físicos e Químicos de Adsorvente Sólido no Processo de Adsorção de SO₂ em Calcário**. Campinas: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996.



INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Global Energy Review**. 2021. Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/d0031107-401d-4a2f-a48b-9eed19457335/GlobalEnergyReview2021.pdf>> Acesso em: 03 nov. 2022

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **World Energy Outlook**. 2021 Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/4ed140c1-c3f3-4fd9-acae-789a4e14a23c/WorldEnergyOutlook2021.pdf>> Acesso em: 22 out. 2022.

JIA, Yong et al. Kinetics of oxidation of total sulfite in the ammonia-based wet flue gas desulfurization process. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 132-138, 2010.

KAMINSKI, Jacek. Technologies and costs of SO₂-emissions reduction for the energy sector. **Applied Energy**, v. 75, n. 3-4, p. 165-172, 2003.

LI, Xiaolei et al. Mass transfer of SO₂ absorption with an instantaneous chemical reaction in a bubble column. **Brazilian journal of chemical Engineering**, v. 30, p. 551-562, 2013.

LI, Xueke et al. Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology. **Separation and Purification Technology**, v. 281, p. 119849, 2022.

MOURA, Pedro Rodrigo Silva. **Avaliação da co-combustão de carvão run-of-mine e rejeito com biomassa em fornalha de leito fluidizado borbulhante em escala piloto**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Universidade Federal de Santa Catarina. Araranguá, 102 p., 2022.

SIECESC – Sindicato Das Indústrias Extratoras de Carvão do Estado de Santa Catarina (2020). **Dados estatísticos**. Disponível em: <https://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2020.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2022.

SRIVASTAVA, Ravi K.; JOZEWICZ, Wojciech. Flue gas desulfurization: the state of the art. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 51, n. 12, p. 1676-1688, 2001.

TOLMASQUIM, Mauricio T. **Energia termelétrica: gás natural, biomassa, carvão, nuclear**. 2017. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-173/Energia%20Termel%C3%A9trica%20-%20Online%2013maio2016.pdf>> Acesso em: 01 nov. 2022.

WEILER, Jéssica. **Benefícios ambientais da recuperação da pirita na mineração de carvão em SC**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 106 p., 2016.

ZHU, Qian. **Non-calcium desulphurisation technologies**. IEA Clean Coal Centre, 2010.