

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“MECANISMO DA REDUÇÃO DE SO₂ UTILIZANDO
CARVÃO VEGETAL ATIVADO E GRAFITE”**

MARIA DA GLÓRIA BUGLIONE PERUCH

Orientador: Professor Juan Jacob Eduardo Humeres Allende

Florianópolis – Santa Catarina

Novembro de 2002

"Constituindo a Química um dos vértices do triângulo Matemática-Física-Química, sobre o qual repousa toda a tecnologia da moderna civilização, tudo o que for feito para divulgá-la e torná-la mais compreensível é digno de mérito."

Jorge de Oliveira Meditsch

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO

1.1. Desenvolvimento econômico, poluição e meio ambiente	1
1.1.1. O enxofre como poluente – Questões Ambientais	3
1.1.1.1. Chuva ácida	4
1.1.2. Processos de remoção de enxofre de efluentes gasosos	7
1.1.2.1. Dessulfurização de gás de chaminé (Flue Gas Desulfurization – FGD)	7
1.1.2.2. Processo Claus	10
1.1.2.3. Processo Resox	13
1.1.2.4. Resumo dos diferentes processos existentes para remoção de enxofre de correntes gasosas	15
1.2. Enxofre	16
1.3. Carbono	23
1.3.1. Carbono cristalino	23
1.3.2. Carbono amorfo	32
1.3.3. Química superficial do carvão ativado	36
1.3.4. Termodinâmica do sistema C-O-S	39
1.4. Reações gás – sólido	42
1.4.1. Aspectos cinéticos gerais	42
1.4.2. Aspectos cinéticos em relação ao reator	43
1.4.3. Tratamento matemático	53
1.5. Tratamento de compostos sulfurosos	57
1.5.1. Oxidação de H ₂ S	57
1.5.2. Dessulfurização de correntes gasosas utilizando diferentes tipos de redutores, catalisadores e adsorventes	59

2. OBJETIVOS

2.1. Geral	74
2.2. Específico	74

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes	76
3.2. Sistema de reação	76
3.3. Método de acompanhamento da reação	80
3.4. Desmineralização do C _{at}	81
3.5. Análise do teor de cinzas do C _{at}	82
3.6. Impregnação das amostras de C _{at}	82
3.7. Caracterização das amostras	83
3.7.1. Medidas de área superficial	83
3.7.2. Porosimetria de mercúrio	84
3.7.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	84
3.7.4. Análise do teor de enxofre (LECO)	84
3.7.5. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	85
3.7.6. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	85
3.7.7. Análise elementar (C, H, N e S)	85
3.7.8. Difração de raios-X (DRX)	86
3.7.9. Fotometria de chama	86

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização do C _{at}	87
4.1.1. Porosimetria de mercúrio	87
4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
4.1.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	102
4.1.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	107
4.1.5. Difração de raios-X (DRX)	113
4.1.6. Estudo do caráter ácido-básico do C _{at}	115
4.2. Incorporação de enxofre na matriz sólida e adsorção de	116

SO₂

4.2.1. Adsorção de SO ₂ sobre C _{at}	118
4.3. Reatividade do C _{at}	121
4.3.1. Efeito do fluxo volumétrico total	121
4.3.2. Efeito da temperatura de reação	126
4.3.3. Efeito da pressão parcial de SO ₂	131
4.4. Redução de SO ₂ catalisada por sais de sódio	135
4.4.1. Redução de SO ₂ sobre C _{at} catalisada por NaNO ₃	135
4.4.2. Redução de SO ₂ sobre C _{at} catalisada por Na ₂ S	140
4.4.3. Caracterização de resíduos das reações catalisadas por sais de sódio	141
4.5. Reações de C _{at} com diferentes gases	142
4.6. Reatividade do C _{graf} com COS	144
5. DISCUSSÃO	
5.1. Reatividade do C _{at}	147
5.2. Distribuição de produtos	149
5.3. Intermediários da redução de SO ₂ sobre C _{at} .	151
5.4. Reatividade das reações do C _{at} e C(S) com diferentes gases.	154
5.5. Modificação do mecanismo proposto	157
5.6. Efeito catalítico de sais.	161
6. CONCLUSÕES	163
7. REFERÊNCIAS	165

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Adsorção em líquidos.	15
Tabela II. Características das amostras de carbono.	77
Tabela III. Características técnicas da análise de porosimetria de mercúrio.	88
Tabela IV. Dados de porosimetria de mercúrio.	90
Tabela V. Bandas de absorção dos espectros FTIR do C_{at} e atribuições das bandas de absorção IR de materiais carbonáceos.	108
Tabela VI. Energias de ligação S_{2p} , C_{1s} e O_{1s} observadas no espectro XPS do C_{at} reagido com SO_2 .	112
Tabela VII. Quantificação de grupos ácidos superficiais do C_{at} .	115
Tabela VIII. Medida do teor de enxofre no resíduo da reação com SO_2 após diferentes tempos.	116
Tabela IX. Velocidade de desaparecimento do SO_2 na reação com C_{at} a diferentes fluxos volumétricos totais.	123
Tabela X. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{at}+SO_2$ em função da variação do fluxo volumétrico total.	125
Tabela XI. Velocidade inicial da reação $C_{at}+SO_2$ em função da temperatura.	128
Tabela XII. Distribuição média de produtos no estado estacionário da reação $C_{at}+SO_2$ em função da variação da temperatura de reação.	129
Tabela XIII. Velocidade inicial da reação $C_{at}+SO_2$ em função da variação da pressão parcial de SO_2 .	132

Tabela XIV. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{at}+SO_2$ em função da variação da pressão parcial de SO_2 .	134
Tabela XV. Velocidade de desaparecimento do SO_2 e distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $NaNO_3/C_{at}+SO_2$ em função da variação do fluxo volumétrico total e da pressão parcial de SO_2 .	137
Tabela XVI. Concentração de sódio e enxofre no carvão impregnado com nitrato e sulfeto de sódio após reação com SO_2 .	142
Tabela XVII. Reações de C_{at} e $C(S)$ a 630^0C .	143
Tabela XVIII. Velocidade de desaparecimento do COS e distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{graf}+COS$ em função da variação da pressão parcial de COS .	146
Tabela XIX. Parâmetros de ativação para a reação $C+SO_2$ para diferentes fontes de carbono.	148
Tabela XX. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{at}+SO_2$.	150
Tabela XXI. Efeito da adição dos sais na distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{at}+SO_2$.	162

ÍNDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1. a) Um grupo de quatro átomos com dois ângulos de ligação α e β e o ângulo diédrico γ todos iguais à 90^0 ; b) O mesmo, com um quinto átomo adicionada à posição *cis*, poderia também ser *trans* com $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$; c) O mesmo, com um sexto átomo adicionado como antes, ligado no vértice de um cubo. 17
- FIGURA 2. Definição das relações entre os dois tipos de simetria do enxofre e os parâmetros de rede de suas células unitárias. 18
- FIGURA 3. a) A molécula do enxofre α que possui 128 átomos na célula unitária pode ser imaginada como dezesseis quadrados contendo cada um oito átomos de enxofre, separados por 0.99 \AA , com o plano de um paralelo ao plano do outro, rotacionados a 45^0 ; b) A molécula S_8 com oito membros pendurados, comparar com a letra c; c) Um grupo de oito átomos adicionados com dois ângulos de ligação α e β igual a 105^0 , e o ângulo diédrico γ igual a 102^0 . 19
- FIGURA 4. A molécula S_8 com seis membros pendurados. O ângulo da 21

ligação normal S-S-S de aproximadamente $102,2^0$ resulta numa conformação obtusa, maior que um cubo.

- FIGURA 5. Esquema das estruturas reticulares de grafite (a) e diamante (b). 24
- FIGURA 6. Seqüência do empilhamento do intercalado de grafite e potássio com estrutura C_8K . Altura entre as camadas, $5,4 \text{ \AA}$. 27
- FIGURA 7. Estruturas de nanotubos: estruturas em camadas concêntricas, diferentes morfologias da extremidade de nanotubos e um nanotubo com suas extremidades omitidas. 30
- FIGURA 8. Estruturas moleculares de alguns fullerenos isolados na forma pura. 31
- FIGURA 9. Reator diferencial. 44
- FIGURA 10. Minimização de efeitos de transporte de massa ou efeitos de difusão nos poros pela operação (a) a altas velocidades e (b) temperaturas mais altas. 50
- FIGURA 11. Reator integral. 52
- FIGURA 12. Sistema de reação ($C + SO_2$); R_1 e R_2 , rotâmeros; M, misturador; V, varivolts; T, termopar; R, reator; F, forno; CT, controlador de temperatura; S_1 e S_2 , condensadores de enxofre; CR, cromatógrafo. 78
- FIGURA 13. Corte esquemático do forno e reator. 79
- FIGURA 14. Porosimetria de mercúrio do C_{at} . 89
- FIGURA 15. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o C_{at} com 0,31% de cinzas antes de qualquer reação. 93
- FIGURA 16. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o C_{at} com 0,31% de cinzas antes de qualquer reação. 94
- FIGURA 17. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o C_{at} com 0,31% de cinzas antes de qualquer reação. 95
- FIGURA 18. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão residual da reação com SO_2 . Temperatura da reação, 630^0C ; peso inicial da amostra, 2,00 g; peso final da amostra, 2,11 g; fluxo volumétrico total, 92,3 NmL/min; pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 7,51 %. 97

- FIGURA 19. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão residual da reação com SO₂. Temperatura da reação, 630 °C; peso inicial da amostra, 2,00 g; peso final da amostra, 2,11 g; fluxo volumétrico total, 92,3 NmL/min; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 7,51 %. 98
- FIGURA 20. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão residual da reação C_{Na2S} com SO₂. Temperatura do pré-tratamento, 850 °C; temperatura da reação, 630 °C; peso inicial da amostra, 2,00 g; peso final da amostra, 2,17 g; fluxo volumétrico total, 90,1 NmL/min; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 13,4 %. 100
- FIGURA 21. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão residual da reação Na₂S/C_{at} com SO₂. Temperatura do pré-tratamento, 850 °C; temperatura da reação, 630 °C; peso inicial da amostra, 2,00 g; peso final da amostra, 2,17 g; fluxo volumétrico total, 90,1 NmL/min; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 13,4 %. 101
- FIGURA 22. Espectro de absorção FTIR de C_{at}. (sem reação) 103
- FIGURA 23. Espectro de absorção FTIR do resíduo da reação de C(S)+SO₂. Temperatura da reação, 630 °C; peso inicial da amostra, 2,00 g; fluxo volumétrico total, 86,9 NmL/min; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 15,8 %. 104
- FIGURA 24. Espectro de absorção FTIR do resíduo da reação de C(S)+SO₂ lavado com CS₂. Temperatura da reação, 630 °C; peso inicial da amostra, 2,00 g; fluxo volumétrico total, 86,9 NmL/min; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 17,3 %. 106
- FIGURA 25. a) Espectros XPS na região S_{2p} do C_{at} após reação com SO₂ e extração com CS₂. b) Espectros XPS na região O_{1s} do C_{at} após reação com SO₂ e extração com CS₂. Condições de reação: temperatura da reação, 630 °C; massa de carbono inicial, 2,0 g; pressão parcial inicial de SO₂, 0,20 atm; temperatura, 630 °C e fluxo volumétrico total, 95,00 NmL/min. 109

- FIGURA 26. a) Espectros XPS na região S_{2p} do C_{at} impregnado com $NaNO_3$ após reação com SO_2 e extração com CS_2 . b) Espectros XPS na região O_{1s} do C_{at} impregnado com $NaNO_3$ após reação com SO_2 e extração com CS_2 110
- Condições de reação: massa de carbono, 2,0 g; fluxo volumétrico total, 91,69 NmL/min; pressão parcial inicial de SO_2 , 0,20 atm; temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C.
- FIGURA 27. a) Espectros XPS na região S_{2p} do C_{at} impregnado com Na_2S após reação com SO_2 e extração com CS_2 . b) Espectros XPS na região O_{1s} do C_{at} impregnado com Na_2S após reação com SO_2 e extração com CS_2 . 111
- Condições de reação: temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C; massa de carbono, 2,0 g; fluxo volumétrico total, 90,11 NmL/min; pressão parcial inicial de SO_2 , 0,20 atm.
- FIGURA 28. Espectro de difração de raios -X (DRX): a: C_{at} , b: resíduo da reação $C_{at}+SO_2$, c: resíduo da reação $Na_2S/C_{at}+SO_2$. 114
- Temperatura, 630 °C; peso inicial, 2,00 g; fluxo, 92,3 NmL/min; pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm.
- FIGURA 29. Incorporação de enxofre na matriz de C_{at} em função do tempo de reação. 117
- Condições de reação: Pré-tratamento de 3 horas com nitrogênio a 1 atm; massa de carbono, 2,00 g; pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm; fluxo total, 95,00 NmL/min; conteúdo de enxofre em % (w/w).
- FIGURA 30. Cromatograma da reação $C_{at}+CO_2$. Carbono impregnado com 17,5 % de enxofre. 120
- Condições de reação: massa de carbono, 1,65 g; fluxo volumétrico total, 74,79 NmL/min; pressão parcial inicial de CO_2 , 1,0 atm; temperatura, 630 °C.
- FIGURA 31. Velocidade de desaparecimento do SO_2 na reação com C_{at} a diferentes fluxos volumétricos totais. 122

Condições de reação: fluxos volumétricos totais: 64,9; 81,4; 92,3 e 110,3 NmL/min; velocidade espacial: 0,02 gramas de C_{at} .min.NmL⁻¹; pressão parcial inicial de SO₂, 0,2 atm; temperatura, 630 °C.

FIGURA 32. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{at}+SO_2$ a 630 °C para diferentes fluxos volumétricos totais. Condições de reação: velocidade espacial, 0,02 gramas de C_{at} .min.NmL⁻¹; pressão parcial de SO₂, 0,2 atm. Obs.: O estado estacionário para o fluxo total de 81,4 NmL/min só ocorre a partir dos 140 minutos de reação. 124

FIGURA 33. Conversão de carbono versus tempo para a reação $C_{at}+SO_2$ para diferentes temperaturas de reação. 127

Condições de reação: pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; fluxo volumétrico total, 95,00 NmL/min; massa de carbono, 2,00 g.

FIGURA 34. Determinação da ordem da reação com respeito ao carbono na redução de SO₂. 130

Condições de reação: fluxo volumétrico total, 95,00 NmL/min; pressão parcial inicial de SO₂, 0,20 atm; massa de carbono, 2,00 g; temperatura, 630 °C.

FIGURA 35. Velocidade inicial da reação $C_{at}+SO_2$ a diferentes pressões parciais. 133

Condições de reação: temperatura, 630 °C; massa de carbono, 2,0 g; fluxo volumétrico total, 95 NmL/min; pressão parcial inicial de SO₂, 0,11; 0,18; 0,19 e 0,25 atm.

FIGURA 36. Velocidade de desaparecimento do SO₂ na reação $NaNO_3/C_{at}+SO_2$ a diferentes fluxos volumétricos totais. 136

Condições de reação: velocidade espacial, 0,02 gramas de $NaNO_3/C_{at}$.min.NmL⁻¹; fluxos volumétricos totais, 47,47; 69,36; 79,43; 83,92; 91,69 e 110,78 NmL/min; pressão parcial inicial de SO₂, 0,20 atm; temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C.

FIGURA 37. Distribuição média de produtos no estado estacionário para $NaNO_3/C_{at}+SO_2$, 630 °C para diferentes fluxos. Condições de 139

reação: velocidade espacial: 0,02 gramas de $\text{NaNO}_3/\text{C}_{\text{at}} \cdot \text{min} \cdot \text{NmL}^{-1}$; fluxos volumétricos totais, 47,47; 69,36; 79,43; 83,92; 91,69 e 110,78 NmL/min; pressão parcial inicial de SO_2 , 0.2 atm; temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C.

FIGURA 38. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $\text{Na}_2\text{S}/\text{C}_{\text{at}} + \text{SO}_2$ a 630 °C. 140

$$R_{\text{SO}_2} = 5,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

Condições de reação: temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C; massa de carbono, 2,0 g; fluxo volumétrico total, 90,11 NmL/min; pressão parcial inicial de SO_2 , 0,2 atm.

FIGURA 39. Velocidade de desaparecimento do COS na reação $\text{C}_{\text{graf}} + \text{COS}$ a diferentes pressões parciais de COS. 145

Condições de reação: temperatura, 900 °C; massa de carbono, 6,0 g; fluxo volumétrico total, 59,0 NmL/min.

FIGURA 40. Esquema da incorporação do enxofre sobre a superfície da matriz carbonácea. 153

NOMENCLATURA

C_{at} – Carvão ativado de origem vegetal

C_{graf} – Carvão grafítico

$C(S)$ – Carvão ativado residual (resíduo de alguma reação, possui teor de enxofre diferente de zero)

CHNS - Análise elementar

DRX - Difração de raios-X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho

LECO - Análise do teor de enxofre

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

$NaNO_3/C_{at}$ – Carvão ativado vegetal impregnado com nitrato de sódio

Na_2S/C_{at} – Carvão ativado vegetal impregnado com sulfeto de sódio

R_0 – Velocidade inicial (reatividade) da reação $C_{at} + SO_2$

R_{SO_2} – Velocidade de desaparecimento do SO_2 na reação

RESUMO

A redução do SO₂ foi estudada utilizando carvão ativado de origem vegetal (C_{at}) como redutor, sob condições diferenciais e controle cinético. A conversão do carbono a diferentes tempos era calculada através do balanço de massa em elementos, considerando a composição dos gases eluídos do reator (CO, CO₂, COS e enxofre).

O carbono ativado foi caracterizado por CHNS, área superficial, porosimetria de mercúrio, MEV e DRX.

A cinética da redução do SO₂ foi estudada sob diferentes condições experimentais de temperatura, pressão parcial inicial dos reagentes, fluxo volumétrico total e C_{at} com diferentes teores de cinzas, analisando-se também a distribuição de produtos. Foram calculados os parâmetros de ativação, a ordem da reação em relação ao SO₂, a ordem da reação em relação ao carbono e a constante de velocidade de segunda ordem $k_2 = 4,84 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, a 630 °C. Os parâmetros de ativação foram $\Delta H = 22 \pm 6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G : 84 \pm 2 \times 10^4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta S : -211 \pm 19 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (298K, 1 M).

Os principais produtos da reação foram CO₂ e enxofre. CO e COS foram detectados em quantidades desprezíveis.

A reatividade do C_{at} é maior do que C_{grafite}, ou seja a redução de SO₂ é inversa ao grau de cristalinidade da estrutura.

A adição de nitrato ou sulfeto de sódio sobre carvão vegetal ativado aumentou a velocidade de desaparecimento do SO₂ na ordem: Na₂S/C_{at} > NaNO₃/C_{at} > C. A distribuição de produtos não foi apreciavelmente alterada pela presença desses sais.

Foi observada alta adsorção de SO₂ no C_{at} que em seguida reagiu com a matriz para formar produtos principais e complexos superficiais (C(S)), que foram identificados por XPS como enxofre não-oxidado (sulfeto ou dissulfeto) e enxofre oxidado (sulfona, sulfóxido ou sulfina(?)).

Existe uma interação entre o sítio ativo onde ocorre a redução do SO₂ e o sítio onde o enxofre está inserido. A reação do complexo superficial C(S) com CO₂ produziu SO₂ e a reação do C(S) com CO formou COS, que foi decomposto sobre C_{at} formando CO. Estes resultados demonstraram a reversibilidade destas reações.

A análise da cinética, da velocidade da reação e da distribuição média de produtos sugere fortemente que CO e COS foram produzidos em reações consecutivas

dos produtos primários. CO foi formado de CO₂ por uma lenta reação de Boudouard que ocorria lentamente e em condições de não-equilíbrio.

ABSTRACT

A reduction of SO₂ was studied by using activated carbon (C_{at}) from vegetal as a reductor, under differential conditions and kinetics control. A conversion of the carbon in different times, which was calculated from the mass balance of the gaseous products (CO, CO₂, COS and sulfur).

The activated carbon was characterized by CHNS, specific surface area, mercury porosimetry, MEV and DRX.

The kinetics of the reduction of SO₂ was studied under different experimental conditions of temperature, initial partial pressure of the reagents, total gas flow, C_{at} with different content of ash and the distribution of products was analyzed. The activated parameters were calculated, the order with respect to carbon, the order with respect to SO₂ and the second-order rate constant $k_2 = 4.84 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, to 630 °C. The activated parameters were $\Delta H = 22 \pm 6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G : 84 \pm 2 \times 10^4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta S : -211 \pm 19 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (298K, 1 M).

The main products of the reaction were CO₂ and sulfur. CO and COS were detected in negligible amount.

The reactivity of C_{at} is larger than C_{graf}, i. e the reduction of SO₂ is inverse to the degree of the cristalinity.

The addition of NaNO₃ and Na₂S in C_{at} increased the velocity of the disappearance of SO₂ in following order: Na₂S/C_{at} > NaNO₃/C_{at} > C_{at}. The distribution of the products was not so much altered with the presence of these salts.

A high adsorption of SO₂ in C_{at} was observed which right after would react with the C_{at} in order to form main products and complex surfaces (C(S)) which were identified by XPS as non-oxidized sulfur (sulfide, disulfide) and oxidized sulfur (sulfone, sulfoxide, sultina(?)).

There is be some interaction between the site where the reduction of SO₂ occurs and the site where the sulfur is inserted.

The reaction of the complex surface C(S) with CO₂, produced SO₂ and the reaction of C(S) with CO which formed COS that was decomposed upon C_{at} forming CO. These results showed the reversibility of these reactions.

The analysis of the kinetics, rate and the ratio of products suggests that CO and COS were produced of the consecutive reactions of the primary products. CO was formed by CO₂ with a reaction of Boudouard which occurred slowly and under non-equilibrium conditions.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Desenvolvimento econômico, poluição e meio ambiente.

O crescimento da economia moderna utiliza conceitos científicos e tecnológicos atuais, aumentando a produção pela incorporação de modernas tecnologias e não só pelo aumento do tamanho do parque industrial. (SCHUMPETER, 1952; KUZNETS, 1966)

A interação Economia-Meio Ambiente deve considerar que os resíduos, despejos ou efluentes são parte integrante de todo o processo de desenvolvimento econômico. (PEARCE, 1990)

A maioria dos rejeitos não sofre qualquer tipo de reciclagem, pois muitas vezes não se têm processos tecnológicos adequados ou são economicamente impraticáveis. Mas o meio ambiente tem uma capacidade limitada para absorver resíduos não recicláveis. Esta capacidade de assimilação é a principal função econômica do meio ambiente quanto ao ciclo de vida total do produto. O meio ambiente tem, portanto, três funções principais no processo de desenvolvimento: fornecimento de recursos materiais renováveis ou não, assimilação dos rejeitos não recicláveis e utilização do meio ambiente. Destas três funções, apenas a primeira se considera como tendo um valor econômico mensurável no modelo clássico de cálculo dos custos de um produto. Como a maioria das indústrias não reconhece o valor positivo das outras duas, este é um dos principais fatores da geração da poluição do meio ambiente.

A capacidade de assimilação de resíduos pelo meio ambiente é limitada, e, portanto, um fator econômico restritivo do desenvolvimento permanente de uma indústria e por consequência da região onde está instalada. A manutenção da taxa de crescimento de uma indústria estará diretamente relacionada a sua capacidade de tratar os subprodutos gerados, o que implica numa investigação permanente de processos de tratamento a fim de assegurar a eliminação dos rejeitos produzidos.

A questão ambiental é historicamente recente. Foi no final da década de 60 que a sociedade começou a dar mais atenção aos problemas ambientais que o mundo moderno estava sofrendo. As indústrias consomem energia e recursos naturais não renováveis, e lançam na biosfera resíduos sólidos, efluentes líquidos e gasosos. (WIDMER, 1997)

O tema ambiental não pára de ganhar espaço na mídia, forçando as empresas a considerar essa questão nos seus planejamentos estratégicos. Torna-se evidente que ignorar o meio ambiente pode significar perda de competitividade.

É notório o amadurecimento da sociedade quanto às questões ambientais. O cidadão comum começa a perceber as implicações negativas de se viver num ambiente poluído. A chuva ácida, a diminuição da espessura da camada de ozônio, o efeito estufa, a extinção das espécies e a deterioração dos recursos naturais são exemplos reais do que a atividade humana inconseqüente pode causar.

O programa “Homem e Biosfera” da UNESCO (1968) e o estudo “Limites do Crescimento” (1971) sensibilizaram a Organização das Nações Unidas, que convocou em 1972 a primeira Conferência sobre o Meio Ambiente, com o intuito de definir medidas efetivas para o combate à degradação ambiental. (SOUZA, 1993)

Em 1978, a Alemanha lançou o selo ecológico “Blau Angel”, que identifica na embalagem os produtos ambientalmente responsáveis, de acordo com critérios de avaliação bem definidos. Inúmeros países seguiram na mesma direção, como EUA (“Green Seal”), Japão (“Ecomark”), Canadá (“Environmental Choice”). (GRAEDEL, 1995)

Em 1987, a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD), preparou um relatório sobre o meio ambiente global, intitulado “Nosso Futuro Comum”, também conhecido como o relatório Brundtland, e definiu-se desenvolvimento sustentável como “aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem as suas próprias necessidades”. (WIDMER, 1997)

Em 1992, aconteceu no Rio de Janeiro a 2ª Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (ECO 92). (WIDMER, 1997)

Recentemente surgiu um movimento internacional no sentido de sistematizar e avaliar as práticas de gerenciamento ambiental nas indústrias. O modelo de maior aceitação foi o criado pela International Organization for Standardization, através das normas de qualidade da série ISO 9000, que apresenta vantagens em termos globais, facilitando o comércio entre diferentes países. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) representa o Brasil na ISO. (PALADINI, 1995)

A primeira versão da norma, da série ISO 14000, apareceu em 1992. (CAJAZEIRA, 1997)

1.1.1. O enxofre como poluente – Questões ambientais.

Tal como no caso da poluição das águas, a piora na qualidade do ar é fruto da industrialização, da urbanização e da utilização intensiva de veículos automotores. A poluição atmosférica vem acompanhando o processo de industrialização desde as suas origens. Uma de suas primeiras manifestações esta relacionada à combustão incompleta do carvão que gera partículas em suspensão e outros poluentes primários. A progressiva redução do uso do carvão e a introdução de novos combustíveis fizeram surgir poluentes secundários, que são hoje a principal fonte de poluição atmosférica: hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e monóxido de carbono. (LEE, 1995)

O uso de carvão para aquecimento de prédios comerciais e complexos residenciais foi regulamentado em 1984. Houve a partir daí um decréscimo gradual na concentração de dióxido de enxofre no ar. (LEE, 1995)

Desde a década de 70 já se reportava o fenômeno da poluição atmosférica por emissões de dióxido de enxofre (SO₂) no município e na região metropolitana de São Paulo. No Brasil, o padrão de qualidade determinado por legislação federal é de 80 mg/m³ (concentração média anual) e de 365 mg/m³ (concentração média diária), que não deve ser ultrapassada mais de uma vez por ano. Na Região de São Paulo, as emissões de dióxido de enxofre provêm principalmente das indústrias (queima de óleo combustível). (ARAÚJO, 1979)

O dióxido de enxofre é o mais importante precursor da chuva ácida, uma das mais comuns e agressivas formas de poluição atmosférica. O dióxido de enxofre e a chuva ácida têm efeitos amplamente negativos sobre o meio ambiente. A necessidade de reduzir eficiente e economicamente a quantidade de SO₂ emitida tem recebido considerável atenção nos últimos anos. (WILTOWSKI, 1996)

Porem, pesquisas e programas de desenvolvimento de processos para remoção de dióxido de enxofre comercialmente viáveis não foram iniciados até os anos 80. (STEINER, 1975)

Aqui na Universidade Federal de Santa Catarina, desde 1977, o grupo de Físico-Química Orgânica do Departamento de Química, vem desenvolvendo pesquisas no intuito de resolver problemas de poluição causada pelos compostos de enxofre.

Os processos industriais mais importantes que geram compostos contendo enxofre são: indústria do cobre, do zinco, do chumbo, processo Claus, plantas de ácido sulfúrico, plantas de coque, plantas de sinterização de minério de ferro e unidades de craqueamento. (SEMRAU, 1975)

1.1.1.1. Chuva ácida.

A queima de combustíveis fósseis (principalmente os derivados de petróleo e de carvão, fontes de queima de carvão mineral e óleos com alto teor de enxofre), emite grandes quantidades de óxidos de enxofre e de nitrogênio na atmosfera. (MOREIRA, 1994)

Dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio são oxidados e hidrolisados na atmosfera até ácido sulfúrico a velocidades que dependem das condições ambientais. Por outro lado, vários óxidos de nitrogênio são transformados em óxido nítrico. Se esses ácidos não são neutralizados por substâncias alcalinas presentes na atmosfera, podem provocar chuvas ácidas. (MOREIRA, 1994)

Considera-se internacionalmente que a chuva seja ácida quando o pH das amostras de chuva seja menor que 5,6. A chuva não contaminada antropogenicamente pode ter um pH levemente ácido devido à dissolução do CO₂ atmosférico. Porém, a pHs menores que 5,1, pode-se concluir que a acidez seja devido a outros ácidos. (FISHER, 1968)

A chuva ácida tem maior impacto na agricultura, incluindo florestas, pastos, lavouras, zonas urbanas (monumentos históricos), ambientes aquáticos e afetando a composição química e física dos solos.

Um dos principais impactos da chuva ácida sobre o meio ambiente ocorre nos ambientes aquáticos, como lagos, rios. O pH deles normalmente está entre 6-8, devido à acidez natural da água. A chuva ácida aumenta sua acidez baixando o pH para 5 ou menos. Este aumento na acidez faz com que o ambiente aquático se torne desfavorável para a sobrevivência de peixes e outros organismos aquáticos. Estes efeitos da chuva ácida sobre o ambiente aquático levam a um efeito secundário sobre o solo que

circunvizinha estes ambientes, que conduzirão a efeitos sobre a vegetação das zonas urbanas e florestas que estejam dentro desta zona. É uma reação em cadeia.(GREEN, 2001)

A chuva ácida inclui qualquer tipo de precipitação, como neve, nevoeiro e neblina com um pH ácido. (GRAEDEL, 1995)

Um dos principais impactos da chuva ácida sobre as florestas é que torna lento o seu crescimento, por enfraquecimento das árvores, danificando as suas folhas, limitando os nutrientes disponíveis ou envenenando-as com substâncias tóxicas vindas do solo. O efeito sobre as florestas começa no solo onde ocorre a lixiviação dos nutrientes. A água ácida da chuva dissolve os nutrientes e minerais no solo e os drena para fora empobrecendo o solo, antes de poder serem aproveitados pelas árvores e outras plantas para o seu crescimento. A água também adiciona íons de hidrogênio ao solo que reagem quimicamente com os minerais, removendo o cálcio, magnésio e potássio, privando as árvores de uma completa nutrição. Diferentes tipos de solos possuem diferentes habilidades para neutralizar o efeito da água ácida sobre os nutrientes, minerais e sobre o pH.

Além disso, a chuva ácida possui substâncias tóxicas como metais tóxicos incluindo chumbo, zinco, cobre, cromo e alumínio que atrapalham o crescimento das árvores e outras plantas e também de musgos, algas, bactérias e fungos necessários para o desenvolvimento florestal.

O desenvolvimento das florestas também é afetado pelo nevoeiro ácido, usualmente mais prejudicial do que a chuva. O constante banho que as folhas das árvores recebem no nevoeiro ácido prejudica o revestimento protetor de cera das folhas, modificando a evaporação da água e a troca gasosa e dificultando a respiração da planta. Isto tudo prejudica a fotossíntese, que é responsável pela saúde da planta. Árvores enfraquecidas são muito mais suscetíveis ao ataque de doenças e insetos. (GREEN, 2001)

O mesmo efeito não ocorre com as lavouras e roças. Muitas das lavouras não são seriamente afetadas porque fazendeiros freqüentemente adicionam fertilizantes ao solo para repor os nutrientes perdidos devido à lixiviação. Fazendeiros também adicionam calcáreo moído ao solo, porque o calcáreo é um material alcalino que aumenta a capacidade tampão do solo em oposição à acidez vinda da chuva ácida.

Nos Estados Unidos o “Acid Rain Program” objetiva alcançar benefícios de saúde pública e ambiental significativos através da redução da emissão do dióxido de

enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Este programa faz parte do “Clean Air Act of 1990” e a primeira meta foi a redução da emissão anual do dióxido de enxofre em 40 %. Para alcançar esta redução o programa seria conduzido em 2 fases. A primeira fase começou em 1995 e envolveu a redução da emissão do dióxido de enxofre de 110 grandes fábricas de energia que queimam carvão em 21 estados americanos. A segunda fase do programa começou no ano 2000 e aumentará as restrições sobre a produção de SO₂ e NO_x provenientes das fábricas que queimam carvão, óleo e gases. Estas reduções serão obtidas através de um programa de concessão e permissão para emitir os gases. A Environmental Protection Agency (EPA) outorgara concessões às fábricas que participam do programa. Cada concessão vale uma tonelada de SO₂ liberado no ar e o valor esta abaixo dos níveis comuns de SO₂ emitidos. Cada fábrica pode somente emitir a quantidade de SO₂ que a sua concessão permite, mas pode obter mais concessões provenientes de outras fábricas cuja emissão de SO₂ está abaixo do valor de sua concessão. (KEITH, 1982; GREEN, 2001)

O tempo de residência dos poluentes na atmosfera depende de uma série de fatores, podendo ser bastante breve ou se estender por dias, semanas ou anos. A qualidade da água da chuva pode variar em função do tipo de carga poluidora e das condições meteorológicas (intensidade, duração e tipo de chuva, regime de ventos, estações do ano, etc.). (LUCA, 1990)

Em 1990 mostrou-se que ocorrem chuvas ácidas na região metropolitana de Porto Alegre. Entre várias fontes prováveis citam-se uma refinaria de petróleo, um complexo petroquímico, siderúrgicas e metalúrgicas, cimenteiras, fábricas de papel e celulose, têxteis, curtumes, etc. Regiões densamente povoadas também podem liberar compostos com potencial de contaminação das chuvas. (ORSINI, 1986)

Altas cargas de sulfatos, de cloretos, de nitratos e de alguns metais mostram a necessidade de controle mais eficaz das fontes de emissão destes poluentes. Há significativa ocorrência de chuvas ácidas nessa região, ocorrendo casos de pH com valores menores de 4,0. As cargas médias anuais desses parâmetros estão acima dos valores médios encontrados em regiões industrializadas da Europa e dos Estados Unidos. (LUCA, 1990)

1.1.2. Processos de remoção de enxofre de efluentes gasosos.

Existem processos que recuperam o SO₂ na forma de algum produto de interesse comercial e os processos com formação de resíduos. Os métodos que objetivam apenas remover o SO₂, sem recuperação, podem converter um problema de poluição atmosférica em poluição das águas ou problema de disposição de resíduos sólidos, enquanto os métodos de recuperação necessitam de mercado para o produto final.

A maior parte dos processos de recuperação de SO₂ o recuperam na forma de SO₂ líquido, ácido sulfúrico ou sulfato de amônio ou cálcio. Entretanto a produção de enxofre elementar pela redução de SO₂ é uma alternativa atraente. Enxofre elementar é um produto facilmente manuseado e estocado e de grande valor comercial. Para produzir enxofre elementar, SO₂ deve ser reduzido. Um material barato e disponível para reduzir SO₂ é carbono. (MOREIRA, 1994)

Um dos processos pioneiros na remoção do dióxido de enxofre é o denominado Bergbau Forschung-Foster Wheeler, que foi originalmente desenvolvido para uso industrial. Este processo de remoção de SO₂ consiste de três etapas básicas. O primeiro passo remove o dióxido de enxofre da corrente gasosa poluída pela adsorção sobre carvão ativado ou coque ativado. A segunda etapa regenera o adsorvente, produzindo uma corrente gasosa com alta concentração de dióxido de enxofre. A terceira etapa trata a corrente gasosa rica em dióxido de enxofre pela redução a enxofre elementar utilizando coque ativado como redutor. (STEINER, 1975)

1.1.2.1. Dessulfurização de gás de chaminé (Flue Gas Desulfurization, FGD).

Um grande número de processos tem sido propostos para remover dióxido de enxofre de vapores gasosos, mas poucos tem alcançado escala comercial. Nos EUA, somente o processo FGD (Flue Gas Desulfurization) utilizando calcáreo ou óxido de cálcio é aceito hoje em dia. (KOHL, 1997)

Existem três tipos diferentes de processos FGD que diferem nas etapas intermediárias do processo e produzem produtos finais diferentes, mas os agentes de remoção são os mesmos para os três processos (calcáreo ou óxido de cálcio).

O primeiro tipo possui como etapa intermediária uma oxidação forçada, da qual resulta como produto final o sulfato de cálcio. Existem 20 processos disponíveis comercialmente. É sem sombra de dúvida o processo mais utilizado. Na oxidação do processo FGD com calcáreo ou óxido de cálcio, ocorre à conversão do sulfito de cálcio em sulfato de cálcio. Na oxidação forçada é injetado um fluxo de ar dentro do lodo que entra no reator ou em um tanque externo a fim de oxidar sulfito de cálcio a sulfato de cálcio. (KOHL, 1997)

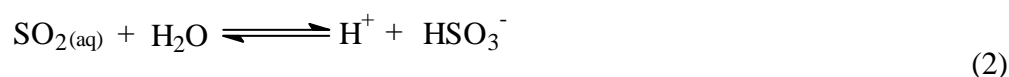
O segundo tipo possui como etapa intermediária uma oxidação inibida, na qual resulta como produto final o sulfito de cálcio. Existem sete processos disponíveis comercialmente. Na oxidação inibida são adicionados aditivos químicos para minimizar a formação de sulfato de cálcio.

O terceiro tipo possui como etapa intermediária uma oxidação natural, na qual resulta como produto final o sulfato e o sulfito de cálcio. Existem 11 processos disponíveis comercialmente.

Tem sido reportado que a oxidação forçada e inibida tem oferecido vantagens sobre a oxidação natural.

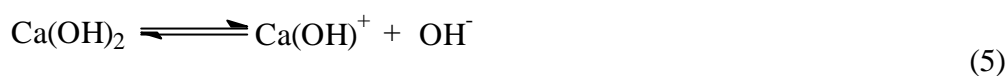
No processo usando calcáreo ou óxido de cálcio como agente redutor, o efluente gasoso entra em contato com um lodo de calcáreo ou de óxido de cálcio. O SO₂ contido neste efluente gasoso reage com este lodo para formar sulfato ou sulfito de cálcio. Estes compostos são coletados como um produto relativamente inerte para posterior disposição enquanto que o gás purificado é descartado na atmosfera.

Quando SO₂ é dissolvido em água, uma porção dele se hidrolisa de acordo com as seguintes equações: (KOHL, 1997)

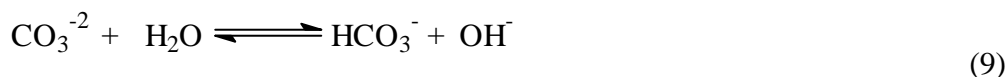
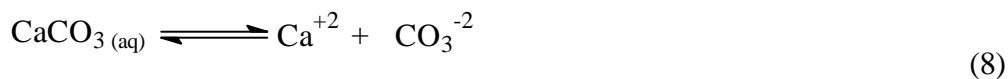


Como indicado pelas equações, a quantidade de dióxido de enxofre absorvida pelo sistema aquoso pode ser aumentada pelo aumento da alcalinidade e pela remoção do HSO_3^- ou SO_3^{2-} . Na presença de óxido de cálcio ou calcáreo, as seguintes reações ocorrem: (KOHL, 1997)

Dissolução do óxido de cálcio:



Dissolução do calcáreo:



Reação com SO_2 dissolvido:

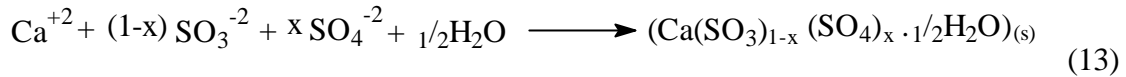


Oxidação:

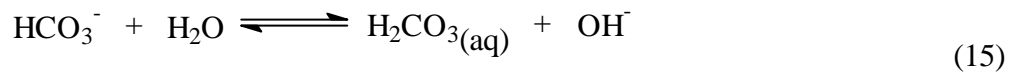
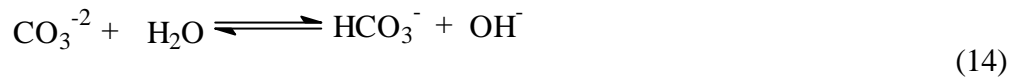




Coprecipitação:



Liberação de CO₂:



1.1.2.2. Processo Claus.

O processo Claus não é um processo de purificação gasosa no verdadeiro sentido da palavra, pois seu principal objetivo é recuperar o enxofre proveniente de gases como H₂S, ou mais comumente, de correntes ácidas contendo H₂S em altas concentrações. Correntes típicas deste tipo são as provenientes de processos de regeneração de líquidos usados na purificação de gases, como o natural e gases de refinaria. Os efluentes gasosos provenientes da planta Claus não possuem valor comercial e são liberados na atmosfera ou direcionados a um sistema de tratamento “fim de tubo”. Mas se a planta Claus tem ou não uma destas unidades de tratamento, o efluente gasoso final é usualmente incinerado para oxidar algum resíduo contendo enxofre a dióxido de enxofre na faixa de 10.000 a 30.000 ppm. As regulamentações do controle de poluição atmosférica existente na maioria dos países industrializados proíbem a descarga de grandes quantidades de

compostos contendo enxofre na atmosfera, por isso o processo Claus com unidade de tratamento gasoso no final é frequentemente um auxiliar em instalações de dessulfurização gasosa e conseqüentemente, ele é considerado de grande significância dentro da tecnologia de purificação gasosa. O processo Claus produz enxofre de alta qualidade. (KOHL, 1997)

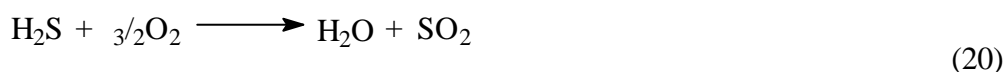
Desde a descoberta do processo Claus em 1883, ele tem sofrido várias modificações. A mais significativa foi introduzida por a I.G. Farben Industrie em 1936 que consistia num passo de conversão térmica seguida de um passo de conversão catalítica. Nos processos usados atualmente, muitos possuem configurações similares em seus conceitos básicos e diferem somente no arranjo dos equipamentos. (KOHL; NIELSEN, 1997)

As reações químicas básicas que ocorrem no processo Claus são as seguintes:

a) estágio catalítico:



b) estágio térmico:



A termodinâmica e a cinética das reações foram rigorosamente investigadas (GANSON, 1953) e foi desenvolvido um roteiro da conversão teórica do H_2S como uma função da temperatura a uma atmosfera de pressão.

O estágio térmico ocorre perto dos 800 °C, e o estágio catalítico perto dos 330 °C. Há que se observar à temperatura do ponto de orvalho da mistura gasosa (236 °C). Quanto mais baixa for a temperatura do estágio catalítico, mais completa será a conversão que poderá ser obtida. Contudo, a operação a temperaturas abaixo do ponto de orvalho do enxofre não é viável por causa de problemas causados pela deposição de enxofre no leito catalítico.

A reação representada na equação 18 é reversível e água aparece como produto da reação. A remoção da água do estágio catalítico aumentaria a conversão, por causa da corrosão do condensado aquoso, que causa o entupimento do equipamento com enxofre sólido. Contudo, a tentativa de diminuir a produção de água tem sido falha. A presença de vapor d'água na reação gasosa através da planta impõe um limite no grau de conversão.

Uma outra limitação na conversão é a ocorrência de reações paralelas, devido à presença de CO_2 e hidrocarbonetos leves no gás de alimentação, resultando na formação de COS e CS_2 no estágio térmico do processo. A formação de COS e CS_2 é uma consideração significativa no projeto e operação do processo Claus que requer alta eficiência. O enxofre perdido associado a estes compostos pode ser apreciável.

Com o crescente interesse na poluição atmosférica, a recuperação do enxofre em unidades Claus está aumentando. A eficiência da recuperação do processo Claus está continuamente sendo melhorada através de métodos de operação melhores, projetos e planejamentos mais modernos e eficazes, além do desenvolvimento de processos tecnológicos. Infelizmente a completa conversão do sulfeto de hidrogênio (H_2S) a enxofre elementar nas condições do processo Claus é impedida pelas relações de equilíbrio das reações químicas nas quais o processo é baseado. Como consequência desta limitação, o processo Claus básico é, em muitos casos, inadequado à redução da emissão de compostos sulfurados na atmosfera no nível requerido pelas regulamentações de controle da poluição atmosférica.

O processo Claus é capaz de converter em torno de 97% do H_2S gasoso em enxofre elementar, só que esta corrente gasosa proveniente deste tratamento ainda possui concentrações altas de compostos sulfurados e requer tratamento para satisfazer a regulamentação em muitas jurisdições. Estes compostos de enxofre que representam os 3% ou mais restantes estão na forma de H_2S , SO_2 , COS , CS_2 e vapor de enxofre elementar. Como o processo básico não pode remover todos estes compostos simultaneamente, novas técnicas têm sido consideradas para converter várias formas de enxofre a um composto simples que possa ser removido efetivamente. Algumas escolhas são a completa oxidação à SO_2 e completa redução (e/ou hidrólise) à H_2S .

O processo Beavan Sulfur Removal (BSR) (BEAVON, 1970) é um processo um pouco mais avançado tecnologicamente em relação ao processo Claus clássico, sendo capaz de alcançar uma conversão em torno de 99,9% do H_2S alimentado. Os compostos sulfurados residuais do processo Beavan consistem de COS , com somente traços de CS_2 e

H₂S. O efluente gasoso é praticamente inodoro e pode freqüentemente ser lançado na atmosfera. (BEAVON, 1971)

O “Beavor Sulfur Removal” (BSR) foi desenvolvido juntamente pela Parsons Corp. de Pasadena, Califórnia e a Union Oil Company de California (agora Unocal Corporation de Los Angeles, California). Este processo consiste basicamente de uma hidrogenação inicial e uma unidade de hidrólise para converter todo o composto residual que contém enxofre em H₂S.

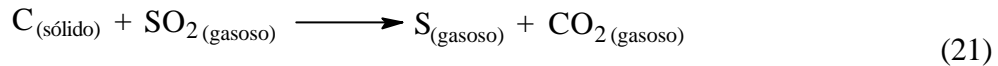
Existem duas formas básicas do processo Claus, que podem ser chamadas de “straight-through” e “split-flow”. A diferença primária é que na configuração do processo “straight-through” todo o fluxo de gás ácido é alimentado através de um forno; já no arranjo do “split-flow”, a maior porção do fluxo de gás é desviada do forno e é alimentada diretamente no primeiro reator catalítico. A seleção da melhor configuração para cada caso específico é baseada na composição da corrente gasosa ácida. Se a corrente gasosa ácida consiste inteiramente de H₂S e CO₂ (i.e. sem hidrocarbonetos) e não há significância no pré-aquecimento do gás, o processo ótimo é determinado pelo percentual de H₂S no gás. Se o gás contém hidrocarbonetos, ou se há necessidade de pré-aquecer o gás, é possível operar o processo “straight-through” com uma corrente gasosa contendo menos que 50% de H₂S. (KOHL; NIELSEN, 1997)

Uma das mais importantes variáveis de controle do processo Claus é a razão de H₂S e SO₂. A máxima conversão requer que esta razão seja mantida constante na proporção estequiométrica de dois moles de H₂S para 1 mol de SO₂. Um desvio apreciável desta razão leva a uma drástica redução na eficiência da conversão. (KOHL, 1997)

O catalisador usado no processo Claus é normalmente a bauxita natural granular ou alumina em forma de “pellets”. (KOHL; NIELSEN, 1997)

1.1.2.3. Processo RESOX.

No processo RESOX, o carvão reage com o SO₂ e produz enxofre elementar de acordo com a equação que segue: (KOHL, 1997)



A reação acontece entre 200 e 400°C, dependendo do tipo de carvão e da concentração de entrada do SO₂. As cinzas e o carvão não reagido são removidos do reator, e podem ser queimados em uma caldeira ou refutados como cinza. A corrente gasosa que sai do reator contém enxofre elementar, H₂S, CO₂, COS e CS₂ e H₂. Um condensador acoplado à saída do reator remove o enxofre elementar da corrente gasosa. O gás segue com os produtos que não são condensados, contendo em torno de 6% H₂S e 4% SO₂, a um incinerador e o gás proveniente da saída deste é retornado a um processo FGD. A conversão do SO₂ a enxofre elementar fica em torno de 90 a 95% e uma quantidade perto de 99,95% de enxofre puro tem sido alcançado.

O processo RESOX usa antracita para reduzir SO₂ gasoso a enxofre elementar. O trabalho de desenvolvimento do processo começou na década de 60. Ele foi testado pela indústria Scholtz Electric Generating Station nos anos 70 e pela Lunen (planta piloto) na Alemanha em 1974. O processo ou variações do mesmo tem sido usado em três indústrias no Japão. (KOHL, 1997)

No processo RESOX, o gás rico em SO₂ procedente de um regenerador Mitsui-BF é enviado ao reator onde entra em contato com a antracita. (KOHL, 1997)

Bergbau-Forschung licenciaram o processo previamente descrito por eles a Mitsui, que desenvolveu e implantou a tecnologia. O processo resultante é chamado Mitsui-BF. A Mitsui tem licenciado seu processo para Uhde na Europa e Geesi nos EUA. Existem quatro plantas comerciais no mundo. A maior delas está na indústria Arzberg, construída em 1987, onde dois sistemas tratam 1,1 milhões m³/h de gás combustível. O processo Mitsui-BF (adsorção com carbono) é usado em uma refinaria em Chita-Japão e trata o gás combustível de uma caldeira de craqueamento catalítico. As conversões de SO₂ e NO_x chegam a 90 e 60%, respectivamente. (KOHL, 1997)

1.1.2.4. Resumo dos diferentes processos existentes para remoção de enxofre de correntes gasosas.

Kohl (KOHL, 1997) apresentou um resumo dos diferentes processos existentes para remoção de enxofre de correntes gasosas.(Tabelas I)

Tabela I. Resumo dos diferentes processos existentes para remoção de enxofre de correntes gasosas.^a

Tipo de processo	Categoria Geral	Número de processos comercialmente disponíveis
	Metais Alcalinos-Terrosos	47
	Metais alcalinos	14
	Compostos de amônia	5
	Compostos de alumínio	-
Adsorção em líquidos	Compostos de ferro	-
	Ácido sulfúrico	-
	Bases orgânicas	2
	Água	1
	Solventes físicos	1
	Sais fundidos	-
	Adsorção por partículas	Spray dry (NaCO ₃ e cal)
Adsorção por sólidos		Reação
	Adsorção	5
Conversão em fase gasosa	Oxidação	2
	Redução	0

^a KOHL, 1997

1.2.Enxofre

As duas formas alotrópicas são o *enxofre* α (ortorrômbico ou octaédrico) e *enxofre* β (romboédrico ou trigonal). (DONOHUE, 1961)

A estrutura molecular do enxofre é determinada pelos ângulos de ligação α e β e o ângulo diédrico γ (FIGURA 1)

Um cristal é formado por diversas células unitárias arranjadas tridimensionalmente (esse arranjo é também chamado de rede cristalina). A célula unitária é a menor estrutura que representa um cristal. Existem células unitárias com sete tipos de simetria (cúbico, tetragonal, ortorrômbico ou octaédrico, romboédrico ou trigonal, hexagonal, monoclínico e triclínico) que se diferenciam pela relação entre seis parâmetros de rede. Os seis parâmetros de rede que definem a célula unitária são: a , b e c , que indicam o comprimento dos três eixos, e α , β e γ que são os três ângulos existentes em um vértice da célula. (FIGURA 2)

O enxofre α é ortorrômbico, com 128 átomos na célula unitária, sua estrutura é baseada no empacotamento de moléculas S_8 sendo 16 por célula unitária, segundo análises de raios-X. Os parâmetros que definem a sua célula unitária são: $a = 10,44 \text{ \AA}$, $b = 12,84 \text{ \AA}$, $c = 24,37 \text{ \AA}$. As constantes moleculares são: S-S ligação linear, $\alpha = 2,037 \text{ \AA}$; S-S-S ligação angular, $\beta = 107,8^\circ$ e S-S-S-S ângulo diédrico, $\gamma = 99,3^\circ$. A molécula pode ser imaginada como dois quadrados de átomos de enxofre, separados por $0,99 \text{ \AA}$, o plano de um, paralelo ao plano do outro, mas rotacionados 45° . (FIGURA 3) (WARREN, 1935; ABRAHAMS, 1955)

As estruturas do enxofre β e γ ainda não foram completamente determinadas, apesar de ambas serem provavelmente baseadas no empacotamento de moléculas S_8 . O pequeno calor de transição (95 cal/g átomo) de enxofre α para enxofre β sugere que, tal como o enxofre α , o enxofre β seja octaédrico. O enxofre β possui 48 átomos na célula unitária. Esta estrutura para um anel de oito membros deve envolver desordem e rotação livre. Cristais de enxofre γ são monoclínicos ($a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) e possuem 32 átomos na célula unitária. (DONOHUE, 1961)

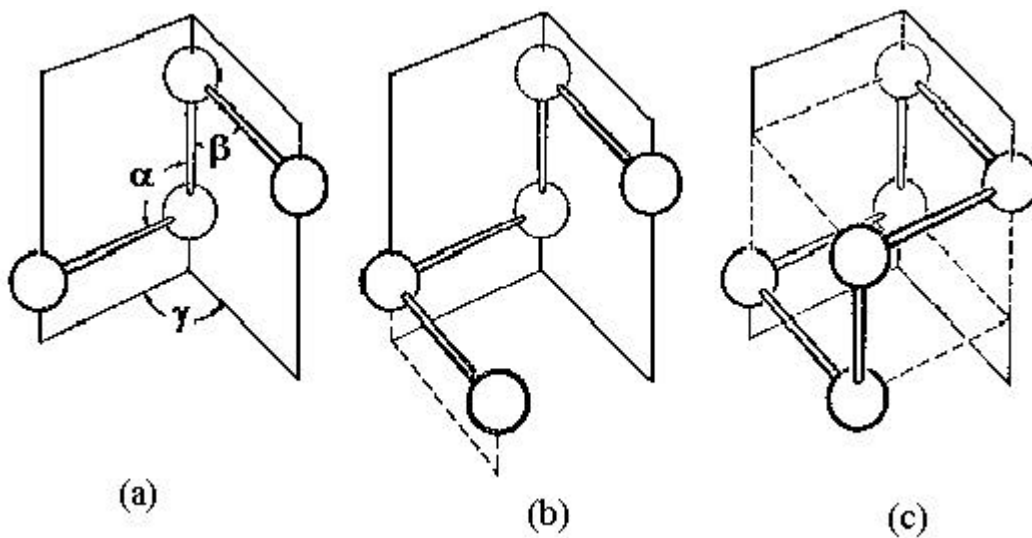
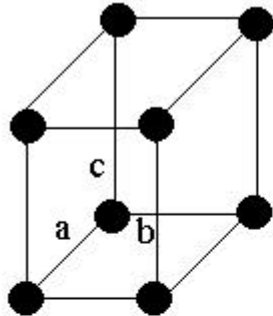


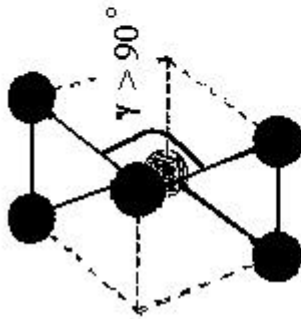
FIGURA 1. a) Um grupo de quatro átomos com dois ângulos de ligação α e β e o ângulo diédrico γ todos iguais a 90° ;
 b) O mesmo, com um quinto átomo adicionada a posição *cis*, poderia também ser *trans* com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
 c) O mesmo, com um sexto átomo adicionado como antes, ligado no vértice de um cubo.



Ortorrômbico ou Octaédrico (S_8)

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Romboédrico ou Trigonal (S_6)

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

FIGURA 2. Definição das relações entre os dois tipos de simetria do enxofre e os parâmetros de rede de suas células unitárias.

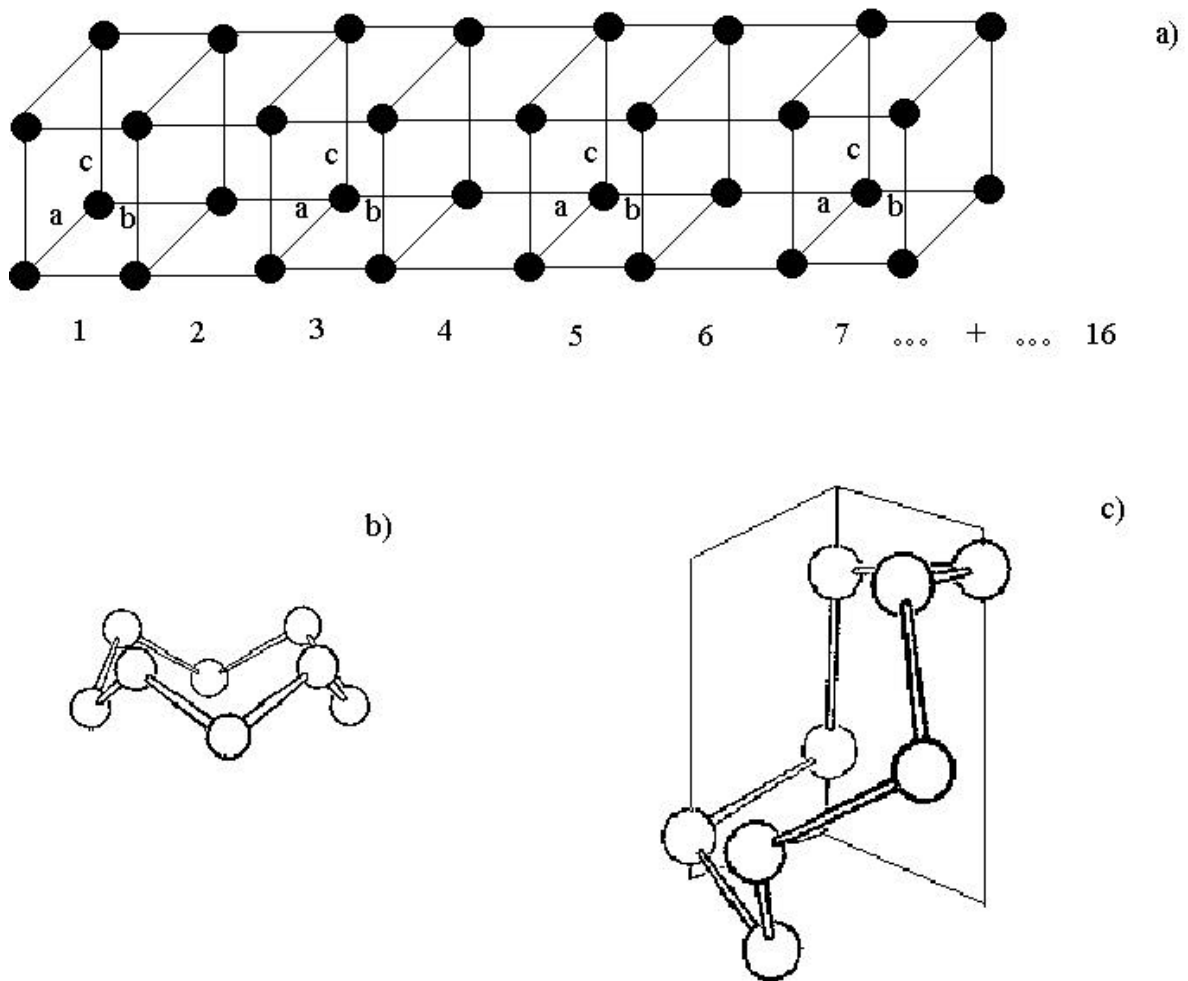


FIGURA 3. a) A molécula do enxofre α que possui 128 átomos na célula unitária pode ser imaginada como dezesseis quadrados contendo cada um oito átomos de enxofre, separados por $0,99 \text{ \AA}$, com o plano de um paralelo ao plano do outro, rotacionados a 45° ;

b) A molécula S_8 com oito membros pendurados, comparar com a letra c;

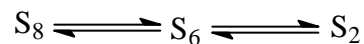
c) Um grupo de oito átomos adicionados com dois ângulos de ligação α e β igual a 105° , e o ângulo diédrico γ igual a 102° .

Os cristais de enxofre ρ são trigonais com 18 átomos na célula unitária. A estrutura é baseada no empacotamento de moléculas S_6 (3 por célula unitária). As constantes moleculares são: S-S ligação linear, $\alpha = 2,059 \text{ \AA}$; S-S-S ligação angular, $\beta = 102,2^\circ$; S-S-S-S ângulo diédrico, $\gamma = 74^\circ$. (FIGURA 4)

Não existe medida direta da capacidade calorífica do enxofre acima do seu ponto de ebulição. A temperatura do ponto de fusão do enxofre é de 119°C (monoclínico) ou 113°C (ortorrômbico), e seu ponto de ebulição, 447°C .

No ponto de ebulição o enxofre consiste na sua maioria das espécies S_8 e S_6 , as quais se dissociam à S_2 à medida que a temperatura aumenta. A dissociação é completa à forma diatômica, S_2 a 850°C . Subseqüente dissociação a enxofre monoatômico requer temperaturas acima de 1500°C .

O peso molecular médio do enxofre gasoso na região do ponto de ebulição está entre S_8 e S_6 , e as densidades do vapor observadas podem ser explicadas pela dissociação: (PREUNER, 1909)



Entre 300 e 350°C , a concentração de S_2 é muito pequena, podendo ser desprezada. O único equilíbrio a ser considerado é:



Com constante de equilíbrio K_1 ,

$$K_1 = (S_6)^4 / (S_8)^3 \tag{23}$$

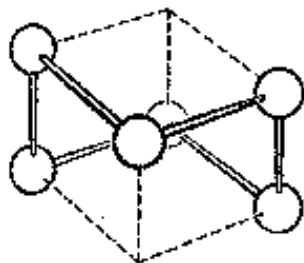


FIGURA 4. A molécula S₆ com seis membros pendurados. O ângulo da ligação normal S-S-S de aproximadamente 102,2^o resulta numa conformação obtusa, maior que um cubo.

Entre 350 e 850 °C, outros dois equilíbrios:



Com constantes de equilíbrio K_2 e K_3 , (STULL, 1968)

$$K_2 = (S_2)^4 / (S_8) \quad (26)$$

$$K_3 = (S_2)^3 / (S_6) \quad (27)$$

O peso molecular médio do vapor de enxofre aumenta com o decréscimo da temperatura e com o aumento da pressão parcial de enxofre. Por exemplo, a uma pressão parcial de enxofre de 0,05 atm, e a temperaturas abaixo de 1484 °C, o vapor de enxofre é predominantemente S_6 e S_8 , enquanto que à mesma pressão parcial, mas a temperaturas acima de 2120 °C, o enxofre é principalmente S_2 . Por exemplo, a constante de equilíbrio para a reação; (KOHL; NIELSEN, 1997)



decrece com a temperatura quando S_6 e S_8 são formados e aumenta com a temperatura quando S_2 é formado.

1.3. Carbono

1.3.1. Carbono cristalino.

A forma alotrópica do carbono cristalizado no sistema cúbico é o diamante, que é termodinamicamente estável a pressões acima de 6 gigaPascal à temperatura ambiente. A baixas pressões converte-se rapidamente em grafite a temperaturas acima de 1900 K em uma atmosfera inerte. Apresenta uma dureza 10 na escala de Mohs. Em geral incolor, pode apresentar-se com uma gama muito grande de tonalidades, chegando até ao negro, que só serve para finalidades industriais. Sua dureza e sua transparência o tornam uma pedra preciosa de grande valor. É inatacável pelos ácidos, porém sofre fratura com facilidade. (CARRARO, 1977) (FIGURA 5)

A ligação química entre os átomos de carbono é covalente com hibridização sp^3 . (MARSH, 1997; MOREIRA, 1994)

O grafite é outra forma alotrópica do carbono que consiste de camadas de átomos de carbono arranjados num sistema hexagonal. As camadas são empilhadas paralelamente em uma ordem cristalina tridimensional. Existem duas formas alotrópicas com diferentes empilhamentos: hexagonal e romboédrico. As ligações químicas dentro das camadas são covalentes com hibridização sp^2 . As fracas ligações entre as camadas são comparáveis às ligações de van der Waals. (MARSH, 1997)

A disposição dos átomos de carbono grafítico em camadas favorece o deslizamento de uns sobre os outros. Por isso o grafite é usado como lubrificante sólido, como moderador em reatores nucleares e principalmente como um material reforçador em compostos de fibra de carbono. (CARRARO, 1977)

A estrutura laminar e muito solta do grafite possibilita que muitas moléculas e íons penetrem entre as suas camadas, formando compostos laminares. Há dois tipos básicos, aqueles em que o grafite, que tem uma boa condutividade elétrica, torna-se um péssimo condutor e aqueles que mantêm e melhoram a alta condutividade elétrica.

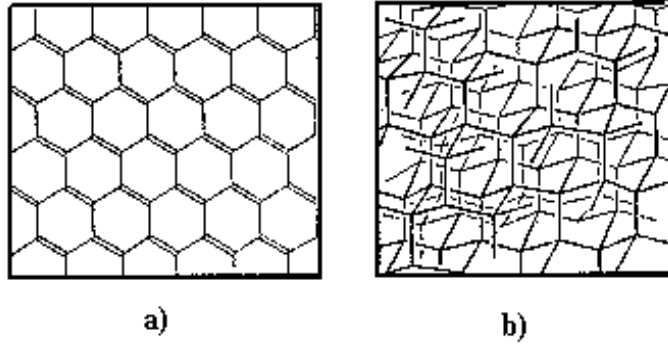


FIGURA 5. Esquema das estruturas reticulares de grafite (a) e diamante (b).

Somente se conhecem duas substâncias do primeiro tipo, o óxido de grafite e o fluoreto de grafite. O óxido de grafite se obtém tratando o grafite com fortes agentes oxidantes aquosos, como o ácido nítrico e o permanganato de potássio. Sua composição não é totalmente fixa e reprodutível, mas se aproxima de C_2O com um pouco de hidrogênio presente; a separação das camadas aumenta de 6 ou 7 Å, e acredita-se que os átomos de oxigênio se encontram em pontes C-O-C através das posições meta, e em grupos ceto e enol, sendo estes últimos bastante ácidos; por conseguinte, as camadas de grafite perdem seu caráter insaturado.

O fluoreto de grafite se obtém por fluoração direta do grafite a aproximadamente 600 °C. Quando se usam temperaturas mais baixas, obtém-se compostos deficientes em flúor, mas a condições apropriadas, se pode obter e reproduzir o $(CF)_x$ branco estequiométrico. Na realidade, devido às pequenas partículas usuais do grafite ($10^2 - 10^3$ Å), a formação de grupos CF_2 nas bordas das camadas, conduz a uma estequiometria em torno de CF_1 . O espaçamento das camadas é de aproximadamente 8 Å, e em sua maior parte, está em ângulo. O CF_x tem propriedades lubrificantes como o grafite, mas é superior em sua resistência à oxidação.

Exemplos de alguns materiais do tipo grafite e suas propriedades:

a) Compostos intercalados: composto intercalado significa a habilidade do material altamente gráfitico de incorporar, individualmente, um número aparentemente infinito de compostos inorgânicos entre as camadas planares do cristal. Eles têm considerável interesse na química inorgânica e são uma grande promessa como supercondutores. (MARSH, 1997)

Os compostos intercalados eletricamente condutores se formam pela inserção de átomos, moléculas ou íons entre as camadas do grafite. Para qualquer espécie inserida, em geral se pode obter uma série completa de composições estequiométricas, referindo-se a freqüência com que se vão invadindo as camadas do grafite.

Entre os primeiros compostos entrelaçados descobertos estão os de grafite e metais alcalinos, que se prepara facilmente por reação térmica direta. Os compostos de céσιο, rubídio e potássio possuem composição C_8M , o lítio possui composição C_6Li . O sódio não forma um composto mais concentrado que o $C_{64}Na$. Todos os compostos de metais alcalinos se inflamam com a umidade do ar e reagem de forma explosiva com a

água. Sua condutividade elétrica é mais alta do que a do grafite e alguns compostos são supercondutores.

Entre uma grande quantidade de espécies inseridas nos compostos entrelaçados estão o Cl_2 , Br_2 , halogênios, óxidos e sulfetos de metais. Todos estes formam compostos entrelaçados de forma espontânea por contato. Todavia, outros mais se formam por eletrólise. Com agentes mais fortes, se podem obter compostos de uma condutividade excepcionalmente alta. Alguns materiais de grafite com AsF_5 têm uma condutividade superior à do cobre. (COTTON, 1998)

Primeiramente descoberto por Fredenhagem em 1926, os intercalados de grafite com metais alcalinos estão entre os mais antigos compostos entrelaçados. Grafite pode reagir com ácidos de Lewis, como os halogênios, ou com bases de Lewis, como os metais alcalinos, para formar compostos entrelaçados nos quais o arranjo gráfico planar dos átomos de carbono é largamente preservado. (FREDENHAGEM, 1926)

Existem cinco caminhos para intercalar potássio, rubídio e céσιο no grafite: (1) aquecendo o grafite e o metal alcalino a uma pressão justamente acima da pressão de decomposição do estágio desejado, (2) aquecimento direto com quantidades conhecidas do material, (3) eletrólise do metal, (4) utilizando uma solução amina-metal alcalino, (5) troca do radical negativo do metal aromático. (FREDENHAGEM, 1926)

Sódio não reage com grafite, mas se reagir será similar ao potássio e ao lítio, com carbono amorfo produzirá C_{64}Na como o composto mais concentrado. Carbono amorfo reage de maneira similar com potássio, rubídio e céσιο.

O calor de formação do K-grafite é em torno de $-6,3$ kJ/g átomo de carbono. A absorção do vapor de potássio pelo grafite ocorre indicando a formação de vários estágios de compostos a diferentes temperaturas: C_8K (250-318 °C), C_{24}K (356-420 °C), C_{36}K (420-487 °C), C_{48}K (479-508 °C), C_{60}K (>500 °C). A seqüência do empilhamento do intercalado K-grafite tipo C_8K é ilustrado na FIGURA 6.

A natureza não isotrópica do grafite leva à formação de compostos lamelares que incluem, em adição aos metais alcalinos, F_2 , Cl_2 , Br_2 , FeCl_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , etc. Um grande número de substâncias simples e compostos podem penetrar nas camadas do grafite, separando-as e formando camadas intermediárias. Deve ser notado que os reagentes inseridos são parcialmente ionizados. Isto implica que a camada de carbono é capaz de doar ou receber elétrons, e dois tipos de compostos lamelares podem ser distinguidos, aqueles em que a camada de carbono possui carga positiva e aqueles com carga negativa no composto formado.

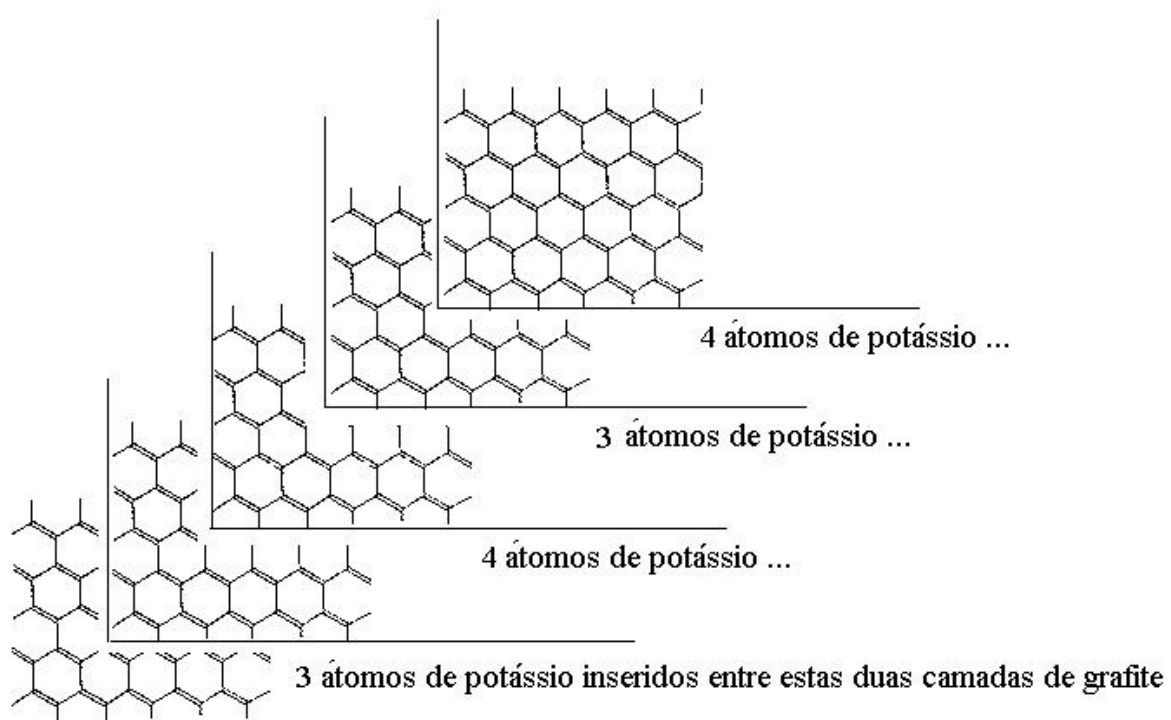


FIGURA 6. Seqüência do empilhamento do intercalado de grafite e potássio com estrutura C_8K . Altura entre as camadas, 5.4 Å.

Por causa da sua natureza semimetálica, o grafite pode ser um receptor ou um doador de elétrons.

Em alguns compostos intercalados de metal-alkalino e grafite, a camada metálica inserida é parcialmente ionizada positivamente. Esta ionização é devido à transferência de elétrons do metal alkalino para a camada de carbono. Como consequência, a condutividade elétrica é de 10 a 20 vezes maior nestes compostos do que no grafite. Outros têm uma camada inserida que é parcialmente ionizada negativamente. A alta condutividade elétrica nestes compostos é devido ao aparecimento de novas cargas as quais são vacâncias criadas na banda e são, portanto positivas; (WEN, 1980)

b) Microgotas de mesocarbono: durante a pirólise térmica do petróleo a aproximadamente 450 °C, a mesofase ou sistema de cristal líquido aparece como esferas brotando de dentro do piche. Elas podem atingir aproximadamente 25 µm de diâmetro antes de começar a fundir. Atualmente existe uma tecnologia em desenvolvimento, que utiliza estas esferas chamadas de microgotas de mesocarbono (MCMB), na fabricação de pequenos grafites isotrópicos granulados de alta densidade, que são requeridos em reatores nucleares. As vantagens em usar MCMB na produção de grafites sintéticos são: baixo contingente volátil, grafite de maior densidade e controle sobre a textura ótica (cristalinidade) do grafite. (MARSH, 1997)

c) Carbono pirolítico: é uma forma bem ordenada de carbono, aproximando-se da qualidade do grafite cristalino. Foram desenvolvidos juntamente com grafites de nível nuclear, como material para revestimento de elementos de freios a disco de aeronaves. Concede força e resistência à oxidação, mas o preço é alto; (MARSH, 1997)

d) Grafite isotrópico de alta densidade: Este é mais denso e mais isotrópico quando comparado com grafites sintéticos convencionais. A sua estrutura é muito fina, possui textura ótica homogênea e é muito denso. O grau de grafitização controla criticamente as propriedades do seu uso e este grau deve ser cuidadosamente controlado em conexão com a aplicação prática deste grafite. O grafite isotrópico de alta densidade tem aplicação em semicondutores, aplicações metalúrgicas, aplicações como eletrodo em máquinas de descarga elétrica, é usado como material essencial na fabricação de

reatores nucleares, como escovas de carbono para máquinas elétricas, selos mecânicos, freios, e lâminas de carbono. (OYA, 1997)

Uma grande variedade de retículos de carbono, diferentes dos que ocorrem naturalmente como o diamante e o grafite têm sido propostos recentemente. Como exemplo tem-se os fullerenos e nanotubos, que constituem na sua forma esferas, ou esferas dentro de esferas dentro de esferas, ou cilindros de átomos de carbono arranjados em formas hexagonais ou pentagonais. (FIGURA 7) (DIEDERICH, 1992)

O interesse nas estruturas e propriedades de novos alótropos de carbono é derivado de seu relevante potencial nos processos de combustão e formação de fuligem. (DIEDERICH, 1992)

Em 1990 o composto C_{60} foi isolado da fuligem produzida pelo aquecimento resistivo do grafite sob atmosfera inerte. (WOLFGANG, 1990)

Sua estrutura está bem definida e é altamente estável. (FIGURA 8)

Os fullerenos e nanotubos são materiais muito interessantes, são produzidos por novas tecnologias. Possuem um grande potencial como catalisadores, lubrificantes e tem importantes propriedades eletrônicas (supercondutividade). (MARSH, 1997)

O carbono pode possuir além das formas cristalinas como visto anteriormente, a forma amorfa onde o sólido que não apresenta organização interna cristalina. (CARRARO, 1977)

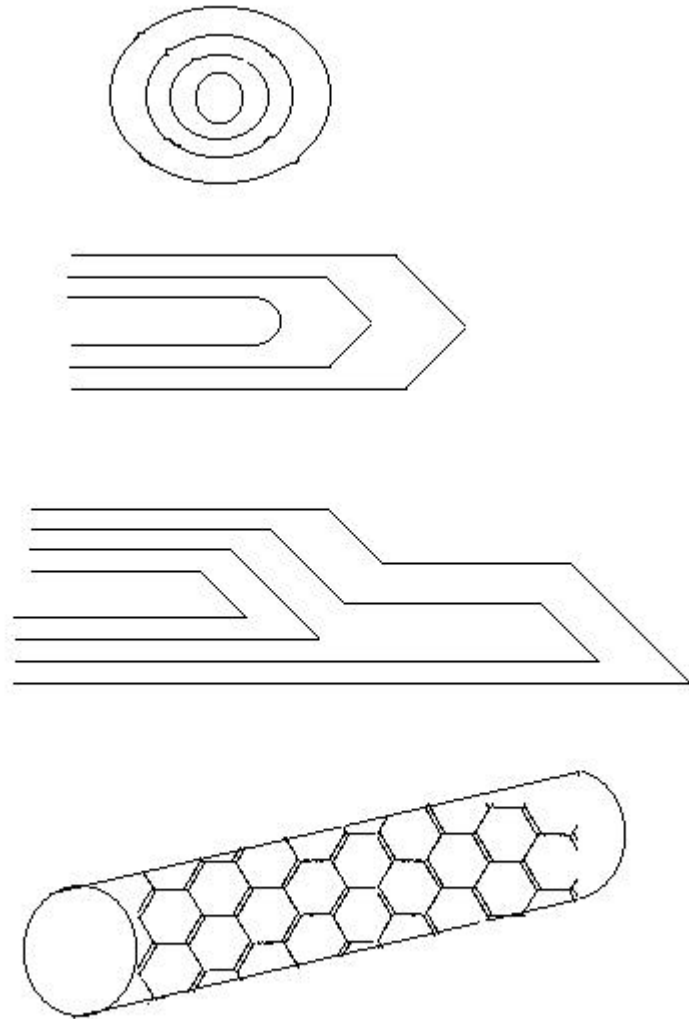


FIGURA 7. Estruturas de nanotubos: estruturas em camadas concêntricas, diferentes morfologias da extremidade de nanotubos e um nanotubo com suas extremidades omitidas.

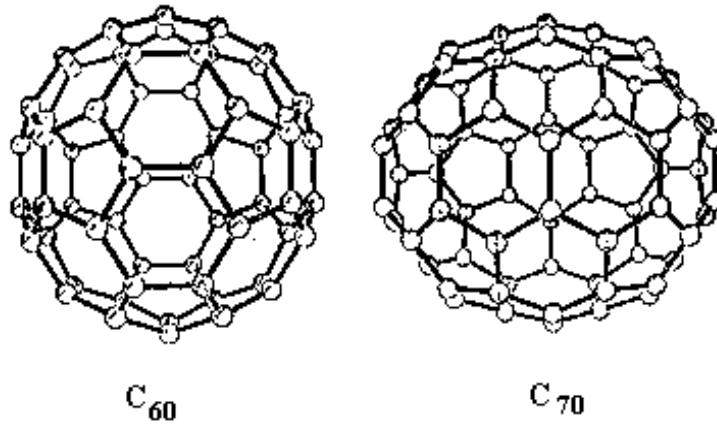


FIGURA 8. Estruturas moleculares de alguns fullerenos isolados na forma pura.

1.3.2. Carbono amorfo.

A classificação de carbonos amorfos (α -C) geralmente está baseada no exame de suas propriedades macroscópicas, tal como densidade, dureza e transparência ótica. Eles podem ser divididos basicamente em: (MOREIRA, 1994)

a) Carbono amorfo evaporado (e-C): é produzido pela evaporação num feixe de elétrons ou arco de carbono, e tem características macroscópicas semelhantes ao grafite, uma vez que é preto e mole com densidade de aproximadamente 2 g/cm^3 . A natureza essencialmente gráfica do e-C é microscopicamente estabelecida pelo domínio de ligações locais sp^2 . Estudos da estrutura fina por absorção de raios-X desses materiais indicam a proporção de 60 % de ligações sp^2 a 30°C e 90 % a 1050°C .

b) Filmes de carbono amorfo hidrogenado (α -C:H): geralmente são produzidos pela deposição de plasma ou deposição num feixe iônico de hidrocarbonetos gasosos. A concentração de hidrogênio nesses filmes varia de 20 a 60 %, e esta afeta profundamente suas propriedades. O material mostra algumas propriedades semelhantes ao diamante, consequência do aumento de sítios sp^3 na amostra, que foi provado diretamente por métodos de ressonância magnética nuclear; (KAPLAN, 1985)

c) Carbono amorfo tipo-diamante (i-C): consiste de filmes de carbono depositado em feixe iônico sem ou com uma mínima concentração de hidrogênio. Esses filmes são realmente semelhantes ao diamante, pois exibem transparência ótica e baixa condutividade.

Carbono exclusivamente amorfo, portanto é um material muito difícil de se obter, podendo ser encontrado com predominância em alguns tipos de materiais como, por exemplo, no carvão vegetal. (MOREIRA, 1994)

d) Carbono principalmente amorfo: Carvão vegetal, resíduo da destilação seca da madeira. A madeira ao ser aquecida fornece produtos voláteis, ácido pirolenhoso, alcatrão e carvão vegetal. (CARRARO, 1977)

e) Carvão animal: obtido através da calcinação de ossos e sangue.

f) Carvão fóssil ou mineral: resulta da fossilização da madeira soterrada. Conforme a porcentagem de carbono são classificados em turfa, linhito, hulha e antracita. Seu poder calorífico e suas qualidades industriais assim como a cristalinidade, chegando perto da forma grafítica, aumentam na ordem citada.

g) Coque: é uma mistura de estrutura cristalina, amorfa e sais. Derivado da destilação seca da hulha. Possui uma estrutura bastante complexa. (CARRARO, 1977)

Em Santa Catarina o carvão predominante é o carvão mineral, com características betuminosas. Possui impurezas, como rejeitos de pirita que é uma fonte de enxofre e ferro, possui ainda em torno de 65% de cinzas e de 5 – 8% de enxofre.

O carvão ativado é um carvão processado para desenvolver alto grau de porosidade e uma extensa área superficial interna. (PERUCH, 1997) Neste trabalho foi utilizado o carvão de origem vegetal que sofreu um processo de ativação.

O carvão natural é um material heterogêneo composto de carbono, hidrogênio, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio e titânio além de traços de todos os elementos presentes na crosta terrestre. Entretanto, o carbono é o material mais abundante. Os elementos são combinados, formando compostos químicos de natureza orgânica ou inorgânica e desta forma, o carvão compreende a matéria mineral (compostos inorgânicos cristalinos) e a matriz orgânica. (MOREIRA, 1994)

A matéria mineral e a matriz orgânica do carvão são intimamente misturadas. O silício é frequentemente o principal componente elementar da matéria mineral do carvão, constituindo 1 a 4 % do peso do carvão livre de umidade. Alumínio e ferro são em seguida os mais abundantes, com concentração no intervalo de 0,3 a 2,5 % e o cálcio ao redor de 0,1 a 2,5 %. Titânio, magnésio, sódio e potássio ocorrem em menores quantidades, enquanto enxofre inorgânico (mineral) está na faixa de 0 a 2 % ou mais no carvão livre de umidade. (MOREIRA, 1994)

Os sítios ativos de carvões são fornecidos por irregularidades superficiais, onde as forças de valência resultantes induzem transferência de elétrons causando ligações sólido-gás ou quimissorção. (MOREIRA, 1994)

O teor de cinzas e sua composição variam com a matéria prima usada na produção do carvão ativado. Os componentes da cinza podem ser os silicatos, aluminossilicatos, já em menor quantidade o cálcio, magnésio, ferro, potássio, sódio, e

em pequenos traços o zinco, chumbo, estanho, cobre, boro, vanádio. Estes componentes da cinza possuem um importante papel nos processos de adsorção, eles modificam a interação entre a superfície do carbono e a molécula que está sendo adsorvida.

Um importante aspecto na química do teor de cinzas é a possibilidade delas possuírem um efeito catalítico. É estabelecido que complexos como ferro, cálcio e compostos alcalinos exibem diferentes graus de efeito catalítico. Este efeito catalítico não só modifica a velocidade da reação como também influencia o desenvolvimento e formação de poros seletivos. É sabido que compostos alcalinos promovem a formação de microporos, enquanto que compostos alcalino-terrosos e metais de transição desenvolvem mesoporos. (RODRIGUEZ-REINOSO, 1997)

A eficiência do carvão ativado depende do seu acesso à área superficial interna, onde a adsorção física acontece (forças de van der Waals), e também da presença de sítios ativos, onde a adsorção química pode acontecer (forças de valência muito forte). Apesar da tendência em considerar tradicionalmente a porosidade e a área superficial como sendo os parâmetros que definem a qualidade do carvão ativado, tem-se ultimamente admitido que a superfície química do carvão vale como uma importante regra nas suas propriedades adsorptivas. (PERUCH, 1997)

De acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), os poros do carvão são divididos por diâmetro (d) em macroporos ($d > 500 \text{ \AA}$), mesoporos ou poros de transição ($20 < d < 500 \text{ \AA}$) e microporos ($d < 20 \text{ \AA}$). (PERUCH, 1997)

O tamanho dos poros usado na adsorção de líquidos é usualmente 30 \AA ou maior, permitindo uma difusão mais rápida. Já o tamanho do poro do carvão usado na adsorção gasosa é menor que 30 \AA . (PERUCH, 1997)

Apesar da maioria da adsorção acontecer nos microporos do carvão ativado, os meso e macroporos são importantes no processo de adsorção, porque eles servem como passagem para as moléculas do adsorbato chegarem aos microporos. (RODRIGUEZ-REINOSO, 1997)

Os carvões ativados usuais não são capazes de adsorver moléculas seletivamente, de diferentes dimensões. Mas trabalhos consideráveis estão sendo desenvolvidos com este propósito e tem o nome de carvão tipo 'peneira molecular', que objetiva a separação seletiva de moléculas com diferentes tamanhos moleculares.

As propriedades adsorptivas do carvão ativado não são somente determinadas pela sua estrutura porosa, mas também pela sua composição química. No grafite, com

uma estrutura altamente orientada, a adsorção acontece principalmente pela dispersão dos componentes das forças de van der Waals, mas as lâminas aromáticas imperfeitas do carvão ativado que resultam na valência saturada incompleta e elétrons não apareados, influenciam o comportamento da adsorção, especialmente para moléculas polares ou polarizáveis.

A presença de oxigênio (>15 mol %) e hidrogênio (>30 mol %) na superfície do carvão tem um grande efeito nas propriedades adsorptivas do mesmo. A origem destes grupos superficiais pode ser da matéria prima original, do processo de ativação ou introdução após a preparação via pós-tratamento.

Muitos métodos têm sido utilizados para caracterizar os grupos superficiais oxigenados usando técnicas experimentais como titulação ácido-base, FTIR e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X. (RODRIGUEZ-REINOSO, 1997; MARSH, 1997)

1.3.3. Química superficial do carvão ativado.

Grupos superficiais oxigenados são de longe os mais importantes no comportamento da adsorção do carvão ativado. Na borda do plano basal do carvão ativado, onde ligações no plano são determinadas, os átomos de carbonos são insaturados. Estes locais estão associados a uma alta concentração de elétrons desemparelhados e, portanto possuem uma significativa capacidade de quimissorção. No grafite, a borda da área é pequena quando comparada ao plano basal e portanto a quimissorção de oxigênio é pequena. O plano basal do carvão ativado pode conter vários defeitos, deslocamentos e descontinuidades, que servem como sítio para a quimissorção do oxigênio. Como o carvão ativado possui grande porosidade e conseqüentemente grande área superficial interna por unidade de peso, há uma grande capacidade para quimissorver oxigênio. Quando uma molécula de oxigênio é introduzida na superfície do carvão ela pode ser adsorvida fisicamente, reversivelmente ou sofrer uma quimissorção na superfície, dependendo principalmente da temperatura na qual a adsorção está sendo conduzida. Em termos gerais, a baixas temperaturas a adsorção é completamente reversível, com o aumento da temperatura, a quimissorção do oxigênio aumenta e as moléculas dissociam-se em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono para formar compostos superficiais oxigenados. (RODRIGUEZ-REINOSO, 1997)

Os grupos superficiais carbono-oxigênio do carvão ativado não são formados exclusivamente pela reação com oxigênio, mas eles podem resultar também da reação com vários outros gases oxidantes (ozônio, óxido nítrico, óxido nitroso, dióxido de carbono, etc.), e soluções oxidantes (ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, etc.). A natureza e a quantidade de complexos superficiais oxigenados de um dado carvão ativado é afetada pela sua área superficial, tamanho de partícula, teor de cinzas, temperatura e grau de carbonização.

A natureza precisa das estruturas carbono-oxigênio não está inteiramente estabelecida, mas resultados de muitos estudos usando diferentes técnicas experimentais concluem que pode haver diversos tipos de grupos funcionais oxigenados. A presença destes grupos dá ao carvão ativado um caráter ácido-base. Muitas informações sobre a natureza dos complexos superficiais oxigenados do carvão ativado têm sido obtidas da adsorção de ácidos e bases. Em geral, quando o carvão ativado é exposto a oxigênio numa faixa de temperatura de 200 a 700 °C, ele adsorve uma quantidade significativa de base. A capacidade de adsorver complexos básicos é maximizada pelo tratamento perto

dos 400 °C. Contudo, se o carvão ativado é exposto a oxigênio abaixo de 200 °C e acima de 700 °C, ele adsorve ácidos. A faixa de temperatura para o desenvolvimento de propriedades ácidas e básicas não é rígida e as propriedades de adsorção ácido-base do carvão ativado podem variar dependendo das condições de pré-tratamento. Pouco se sabe sobre a natureza e efeitos dos grupos superficiais oxigenados sobre o caráter básico do carvão ativado. A teoria mais convincente diz que a adsorção de ácidos pelo carvão ativado resulta de interações físicas, uma noção suportada por a adsorção reversível de ácidos, enquanto que a adsorção de bases é irreversível e significativamente maior. (RODRIGUEZ-REINOSO, 1997)

Os principais grupos superficiais oxigenados presentes no carvão ativado são: carboxilo, fenol, quinona, lactona, anidrido, e peróxidos cíclicos. O estudo da química destas superfícies tem envolvido métodos de investigação indiretos, tal como a neutralização seletiva e a dessorção com temperatura programada. Estes estudos mostraram que os grupos superficiais oxigenados decompõem-se sobre aquecimento, os gases liberados consistem principalmente de dióxido de carbono a baixas temperaturas e predominantemente monóxido de carbono a altas temperaturas. É sugerido que a evolução do dióxido de carbono é devido à decomposição grupos carboxilos e lactonas superficiais, enquanto que a decomposição do grupo carbonilo é responsável pela evolução do monóxido de carbono. A natureza exata destes grupos superficiais tem sido investigada através de estudos de reações químicas específicas e por técnicas espectroscópicas, e existe um consenso geral sobre dois fatos: 1) existe uma variedade de grupos funcionais ácidos, especialmente quinona, fenol e carboxilos, e 2) a acidez do carvão ativado geralmente aumenta com a quantidade de oxigênio. (RODRIGUEZ-REINOSO, 1997)

Os óxidos superficiais sobre carvões, coques ou grafite têm considerável influência nas propriedades superficiais do substrato e também são importantes intermediários na oxidação desses materiais. (MARCHON, 1988)

Em reações de oxidação e gaseificação do carvão a reatividade aumenta com o teor de cinzas, especialmente os componentes minerais como óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, que têm sido apontados como os responsáveis pela catálise. Aparentemente ele segue um mecanismo redox, onde o catalisador participa do ciclo entre a forma oxidada e a forma reduzida transferindo oxigênio do reagente para a superfície do carbono. No processo de redução do SO₂, esses sais apresentam resultados

que garantem sua eficiência. Foi observado na redução de SO₂ por coque com diferentes teores de cinza e diversas matrizes carbonáceas mostrando que a presença de matéria inorgânica catalisa a reação. (WOOD, 1984; WEN, 1980)

Sais de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, na forma de carbonatos e nitratos, são efetivos na reação de formação de sulfeto de carbono a partir de coque catarinense e enxofre e também são catalisadores efetivos na redução de SO₂ sobre carbono, tal como nas reações de oxidação de carvão (por O₂, CO₂ ou H₂O), sem, contudo modificar a distribuição de produtos. (MOREIRA, 1994; ABRAMOWITZ, 1976; BISWAS, 1974)

Complexos superficiais carbono-enxofre podem ser formados pelo aquecimento de diferentes fontes de carvão ativado com enxofre, sulfeto de carbono, sulfeto de hidrogênio ou dióxido de enxofre. (CHANG, 1981; PANAGIOTIDIS; RICHTER, 1988; BLAYDEN, 1971)

Esses complexos são altamente estáveis e são responsáveis pelo envenenamento da superfície durante a reação bloqueando sítios reativos de carbono. Em estudos realizados anteriormente (HUMERES, 1994) observou-se que a reação de coque de carvão betuminoso com enxofre produz essencialmente sulfeto de carbono e quantidades desprezíveis de sulfeto de hidrogênio. Os resultados obtidos da reação de diversos coques de Santa Catarina, com enxofre, mostraram que a velocidade da reação é constante até cerca de 12 horas de reação. No período de tempo subsequente a velocidade de formação do sulfeto de carbono diminui lentamente até tornar-se nula, mesmo quando existe carbono no leito, apresentando uma clara inibição da reação.

Algumas informações diretas sobre o caráter da interação entre SO₂ adsorvido e a superfície do carvão ativado foram obtidas de investigações espectroscópicas de absorção no infravermelho. As mudanças espectrais que acompanham a adsorção de SO₂ sobre filmes de carvão ativado mostra o aparecimento de bandas a 1330 cm⁻¹ (ν₃, estiramento assimétrico) e 1140 cm⁻¹ (ν₁, estiramento simétrico). Medidas de dessorção quantitativa revelaram que SO₂ é adsorvido na sua maior parte numa forma que é removida pela evacuação à temperatura ambiente. Entretanto a falta de diferenças nos espectros IR entre a interação física e química de SO₂ não exclui completamente a quimissorção do SO₂, mas é uma evidência que a quantidade de SO₂ adsorvido desta forma é pequena. (ZAWADZKI, 1987; PANAGIOTIDIS, 1988))

No estudo da reação do SO₂ com antracita, observou-se um complexo superficial C-S formado nas interfaces entre os arranjos aromáticos do sólido e que se acumula perto das fissuras na estrutura do sólido. Este pode ser identificado pela mudança da

reflexão da luz e por análises micrográficas. Na presença de vapor d'água este complexo é removido como H_2S . Panagiotidis (PANAGIOTIDIS, 1988) assume que a incorporação do enxofre na estrutura aromática da antracita forma estruturas de dibenzotiofeno condensadas.

A velocidade global de conversão do carbono na reação com SO_2 é determinada pelos seguintes fatores, aumento da área superficial pelo consumo de carbono e formação de complexos superficiais C-S. (PANAGIOTIDIS, 1988)

Puri (PURI, 1971) afirma que o enxofre é parcialmente ligado por adição a centros ativos insaturados e parcialmente por substituição de grupos óxidos sobre a superfície que se decompõe para formar CO a temperaturas maiores.

A análise da reação C- O_2 permite traçar um paralelo com a reação C- S_2 . Oxigênio e enxofre pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica e existe uma série de reações em que o oxigênio e enxofre se comportam mecanisticamente de forma semelhante, sem esquecer, entretanto as diferenças de estabilidade entre os compostos de enxofre e de oxigênio. Portanto é possível que a reação C- S_2 tenha um mecanismo semelhante à reação C- O_2 e os mecanismos propostos para a formação de complexos superficiais C-O possa ser estendido para complexos C-S análogos. (MOREIRA, 1994)

1.3.4. Termodinâmica do Sistema C-O-S.

Os detalhes da termodinâmica da redução direta de SO_2 com carvão são complicados, pois muitas reações podem ocorrer entre as espécies presentes. Lepsoe foi um dos primeiros investigadores a considerar tanto os aspectos cinéticos quanto de equilíbrio do processo por esse motivo considerou um número limitado de reações que ocorrem simultaneamente. (LEPSOE, 1940)

As possíveis reações de redução de dióxido de enxofre com antracita são: (SILLER, 1948)



A energia livre padrão para as reações 29 a 32 é negativa para temperaturas entre 600 e 1200 °C e isto indica que do ponto de vista termodinâmico podem ocorrer espontaneamente. Entretanto, é possível que as reações em fase gasosa sejam lentas comparadas com as reações que ocorrem na superfície do carbono.

Por esta razão é provável que todo o SO₂ reagirá na superfície do carbono sólido, como expresso nas reações 29 a 34, que possuem variação de energia livre negativa. A variação de energia livre padrão para a reação 42 é positiva e aumenta com o aumento da temperatura. As reações mais importantes são as reações 29 a 34 e 40 a 42.

No trabalho de Owen, (OWEN, 1951) um dos primeiros artigos publicados considerando os aspectos termodinâmicos da reação entre C e SO₂ observa-se que a distribuição de produtos no equilíbrio só poderia ser compreendida levando-se em conta aspectos cinéticos que considerassem também o tipo de material carbonoso utilizado como material redutor.

Posteriormente Kellog (KELLOG, 1970) estudou o equilíbrio nos sistemas C-O-S e C-O-S-H relacionado com a recuperação de enxofre a partir de SO₂. Em seu trabalho

houve a preocupação com a descrição termoquímica dos polímeros no vapor de enxofre, e este conhecimento é essencial para uma descrição quantitativa do sistema. (KELLOG, 1970)

A comparação dos dados de Lepsoe (LEPSOE, 1940) com os resultados do modelo simplificado de equilíbrio de Kellog (KELLOG, 1970) mostram que a medida que o tempo de contato aumenta, a composição de CO_2 se aproxima do valor calculado com o modelo simplificado de Kellog. (KELLOG, 1970). A conversão de SO_2 para o equilíbrio é quase completa. A maior e menor quantidade de CO_2 e SO_2 respectivamente, apontam para condições de equilíbrio para altos tempos de contato.

Os estudos encontrados na literatura usaram uma variedade de formas de carbono, do carbono puro ao antracito e linhito. A análise do equilíbrio no trabalho de Klinzing (KLINZING, 1984) considera somente espécies elementares. Resultados cinéticos são profundamente afetados pelas fontes de carbono.

1.4. Reações Gás-Sólido

1.4.1. Aspectos cinéticos gerais.

Existe uma seqüência de etapas no mecanismo de reação em sólidos porosos que pode ser dividido em 7 etapas: (HASHIMOTO, 1986; HÜTTINGER, 1986; LEVENSPIEL, 1987)

1. Transporte convectivo do reagente gasoso da região externa para a camada limite que envolve a partícula sólida;
2. Difusão do reagente gasoso através da camada limite;
3. Difusão do reagente gasoso situado na região fronteira da partícula sólida para o interior dos poros;
4. Adsorção do reagente gasoso nos centros ativos localizados no interior da partícula;
5. Reação química entre as moléculas do reagente que penetraram na partícula sólida e o sólido;
6. Dessorção dos produtos gasosos do interior da partícula sólida até a superfície externa do sólido;
7. Transporte convectivo dos produtos gasosos da superfície externa da partícula sólida para o seio do fluido.

A velocidade da reação completa representa a combinação de efeitos de difusão através da camada laminar do fluido que circunvizinha o constituinte, difusão interfacial e adsorção no interior dos poros de superfície. Pode-se dividir como possíveis etapas controladoras: (MENDES, 1995; JOSÉ, 1989)

a) Controle da reação química: a moderadas temperaturas, a reação química que se processa na superfície será lenta. A velocidade de conversão dos reagentes na superfície é muito lenta comparada com velocidade de difusão dos reagentes e produtos. Considera-se como constante a concentração do material sólido carbonoso;

b) Controle da difusão nos poros: com o aumento da temperatura, a difusão dos gases através das partículas se tornará difícil devido ao aumento dos choques e a

movimentação desordenada das moléculas de gás. O acesso do gás reagente ao interior da superfície sólida não se faz de maneira suficiente;

c) Controle da camada hidrodinâmica: com temperaturas ainda mais altas, a concentração do meio gaseificante no interior da partícula é muito pequena. O acesso dos reagentes à superfície externa controlará todo o processo de conversão dos mesmos.

A velocidade que controladora o processo é aquela que acontece mais lentamente. (PERUCH, 1997)

1.4.2. Aspectos cinéticos em relação ao reator.

Reator Diferencial.

O reator diferencial é normalmente usado para determinar a velocidade da reação como uma função da concentração para sistemas heterogêneos. Ele consiste de um tubo contendo uma pequena quantidade de sólido usualmente arranjado na forma de um fino biscoito ou disco. Um típico arranjo é mostrado esquematicamente na FIGURA 9.

Por causa da pequena quantidade de catalisador usada, a conversão dos reagentes no leito é extremamente pequena (2-20% de conversão), como também é a mudança na concentração do reagente através do leito. Como resultado, a concentração do reagente através do reator é essencialmente constante e aproximadamente igual à concentração inicial. Isto é, o reator é considerado sem gradientes, e a taxa de reação é considerada espacialmente uniforme dentro do reator.

A baixa conversão alcançada neste tipo de reator implica numa pequena liberação de calor, e o reator opera essencialmente de maneira isotérmica. O fluxo volumétrico através do leito é monitorado, assim como as concentrações de entrada e saída. Se a massa do sólido, W , é conhecida, a taxa de reação por unidade de massa de catalisador, r'_a , pode ser calculada, desde que o reator diferencial seja assumido sem gradientes. (FROMENT, 1990)

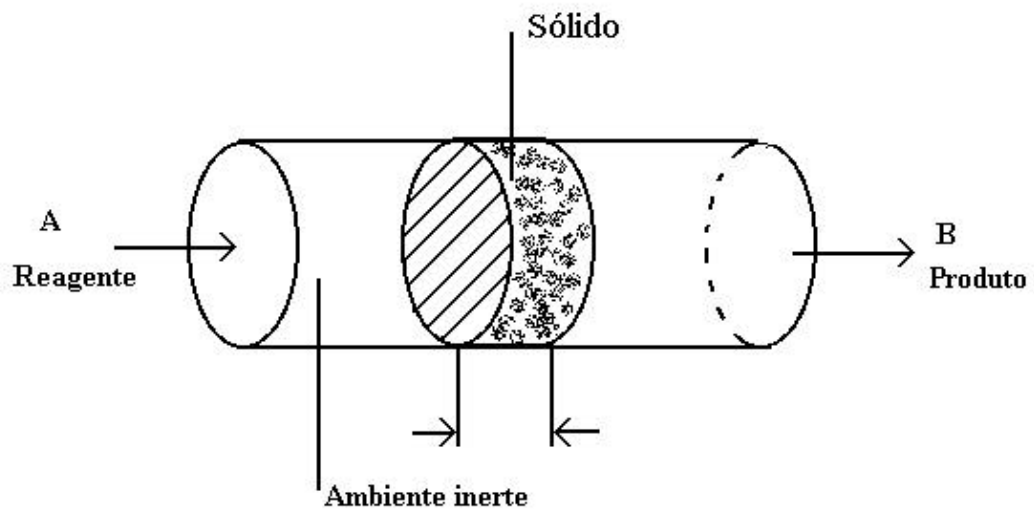


FIGURA 9. Reator diferencial.

O balanço de massa no estado estacionário para o reagente A, resulta:
(FOGLER, 1992)

[velocidade de fluxo entra] - [velocidade de fluxo sai] + [velocidade do que é gerado] = [velocidade do que acumula]

$$[F_{A0}] - [F_{Ae}] + \left[\left(\frac{\text{velocidade de reação}}{\text{massa de catalisador}} \right) (\text{massa de catalisador}) \right] = 0$$

$$F_{A0} - F_{Ae} + (+r'_A)(W) = 0 \quad (45)$$

O subscrito *e* refere-se às condições na saída do reator. Resolvendo para $-r'_A$, tem-se:

$$-r'_A = \frac{F_{A0} - F_{Ae}}{W} \quad (46)$$

A equação do balanço de massa pode ser escrita em termos de concentração;

$$-r'_A = \frac{v_0 C_{A0} - v C_A}{W} \quad (47)$$

Ou em termos de conversão ou ainda taxa de fluxo mássico dos produtos, F_p :

$$-r'_A = \frac{F_{A0} X}{W} = \frac{F_p}{W} \quad (48)$$

O termo $F_{A0} X$ dá a taxa de formação dos produtos F_p quando os coeficientes estequiométricos de A e P são idênticos.

Para fluxo volumétrico constante, a equação (48) reduz-se:

$$-r'_A = \frac{v_0 (C_{A0} - C_{Ae})}{W} \quad (49)$$

Usando pequena quantidade de sólido e um fluxo volumétrico alto, a diferença de concentração ($C_{A0} - C_{Ae}$), pode ser muito pequena. A velocidade da reação determinada para a equação (49) pode ser obtida como uma função da concentração de reagente no leito catalítico, C_{Ab} , i.e.,

$$-r'_A = -r'_A(C_{Ab}) \quad (50)$$

pela variação da concentração inicial. Uma aproximação da concentração de A dentro do leito, C_{Ab} , pode ser aritmeticamente escrita com função das concentrações de entrada e saída:

$$C_{Ab} = \frac{C_{A0} + C_{Ae}}{2} \quad (51)$$

Entretanto, a reação toma lugar dentro do leito e pequena, a concentração no leito é essencialmente igual à concentração de entrada,

$$C_{Ab} \approx C_{A0}$$

então $-r'_A$ como uma função de C_{A0}

$$-r'_A = -r'_A(C_{A0}) \quad (52)$$

Redução do SO_2 utilizando carvão.

A reatividade do carvão é medida pela velocidade de reação (R) definida como a velocidade de consumo de massa por unidade de massa, segundo a equação (53), onde m_c é a massa de carbono no tempo t, e a conversão de carbono é dada pela equação (54), onde m_0 é a massa inicial de carbono. (JOSÉ, 1989; FRANK, 1979; MEUMIER, 1962; MOREIRA, 1994)

$$R = -\frac{1}{m_c} \cdot \frac{dm_c}{dt} \quad (53)$$

$$X_c = 1 - \frac{m_c}{m_0} \quad (54)$$

E então a equação (53) pode ser escrita em termos de grau de conversão de carbono (equação 55).

$$R = \frac{1}{1 - X_c} \cdot \frac{dX_c}{dt} \quad (55)$$

À temperatura constante e na ausência de catálise, a velocidade da reação é função da concentração de reagente (equação 56).

$$R = \frac{1}{1 - X_c} \cdot \frac{dX_c}{dt} = k \cdot C_c^m \cdot (P_{reag})^n \quad (56)$$

Onde k é a constante de velocidade, C_c é a concentração de sítios de carbono, m é a ordem da reação em relação ao carbono, P_{reag} é a concentração de reagente gasoso e n é a ordem da reação com respeito ao reagente gasoso.

Assumindo dependência de pseudo-ordem zero na concentração de gás (sistema em fluxo, excesso de gás reagente presente), a equação (56) pode ser aproximada para a equação (57).

$$R = \frac{1}{1 - X_c} \cdot \frac{dX_c}{dt} = k \cdot C_c^m \quad (57)$$

Onde k é a constante de velocidade (dependente da pressão se a velocidade não é pseudo-ordem zero na concentração de gás); C_c é a concentração de sítios ativos de carbono e m é a ordem da reação em relação ao carbono.

Entretanto, C_c é dependente da conversão e a natureza dessa dependência é a chave para a determinação das constantes de velocidade. Para os carvões esta dependência não é conhecida até o momento, e a equação (56) não pode ser integrada para calcular a constante de velocidade k .

Os valores de m mais comumente encontrados na literatura para as reações de oxidação de carvão são 0, 1 ou 2/3. (LAURENDAU, 1978)

Quando a reação não apresenta nenhum termo catalítico ($m=1$), a equação (73) pode ser escrita na forma da equação (58).

$$R_1 = \frac{1}{1 - X_c} \cdot \frac{dX_c}{dt} = k \cdot C_c \quad (58)$$

Para $m = 2/3$, se assume que o carbono é composto de muitas partículas esféricas na superfície do qual ocorre a reação. O raio das esferas diminui com o aumento da conversão, e então a superfície se torna proporcional à $(\text{massa})^{2/3}$.

$$R_{2/3} = \frac{1}{(1 - X_c)^{2/3}} \cdot \frac{dX_c}{dt} \quad (59)$$

O valor de $m = 0$ se aplica para a reação catalítica. Nesse caso a reação ocorre sobre complexos metal/carbono e o número desses complexos é proporcional à quantidade de metal e independente do carbono, contanto que a quantidade de metal não seja muito alta, isto é, no caso de excesso de carbono.

$$R_0 = \frac{dXc}{dt} \quad (60)$$

Em geral, quando a velocidade global da reação é controlada pela cinética química, a velocidade pode ser determinada como a velocidade inicial do plote Xc versus tempo.

$$R_0 = \left(\frac{dXc}{dt} \right)_{Xc \rightarrow 0} \quad (61)$$

Para reações gás-sólido, os efeitos de transferência de massa podem ser minimizados pelo ajuste de velocidades do gás suficientemente altas, de forma que o aumento da velocidade do gás não produza aumento na velocidade global de reação, como mostrado na FIGURA 10a. (SZEKELY, 1976)

Os efeitos de transporte de massa também podem ser minimizados pela operação a temperaturas mais baixas. O transporte de massa envolve difusão gasosa através da camada de contorno, que não é um processo ativado, enquanto a reação química entre o gás e o sólido geralmente tem uma substancial energia de ativação, portanto baixas temperaturas levarão ao controle cinético químico (reação), como mostrado na FIGURA 10b. (SZEKELY, 1976)

Para assegurar que a cinética química observada é livre de efeitos de transporte de massa na fase gasosa e difusão nos poros, os experimentos devem ser feitos com partículas pequenas, na faixa de baixas temperaturas e alta velocidade de gás. (MOREIRA, 1994)

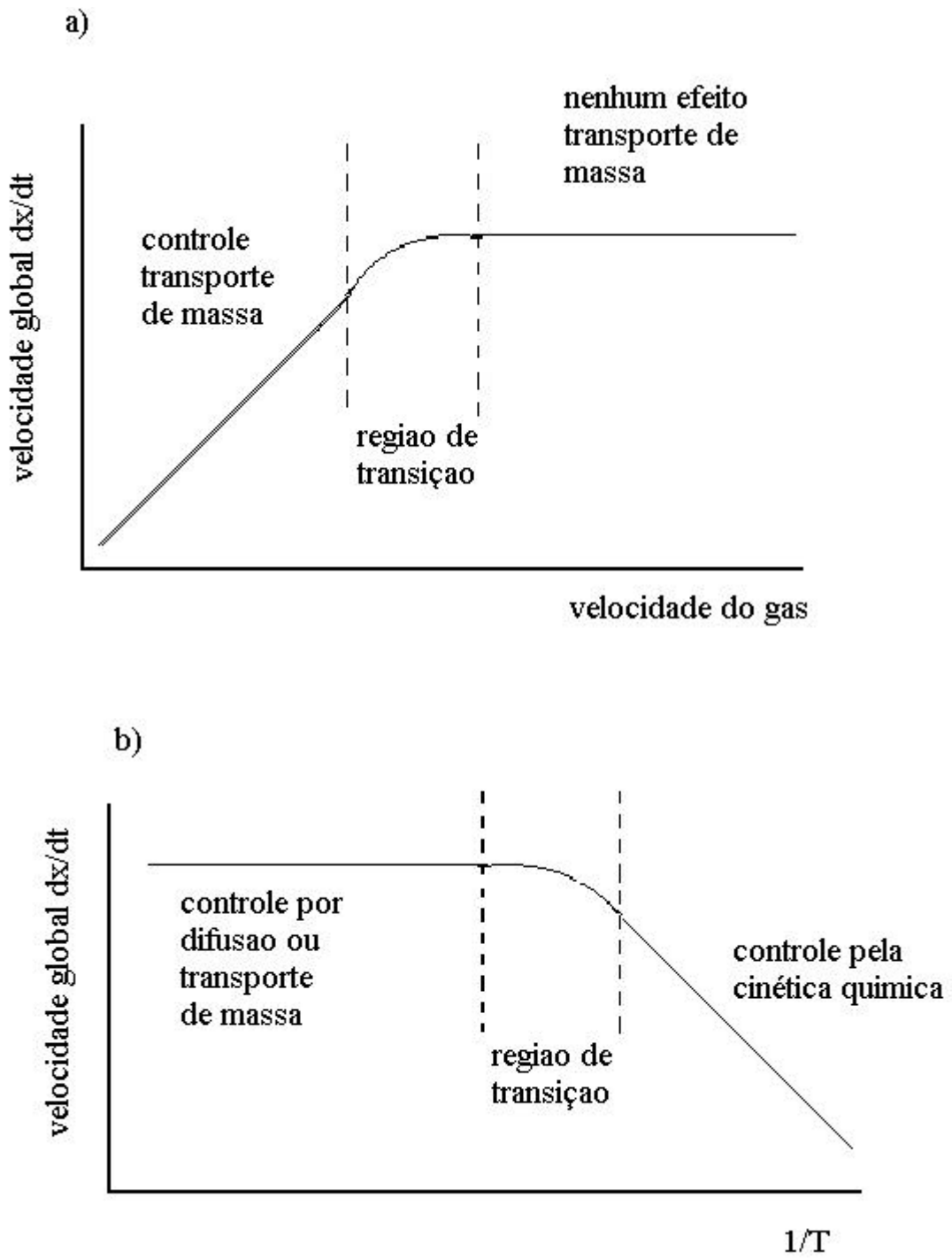


FIGURA 10. Minimização de efeitos de transporte de massa ou efeitos de difusão nos poros pela operação (a) a altas velocidades e (b) temperaturas mais altas.

A lei da velocidade é freqüentemente mais complexa para uma reação catalítica (heterogênea) do que para uma reação homogênea, e esta complexidade pode fazer a equação de projeto fundamental mais difícil de ser resolvida analiticamente.

A principal diferença entre os cálculos do projeto do reator envolvendo reações homogêneas e aquelas envolvendo reações heterogêneas entre um sólido e um fluido é que na última, a velocidade da reação é baseada na massa do sólido, W , ao invés do volume do reator, V . Para um sistema heterogêneo sólido-fluido, a taxa de reação de uma substância A é definida como:

$$-r_A' = \text{gmol A reagido / segundo} \cdot \text{grama de catalisador}$$

A massa do sólido é usada porque a quantidade de catalisador ou de sólido reagente presente é que é importante para a velocidade da reação. O volume do reator que contém o catalisador ou outro sólido é de secundária significância. (FOGLER, 1992)

Uma questão adicional é a mudança do carbono sólido pelas reações heterogêneas com os produtos gasosos. Mudança de área superficial (redução pela diminuição da dimensão da partícula com o consumo de carbono ou aumento pela formação dos poros) podem causar mudança na velocidade das reações. Também deve ser considerada a formação de complexos superficiais de enxofre ou oxigênio. (MOREIRA, 1994)

Reator Integral.

Há mais contato entre o reagente e o catalisador em um reator integral do que num reator diferencial, devido ao seu próprio comprimento ser maior. Conseqüentemente, mais produtos serão formados (acima de 20% de conversão) e os problemas encontrados no reator diferencial em analisar pequenas quantidades ou traços de produtos no efluente gasoso são eliminados. Se a reação é altamente endotérmica ou exotérmica, gradientes de temperatura axiais e radiais podem ocorrer. Se a reação segue diferentes caminhos com diferentes energias de ativação, diferentes produtos serão formados a diferentes temperaturas. Isto torna difícil desembaralhar os dados para avaliar as várias constantes das velocidades das reações devido ao mecanismo de reação mudar com a mudança de temperatura ao longo do comprimento do reator.

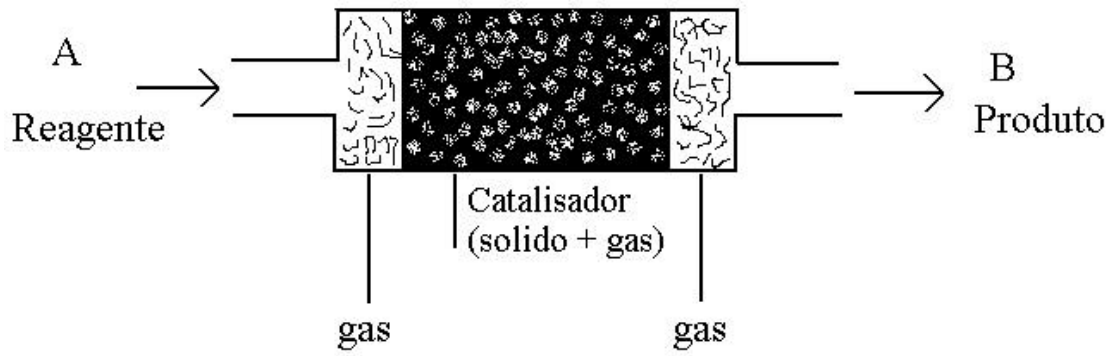


FIGURA 11. Reator integral.

Se a atividade do catalisador decai significativamente durante o tempo que o experimento é conduzido, a velocidade da reação será diferente no final do experimento quando comparada com aquela que acontece no início do experimento. A seletividade para um produto em particular variará durante o curso do experimento. (FROMENT, 1990)

1.4.3. Tratamento matemático.

O cálculo da conversão do carvão e a quantidade de enxofre elementar formado na reação $C + SO_2$ podem ser efetuados através do balanço de massa em elementos. Se SO_2 é o único reagente gasoso e os produtos da redução fossem CO_2 , CO , COS , CS_2 e S_2 .

Balanço de massa para o carbono:

$$\Delta nC = \Delta nCO_2 + \Delta nCO + \Delta nCOS + \Delta nCS_2 \quad (62)$$

Balanço de massa para o enxofre:

$$\Delta nSO_2 = 2\Delta nS_2 + \Delta nCOS + 2\Delta nCS_2 + \Delta nH_2S \quad (63)$$

Δn_i é a variação do número de moles de cada componente na entrada e saída do reator. Como o número de moles iniciais de CO , COS , CO_2 , CS_2 , H_2S e S_2 é zero, isto é:

$$n^0CO = n^0COS = n^0CO_2 = n^0CS_2 = n^0H_2S = n^0S_2 = 0 \quad (64)$$

A equação (62) pode ser escrita na forma da equação (65) e a equação (63) pode ser escrita na forma da equação (66):

$$nC = n^0C - nCO_2 - nCO - nCOS - nCS_2 \quad (65)$$

$$n\text{SO}_2 = n^0\text{SO}_2 - 2n\text{S}_2 - n\text{COS} - 2n\text{CS}_2 - n\text{H}_2\text{S} \quad (66)$$

No caso em que o nitrogênio esteja presente como gás inerte, o balanço de massa permite escrever a equação (64):

$$n\text{N}_2 = n^0\text{N}_2 \quad (67)$$

O fluxo molar n_i de cada componente i será dado pela equação (68):

$$n_i = b_i \cdot \frac{V}{VM} = \frac{m_i}{M_i} \quad (68)$$

Onde:

b_i , porcentagem volumétrica do componente i na saída.

V , vazão total na saída.

m_i , vazão mássica do componente i na saída.

VM , volume molar NTP (22414 mL.mol⁻¹).

M_i , massa molar do componente i (g.mol⁻¹).

O fluxo molar de cada componente i na entrada do reator é dado pela equação (66):

$$n_i^0 = b_i^0 \cdot \frac{V^0}{VM} = \frac{m_i^0}{M_i} \quad (69)$$

Com estas equações fazendo as devidas substituições e arranjos, temos condições de calcular $n\text{SO}_2$, V_c (vazão de saída corrigida), $n\text{S}_2$.

O balanço de massa em carbono permite que seja calculada a conversão de carbono, X_c .

A velocidade de consumo de carbono pode ser expressa:

$$m = Mc \cdot \frac{V}{VM} \cdot (bCO_2 + bCO + bCOS + bCS_2)$$
(70)

Onde Mc é a massa molecular de carbono ($12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

O consumo de carbono a cada intervalo de tempo medido Δt será:

(71)

$$m_i = \frac{m(i) + m(i-1)}{2} \cdot \Delta t$$

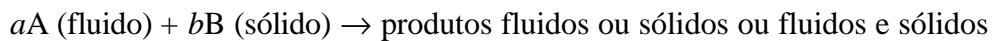
A massa total de carbono consumida no tempo t :

$$m_c = \sum m_i = m^0 - m(t)$$
(72)

E finalmente a conversão será:

$$X_c = \frac{m^0 - m(t)}{m^0}$$
(73)

Nas reações heterogêneas nas quais um gás ou um líquido entra em contato com um sólido, reage com ele, transformando-o em um produto, tais reações podem ser representadas:



Para reações de partículas não catalisadas, envolvidas pelo fluido, consideramos dois modelos ideais simples, modelo de conversão progressiva e modelo sem reação no núcleo.

Modelo de conversão progressiva. Nesse caso o gás reagente entra e reage dentro da partícula todo o tempo, mas provavelmente a diferentes velocidades em

diferentes lugares dentro da partícula. Então o reagente sólido é convertido continuamente e progressivamente dentro da partícula.

Modelo do núcleo sem reação. Nesse caso a reação ocorre primeiro na superfície externa da partícula. A zona de reação então se move em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte. Chama-se isto de cinza. Então, em qualquer instante, existe um núcleo de material não reagido o qual diminuiu em tamanho durante a reação. (LEVENSPIEL, 1976)

Este modelo foi recentemente utilizado para descrever a reação $C+SO_2$ e $C+NO_x$.

Quando a reação química é o estágio controlador, tem-se:

$$t = \frac{\rho}{bK_s C_{Ag}} (R - r_c) \quad (74)$$

Onde: ρ é a densidade molar do sólido, b é o coeficiente estequiométrico, k_s é a constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação, C_{Ag} concentração do reagente da fase gasosa, R é o raio da partícula sólida e r_c é o raio do núcleo não-reagido.

O tempo τ , que é o tempo necessário para a reação completa de uma partícula, necessário para a conversão completa é dado quando $r_c = 0$:

$$\tau = \frac{\rho R}{bK_s C_{Ag}} \quad (75)$$

A diminuição no raio, ou aumento na conversão fracional da partícula, em termos de τ , é encontrada combinando-se as equações 74 e 75:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_C)^{1/3} \quad (76)$$

1.5. Tratamento de compostos sulfurosos.

1.5.1. Oxidação de H₂S.

O estudo de novos catalisadores e novos processos baseados em suportes catalíticos de NiC para oxidação direta do H₂S em enxofre elementar tem sido investigado por Ledoux. (LEDOUX, 1998)

O processo baseia-se na oxidação catalítica de H₂S em enxofre e água, usando Ni e Fe sobre suportes catalíticos à base de SiC. O processo pode ser executado por dois caminhos: processo a altas temperaturas, operando acima do ponto de orvalho do enxofre, geralmente em torno de 220°C; e processo a médias temperaturas, operando abaixo do ponto de orvalho. O principal obstáculo que estes processos enfrentam é a estabilidade do suporte catalítico. Os suportes, por exemplo, à base de alumina e sílica, devem ser protegidos por aditivos como TiO₂ com objetivo de resistir a sulfonação induzida na presença de água e SO₂. A introdução de um eficiente suporte para a dispersão da fase ativa, mas que não seja quimicamente reativo nas condições de reação, tem sido estudada.

Suportes catalíticos de SiC mostraram um alto potencial para o cumprimento das exigências das regulamentações futuras no combate à redução da emissão de compostos contendo enxofre. Em todas as três faixas de temperaturas estudadas, baixa, média, alta, em três diferentes processos, eles sempre exibiram o melhor desempenho conhecido até hoje.

Também a oxidação direta e seletiva do H₂S a enxofre elementar, num processo para purificar correntes geotérmicas tem sido estudada por Khairulin. (KHAIRULIN, 1998)

Correntes gasosas geotérmicas são uma considerável fonte alternativa de energia térmica e elétrica, só que contém misturas de H₂S. Isto causa corrosão no equipamento e poluição ambiental. Estudos comparativos de sistemas de catalisadores suportados mostraram que o catalisador fundamentado sobre pentóxido de vanádio exibe uma alta atividade e seletividade a enxofre na reação de oxidação catalítica. O processo experimental consiste de uma operação contínua de 2500 horas. Foi mostrado que a uma velocidade espacial de 3600 h⁻¹ a eficiência da conversão de H₂S a enxofre

elementar era perto de 80%. Com a redução da velocidade espacial para $1000-1500\text{h}^{-1}$, a eficiência da purificação aumentou para 99-99,9%. Nenhum traço de SO_2 foi detectado após o reator catalítico.

Mikhailovsky (MIKHALOVSKY, 1997) investigou a oxidação gasosa do H_2S em ar catalisado por carvões ativados de diferentes origens e a formação de SO_x . Usando técnicas de XPS, observou-se que a adsorção de H_2S em uma atmosfera inerte sobre carvão ativado resulta na formação de complexos superfícies oxigenados e enxofre elementar. Isto sugere que grupos funcionais da superfície do carvão contribuem significativamente para a formação de SO_x na oxidação do H_2S . Vários métodos para produção de SO_2 a partir de H_2S podem ser citados:

- a) o aquecimento do H_2S em ar na presença de alumina como catalisador. Este processo é eficiente somente para concentrações de $\text{H}_2\text{S} > 5\%$.
- b) a absorção química do H_2S por soluções de compostos básicos, como: amônia, etanolamina.
- c) a redução do óxido de ferro (III) permitido para o tratamento de gases contendo baixas concentrações de $\text{H}_2\text{S} (< 2,3\text{ mg/m}^3)$.

A principal desvantagem destes métodos é que eles possuem um custo relativamente alto e os sulfetos produzidos necessitam de transformação química para serem reciclados e dispostos. (MIKHALOVSKY, 1997)

Eventualmente, enxofre proveniente de H_2S é obtido na forma de enxofre elementar ou como óxidos de enxofre. Comparando os métodos citados acima com o uso do carvão ativado para purificação gasosa do H_2S , este é o mais atrativo por duas razões: primeiro carvão ativado é um efetivo catalisador para a oxidação direta do H_2S com ar, segundo, ele é um poderoso adsorvente capaz de remover quantidades significativas de enxofre e seus óxidos. (MIKHALOVSKY, 1997)

O método combina uma etapa de adsorção seguida de uma etapa de reações catalíticas. O mecanismo deste processo não é totalmente explicado na literatura. Entretanto assume-se que todo o enxofre do H_2S fica impregnado no catalisador sendo convertido em enxofre elementar ou enxofre em alto estado de oxidação. A quantidade de enxofre elementar é deduzida de um balanço material e a quantidade de SO_x determinada independentemente.

Os dados de XPS mostraram a presença de enxofre em três estados de oxidação que se referem à S^0 , S^{IV} e S^{VI} .

A geometria da superfície do carvão ativado mostrou ser de menor importância no processo porque ele pode ser controlado pela difusão intraporos dos reagentes. Por outro lado, a composição química da superfície do carbono tem um efeito sobre a seletividade da oxidação do H_2S , sendo que a produção de SO_2 aumenta com o estado de oxidação da superfície.

Durante a oxidação do H_2S , a superfície do carbono é carregada com enxofre elementar, que causa entupimento dos poros e um gradual decréscimo na área superficial. Simultaneamente, a produção de óxidos de enxofre aumenta. Enxofre elementar é formado inicialmente nos poros. Como a temperatura do processo ($118\text{ }^{\circ}C$) é maior do que o ponto de fusão do enxofre, ($119\text{ }^{\circ}C$), micropartículas de enxofre fundidas são arranjadas em esferas em torno do gargalo dos poros. Eventualmente, enxofre cobre toda a superfície do carbono.

As propriedades químicas e composição da matriz do carbono são também importantes no curso da reação. Oxigênio na fase gasosa também participa do processo, provavelmente, via um estado adsorvido o qual difere do oxigênio da superfície do carbono. Ainda, o processo de oxidação em fase gasosa do H_2S em enxofre elementar deve ocorrer numa faixa de temperatura entre $175 - 200\text{ }^{\circ}C$, que excede o ponto de fusão do enxofre. Sob estas condições, uma alta produção de enxofre elementar pode ser obtida. (MIKHALOVSKY, 1997)

1.5.2. Dessulfurização de correntes gasosas utilizando diferentes tipos de redutores, catalisadores e adsorventes.

A redução de SO_2 a enxofre tem sido estudada desde meados de 1930 usando agentes redutores como materiais carbonosos, monóxido de carbono, gás natural e hidrogênio. (AKHMEDOV, 1996)

É conhecido que o dióxido de enxofre é um dos mais abundantes e tóxicos contaminantes da atmosfera. O problema da neutralização e utilização do SO_2 contido em gases é urgente. Duas rotas de conversão química do dióxido de enxofre são possíveis: sua oxidação a trióxido de enxofre com subsequente conversão a ácido sulfúrico e sua redução a enxofre elementar. (AKHMEDOV, 1996)

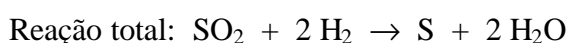
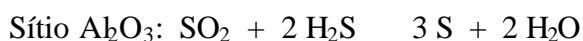
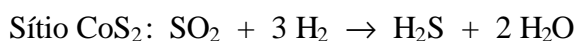
a) Redutores:

a.1) Hidrogênio

Paik (PAIK, 1997) tem reportado que Co-Mo/Al₂O₃ pode converter SO₂ seletivamente a enxofre com hidrogênio a baixas temperaturas.

O sistema catalítico composto por misturas de Co-Al₂O₃ ou CoS₂-TiO₂ (catalisador misturado) tem uma propriedade reacional única de bifuncionalidade para a redução de SO₂ com H₂ ou CO a enxofre elementar. No caso de H₂ como redutor, a reação ocorre via dois passos individuais sobre dois sítios diferentes; primeiro SO₂ é completamente hydrogenado à H₂S sobre o sítio CoS₂ e então ele é seguido pela reação Claus entre SO₂ e H₂S para produzir enxofre elementar sobre o sítio Al₂O₃. Quando CO é usado para a redução de SO₂, COS é gerado pela reação entre CO e CoS₂. Este passo é seguido pela reação de COS e SO₂ sobre TiO₂ para produzir enxofre elementar através do mecanismo redox. Portanto, a redução de SO₂ sempre ocorre via dois passos individuais de reação e o componente do catalisador tem sua própria função para cada passo individual. CoS₂ gera uma reação intermediária (H₂S ou COS) e então o intermediário e o SO₂ reagem entre si sobre Al₂O₃ ou TiO₂ para produzir enxofre elementar. (PAIK, 1997)

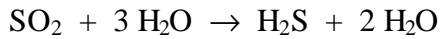
O esquema da redução catalítica do SO₂ com H₂, é o seguinte: (AKHMEDOV, 1996)



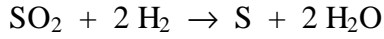
A cinética da redução catalítica do dióxido de enxofre a enxofre elementar usando hidrogênio sobre catalisador níquel-Al₂O₃ tem sido pouco estudada. Quando hidrogênio é usado como redutor, a formação de COS e CS₂ é impossível. (AKHMEDOV, 1996)

A redução de SO₂ utilizando hidrogênio foi conduzida em um reator de quartzo aquecido a 350 e 450 °C, em condições de reação controlada pela cinética química. Foram propostos dois mecanismos para a redução do SO₂ por hidrogênio:

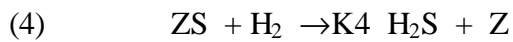
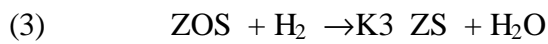
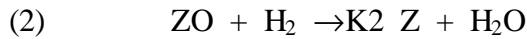
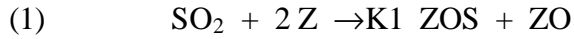
Mecanismo 1: dois centros ativos (Z) com propriedades de adsorção idênticas,



ROTA 2: entre as moléculas adsorvidas de SO_2 e as moléculas de hidrogênio



Mecanismo 2: o mecanismo de reação envolve 5 estágios,



Os intermediários ZOS, ZO e ZS ocupam uma seção elementar da superfície e a superfície do catalisador é considerada uniforme.

Assumindo que os estágios são elementares, foram obtidas as seguintes expressões para suas taxas:

$$r_1 = K_1 \cdot P_{\text{SO}_2} \cdot \theta_Z^2$$

$$r_2 = K_2 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \theta_{\text{ZO}}$$

$$r_3 = K_3 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \theta_{\text{ZOS}}$$

$$r_4 = K_4 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \theta_{\text{ZS}}$$

$$r_5 = K_5 \cdot \theta_{\text{ZS}}$$

Onde $K_1 - K_5$ são as constantes das taxas de reação; P_{SO_2} e P_{H_2} são as pressões parciais e θ_i é o grau de revestimento da superfície do catalisador.

Sob condições de estado estacionário:

$$\theta_Z + \theta_{\text{ZO}} + \theta_{\text{ZOS}} + \theta_{\text{ZS}} = 1$$

$$\text{ROTA 1: } r_1 = r_2 = r_3 = r_4$$

$$\text{ROTA 2: } r_1 = r_2 = r_3 = r_5$$

Onde os mecanismos 1 e 2 representam a taxa de reação total do processo.

Akhamedov (AKHMEDOV, 1996) chegou à conclusão através das constantes de velocidade da reação obtida no estágio K_4 ($1,22 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) e K_5 ($2,68 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) e da energia de ativação (91,96 e 87,78 KJ/mol) que a reação era controlada cineticamente, i.e., que a velocidade de formação do enxofre era limitada pela reação dos complexos intermediários adsorvidos sobre a superfície do catalisador. A velocidade de adsorção dos reagentes sobre a superfície do catalisador excede a velocidade da reação dos compostos adsorvidos. A razão da energia de ativação da formação de enxofre demonstra que a produção de enxofre diminui com o aumento da temperatura.

a.2) Monóxido de carbono

Óxidos ou mistura de oxissulfetos também produzem enxofre usando monóxido de carbono como redutor. (LIU, 1994; MA, 1996)

a.3) Metano

A redução de dióxido de enxofre com metano é outra importante reação que tem sido levada em consideração nas discussões sobre tratamento de efluentes gasosos. (WILTOWSKI, 1996)

Junto com os produtos da reação de dióxido de enxofre com metano, várias reações indesejáveis também acontecem, como a redução de enxofre elementar a H_2S , outras formas reduzidas de carbono, hidrogênio, oxigênio, COS, CO e carbono elementar. Portanto, um catalisador efetivo para este sistema de reação deve ter alta seletividade para formar enxofre elementar e dióxido de carbono. (MULLIGAN, 1989; MULLIGAN, 1992; SARLIS, 1988)

A reação necessita ser realizada a baixa temperatura para evitar subprodutos como COS, CS_2 e H_2S , mas nestas condições a conversão de SO_2 é baixa usando α -alumina como o catalisador suportado. (MULLIGAN, 1989; MULLIGAN, 1992; SARLIS, 1988)

Porém, numa faixa de temperatura de 450-600 °C obteve-se níveis aceitáveis de conversão, eliminando ou reduzindo a formação de subprodutos quando se usou carvão ativado para suportar MoS₂. (WILTOWSKI, 1994)

A redução catalítica do SO₂ com metano sobre molibdênio suportado em carvão ativado, Darco TRS e Norit ROZ-3, produziu um aumento de enxofre com o aumento da temperatura. Altos valores de enxofre produzido indicam baixa produção de outros compostos contendo enxofre que são indesejáveis, como H₂S e COS. Para uma razão de alimentação CH₄:SO₂ = 1:1, a produção é maior quando 20 % de MoS₂ foi carregado sobre o carvão ativado Darco TRS. Tem-se sugerido que durante a preparação do catalisador suportado sobre Darco TRS, uma segregação superficial tomou lugar resultando na formação de uma nova camada superficial de MoS₂. Para o catalisador suportado sobre Norit ROZ-3, que tem área superficial maior e tamanhos de poro menor, o MoS₂ está provavelmente localizado dentro dos poros como “clusters”. Isto pode explicar por que a baixas temperaturas o Norit ROZ-3 exibe baixa conversão de SO₂. Para este suporte, as moléculas de SO₂ requerem uma alta energia de ativação para entrar nos pequenos poros e serem adsorvidas nos sítios ativos. Para o Darco TRS, o MoS₂ está provavelmente presente na superfície (fora dos poros), requerendo baixa energia para o SO₂ ser adsorvido nos sítios ativos. (WILTOWSKI, 1996)

A baixas temperaturas a atividade varia com a conversão. Tendência similar é observada para a produção de enxofre elementar. (WILTOWSKI, 1996)

As diferenças na atividade de três catalisadores suportados sobre três carvões ativados podem ser explicadas pela comparação de suas áreas superficiais. As áreas superficiais de todos os catalisadores suportados sobre o carvão Norit ROZ-3 são duas vezes maiores do que as obtidas para o carvão Darco TRS. A baixas temperaturas os catalisadores que tem pequena área superficial (Darco TRS) desorve os produtos mais facilmente que aqueles suportados sobre grande área superficial (Norit ROZ-3). Geralmente catalisadores suportados sobre carvão Darco TRS mostram uma maior conversão de SO₂ que aqueles suportados sobre o carvão Norit ROZ-3.

A atividade catalítica do MoS₂ suportado sobre carvão ativado está fortemente relacionada com a temperatura de reação e a razão de alimentação do CH₄:SO₂. É possível que existam dois mecanismos diferentes interagindo nestas condições

experimentais: um que predomina a baixas temperaturas (525 °C) e outro que controla a reação a altas temperaturas. (WILTOWSKI, 1996)

A redução direta de SO₂ a enxofre elementar utilizando metano sobre um catalisador formado de óxido de cério numa faixa de temperatura entre 650-720 °C e uma razão estequiométrica CH₄:SO₂ = 0.5, produziu conversão completa de SO₂ e em torno de 80 % de seletividade para produzir enxofre. A adição de cobre e níquel sobre o óxido de cério aumentou a atividade catalítica nestas condições. O mecanismo da reação predominante sobre estes catalisadores forma enxofre via decomposição do H₂S como intermediário. A atividade do catalisador depende da estabilidade térmica dos sulfetos formados na presença de SO₂. (ZHU, 1998)

b) Catalisadores:

b.1) Molibdênio

A redução do SO₂ tem sido implementada na indústria usando alumina como catalisador. (MULLIGAN, 1989)

O MoS₂ suportado sobre alumina tem uma alta seletividade para formar enxofre e CO₂, e mantém boa estabilidade a altas temperaturas.

b.2) Vanádio e potássio sobre terra diatomácea

Foi estudado o comportamento de catalisadores monolíticos sobre terra diatomácea para a remoção do dióxido de enxofre de efluentes gasosos. (ALVAREZ-MERINO, 1997)

A conversão alcançada de SO₂ ficou em torno de 85% numa faixa de temperatura entre 450-470°C e uma velocidade espacial entre 3000 e 4000 h⁻¹.

Compostos de vanádio e potássio suportados sobre terra diatomácea são os catalisadores convencionais para oxidar SO₂ em processo de fabricação de ácido sulfúrico. A conversão de SO₂ diminui drasticamente a temperaturas abaixo de 430°C,

devido a variações na composição química e estado físico do catalisador na fase ativa. (ALVAREZ-MERINO, 1997)

c) Adsorventes:

c.1) Óxidos metálicos

Atenção especial tem sido dada para as reações de dessulfurização utilizando Zn, Fe e Cu, sendo a ordem de reação $ZnO = CaO > V_2O_5$. (WESTMORELAND, 1976)

A capacidade de adsorver enxofre dos óxidos de Zn, Fe e Mn mostram que as propriedades termodinâmicas do ZnO permitem que ele absorva H_2S a $500 - 700 ^\circ C$ e que exiba uma alta capacidade teórica de enxofre: 393 g de S/Kg ZnO. (GIBSON, 1980; FURIMSKY, 1986)

Rao (RAO, 1982) concluiu que ZnO é um adsorvente desejável para H_2S devido à sua alta reatividade e alta constante de equilíbrio para a reação $ZnO-H_2S$ e habilidade para ser regenerado. Zn em combinação com Fe, $ZnFe_2O_4$ tem recebido atenção como adsorvente para H_2S .

c.2) Carbono

Carvão ativado, semicoques e coques provenientes de carvão betuminoso são usados com sucesso para a dessulfurização de gases, através de processos de adsorção ou reação. (MARTYNIUK, 1997)

Dióxido de enxofre é adsorvido sobre a superfície do carvão ativado de duas formas: uma fraca interação sobre a superfície do carvão (adsorção física) e uma ligação mais forte (adsorção química), dependendo da temperatura. (MARTYNIUK, 1997)

O SO_2 adsorvido fracamente produz bandas entre $1330-1140 \text{ cm}^{-1}$ no espectro de infravermelho enquanto que SO_2 adsorvido fortemente produz picos em uma banda igual a 1045 cm^{-1} . (ZAWADZKI, 1987)

O tipo de carvão mais vantajoso para a dessulfurização de gases é aquele de baixo rank. As melhores propriedades de adsorção foram mostradas por aqueles carvões

obtidos a uma temperatura de carbonização de 700 °C. A adsorção máxima de SO₂ destes carvões à temperatura ambiente foi de 130 mg/g. Um aumento na temperatura de adsorção acima de 100 °C causa um grande decréscimo na quantidade de SO₂ adsorvido, uma queda de aproximadamente 20 mg/g, independente do tipo de carvão e temperatura de carbonização. (MARTYNIUK, 1997)

Os principais produtos da reação de SO₂ com antracita pirolisado, foram CO₂ e enxofre elementar. Outros produtos como CO, COS e H₂S foram produzidos em quantidades desprezíveis. CS₂ não foi detectado, embora devesse ser esperado de acordo com a constante de equilíbrio. CS₂ só foi encontrado a temperaturas maiores que 900 °C, com tempo de contato muito alto e outros tipos de carbonos. (PANAGIOTIDIS, 1988)

Durante a fase de ativação (~ 60 minutos) o grau de conversão do SO₂ aumentou continuamente seguido de uma diminuição. Durante a reação, a superfície específica da antracita aumenta. Na maior parte dos casos principalmente macroporos são formados. Observou-se o acúmulo de enxofre por micrografias, na forma de complexos superficiais C-S, termicamente muito estáveis, mas que podem ser decompostos parcialmente a T > 750 °C pela reação com vapor d'água. As conversões podem ser explicadas se diferentes complexos superficiais são assumidos como produtos intermediários estáveis que se decompõem ou depois interagem com gases para formar produtos gasosos. (PANAGIOTIDIS, 1988)

A redução do SO₂ usando carvão como agente redutor foi investigada usando vários carvões com objetivos muito diferentes como a produção de enxofre e H₂S, a temperaturas iniciais de 250 °C. Devido aos mecanismos de reação serem extremamente complexos, uma interpretação dos resultados foi muito difícil pelo fato de técnicas experimentais deficientes terem sido usadas. Em alguns casos, somente a conversão do carbono era medida sem a identificação dos produtos gasosos. (LEPSOE, 1940; BLACKWOOD, 1973; MACÁK, 1975)

Alguns autores assumiam que CO₂ era um produto direto da reação do SO₂ com carbono conforme a equação 77. (LEPSOE, 1940; BLACKWOOD, 1973; MACÁK, 1975)



Então CO deveria ser um produto subsequente da reação de Boudouard:



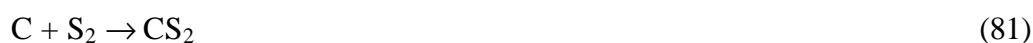
E COS um produto consecutivo da conversão do CO com enxofre: (79)



Ou da reação



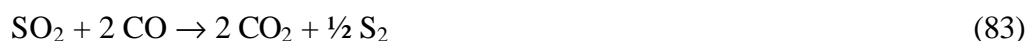
CS₂ seria produzido pela reação de enxofre com carbono.



Ou pela reação de COS com carbono. (BLACKWOOD, 1973)



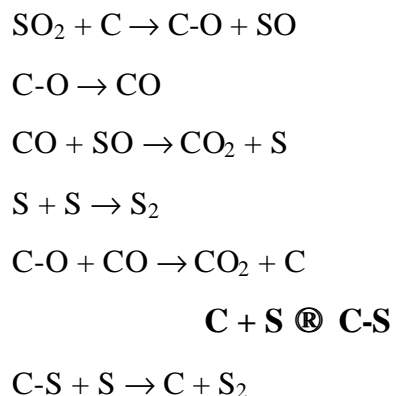
O dióxido de enxofre também poderia ser reduzido pelo CO gasoso. (LEPSOE, 1940)



Um mecanismo diferente foi assumido por Siller (SILLER, 1948) que concluiu que COS é um produto intermediário e o enxofre é formado por uma decomposição consecutiva do COS.

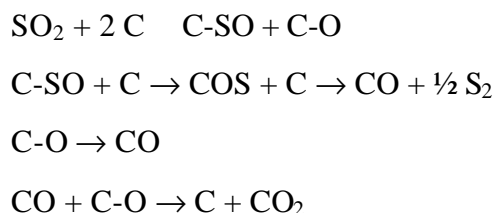


Um dos primeiros mecanismos propostos assume a formação de complexos superficiais de carbono com oxigênio, C-O, e com enxofre, C-S, como produtos intermediários. (MACÁK, 1975)

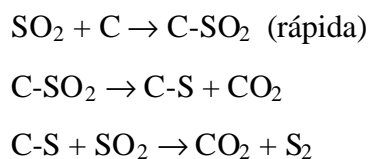


Os complexos superficiais podem desativar a superfície do carbono para a reação com os reagentes gasosos e desta forma diminuir a velocidade da reação.

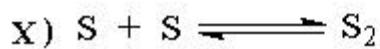
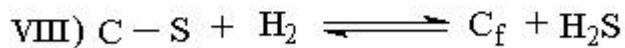
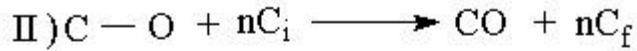
Também foi proposto que a formação de um complexo superficial C-SO seria um importante pré-requisito. (ABRAMOWITZ, 1976)



Em analogia, Ratcliffe (RATCLIFFE, 1980) propôs que a quimissorção inicial de SO₂ na superfície do carbono é seguida por uma rápida redução de SO₂ para formar espécies carbono-oxigênio (principalmente CO₂) e um complexo termodinamicamente estável. A subsequente interação deste complexo C-S com o SO₂ é a etapa limitante na redução do SO₂ com o carvão.



Posteriormente Panagiotidis (PANAGIOTIDIS, 1988) propôs um mecanismo mais complexo de cinco etapas, porém sem nenhuma evidência experimental.



Onde:

C_f = sítio livre

C_i = centro inativo

$n\text{C}_f$ e $n\text{C}_i$ = n vezes cada centro

A reação I ainda pode ser dividida em 2 etapas parciais:



A formação do CO_2 resultaria de uma troca de oxigênio do passo III, no qual o complexo superficial C-SO reagiria com o CO originalmente vindo da fase gasosa,

resultado da reação com o complexo superficial C-O com um centro inativo de carbono, rumo a um novo complexo superficial reversível, C-S. O complexo superficial formado C-SO no passo I pode, contudo também desorver irreversivelmente (gaseificação) de acordo com o passo IV, formando COS como produto gasoso e assim por diante.

Faltam ainda muitas evidências experimentais para poder postular um mecanismo bem fundamentado da redução do SO₂ utilizando carbono. Este estudo tenta elucidar algumas destas dúvidas que permanecem ao longo dos anos.

c.3) Carbono modificado

Segundo Bimer (BIMER, 1998) carvão ativado enriquecido com nitrogênio, tem uma considerável área superficial efetiva e dispõe de uma excelente capacidade de remover enxofre. A meta do seu estudo foi propor uma nova rota para preparar carvões ativados com uma alta densidade de sítios superficiais nitrogenados de caráter básico de Lewis e testar estes carvões no uso da dessulfurização de gases. Amônia e seus derivados, como carbonato de amônia, hidrazina, hidroxilamina e uréia, foram aplicados aos reagentes introduzindo funções nitrogenadas ao carvão. As reações de carvão com n-reagentes foram conduzidas em uma autoclave a elevadas temperatura e pressão. O autor sugere que a reação direta da amônia e seus derivados com os grupos carboxil do carvão seja a principal rota da incorporação da função nitrogênio. O autor conclui que os carvões ativados ricos em nitrogênio mostram uma boa capacidade para oxidar traços de H₂S transformando-os em produtos como SO₂ e enxofre elementar.

As características superficiais ácido-base do carvão são importantes na capacidade de adsorção de SO₂. (LISOVSKII, 1997)

Após oxidação com ácido nítrico, a quantidade de oxigênio na superfície do carbono aumenta de 8,5 para 18,3 em peso, com aparecimento de diferentes grupos ácidos que diminuem a basicidade. Água promove a adsorção de SO₂. Pré-aquecendo o carvão a altas temperaturas (600 e 1000 °C) leva à decomposição de grupos oxigenados superficiais. Isto resulta na perda da aciditividade, que requer a presença de oxigênio, resultando em uma superfície menos polar e a um aumento da basicidade, resultado da formação de novos sítios básicos. O aumento da basicidade promove a adsorção do dióxido de

enxofre e inibe sua dessorção por um mecanismo ácido-base, diferente daquele mecanismo de adsorção sobre o carvão que não foi pré-aquecido.

Os resultados obtidos pelo autor assumem que existem duas possíveis formas do carvão ativado adsorver SO_2 : (LISOVSKII, 1997)

1) O dióxido de enxofre pode ser retido irreversivelmente pela superfície como um resultado de interações com grupos oxigenados, que determinam as propriedades ácidas do carbono, com formação de vários complexos oxigenados. A participação da água numa superfície reacional deste tipo leva à formação de ácido sulfúrico. A presença de cada estrutura oxigenada e água no carbono é responsável por sua atividade catalítica a baixas temperaturas de oxidação do SO_2 . Isto pode explicar o aumento da atividade catalítica do carbono tratado com ácido nítrico em comparação com aquele não tratado.

2) O dióxido de enxofre pode ser retido também sobre sítios menos oxigenados ou não oxigenado com propriedades de doadores de elétrons (chamados de sítios básicos). A reversibilidade da ligação do SO_2 com cada sítio depende da sua força. Desta forma, a ligação do SO_2 com sítios básicos de carvões tratados ou não, que não são aquecidos, é principalmente reversível e há um relativo aumento no grau de dessorção. A situação é diferente se o carvão é pré-aquecido a altas temperaturas. Aquecimento acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ leva à decomposição de grupos ácidos contendo oxigênio com evolução do CO_2 , ao passo que grupos mais termicamente estáveis envolvendo CO, tendo caráter básico, podem adsorver SO_2 . A temperaturas mais altas ($1000\text{ }^\circ\text{C}$), grupos contendo CO também são decompostos com geração de novos sítios básicos (por exemplo, ligações insaturadas entre átomos de carbono adjacentes, átomos de carbono com elétrons desemparelhados). (LISOVSKII, 1997)

Lisovskii e Semiat (LISOVSKII; SEMIAT, 1997) estudaram o processo de adsorção catalítica para a remoção do dióxido de enxofre de correntes gasosas usando carvão ativado tratado com ácido nítrico concentrado. Após o tratamento de oxidação a acidez do carvão aumenta. Isto resulta em um aumento da adsorção de SO_2 , sua oxidação à SO_3 e ainda uma fraca retenção do ácido sulfúrico formado.

Após o tratamento com ácido nítrico a concentração total de oxigênio superficial aumenta, a concentração dos grupos superficiais básicos diminui significativamente e os grupos ácidos aumentam. Espera-se que o tratamento do carvão com HNO_3 melhore a sua propriedade de ser um eficiente extrator de ácido sulfúrico, resultando em soluções mais concentradas do ácido produzidas pela lavagem com água no estágio regenerador. O tratamento com ácido nítrico não melhora somente a extração do ácido sulfúrico formado, mas também a capacidade de adsorção do SO_2 e sua oxidação à SO_3 . (LISOVSKII; SEMIAT, 1997)

O melhoramento da capacidade do carvão neste processo pela modificação de sua composição química superficial é difícil. Acredita-se que a introdução de grupos superficiais básicos deve melhorar a adsorção de SO_2 , mas aumentam a retenção do H_2SO_4 , aonde a introdução de grupos ácidos devem aumentar a extração do ácido, mas inibir a adsorção de SO_2 . Daí depende muito do que se deseja.

Os autores concluem, apesar disso, então que o tratamento do carvão ativado com HNO_3 , não só melhora a extração do ácido sulfúrico, como também a capacidade de adsorver SO_2 , especialmente a baixas temperaturas. É sugerido que este aumento na adsorção é devido a interações do SO_2 com os grupos ácidos superficiais oxigenados. Cada estrutura oxigenada é responsável pela atividade catalítica do carvão na oxidação do SO_2 . Deste modo, após a lavagem com água do carvão não tratado, saturado com SO_2 , ambos os ácidos H_2SO_3 e H_2SO_4 estavam presentes no efluente, onde após a lavagem do carvão tratado, somente ácido sulfúrico estava presente como uma consequência da completa oxidação do dióxido de enxofre adsorvido. (LISOVSKII; SEMIAT, 1997)

O melhoramento da extração do ácido sulfúrico é devido a um aumento de sua energia de adsorção resultado do decréscimo da basicidade do carvão após tratamento com ácido nítrico.

A mesma eficiência para dessulfurizar gases pode ser alcançada usando quatro vezes menos quantidade de carvão tratado com HNO_3 em comparação com carvão não tratado. (LISOVSKII; SEMIAT, 1997)

Tamon (TAMON, 1996) realizou um estudo sobre a influência da superfície ácida oxidada do carvão ativado sobre a adsorção de gases. Um tipo de carvão ativado foi oxidado com HNO_3 . Foi estudada experimentalmente a adsorção de onze gases e vapores diferentes.

A área superficial e o volume de microporos do carvão diminuem somente ao sofrer uma oxidação muito forte, caso contrário a oxidação aumenta a capacidade de adsorção do carvão. Foi constatado que apesar de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, SO_2 e CH_3CN serem moléculas polares, a superfície oxidada do carvão não aumentou a capacidade de adsorção. Pelo contrário, a capacidade diminuiu com a oxidação por causa de uma mudança na área superficial e volume de microporos. Estas mudanças estão atribuídas ao decréscimo da área superficial e do volume de microporos devido a uma taxa de oxidação muito alta. As superfícies oxidadas são formadas na entrada dos microporos, bloqueando uma parte dos mesmos. (TAMON, 1996)

Na adsorção de álcoois, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_3CN , SO_2 , H_2O e NH_3 , estas moléculas e as superfícies oxidadas não possuem ligações com pares de elétrons, mas sim ligações com pontes de hidrogênio. Pontes de hidrogênio tem uma forte energia de interação sobre carvões oxidados porque uma parte da superfície do carvão torna-se hidrofílica. Os sítios de adsorção do carvão aumentam com a superfície oxidada para moléculas pouco polares. (TAMON, 1996)

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar o mecanismo da redução de SO_2 com recuperação do enxofre na forma de enxofre elementar (S_x) e a redução de SO_2 catalisada por sais de metais alcalinos. Para isso é necessário diminuir ou eliminar a inibição dos centros ativos responsáveis pela redução de SO_2 e determinar as condições nas quais o rendimento de enxofre elementar pode ser maximizado.

2.2. Específico

Estudar a redução de SO_2 em carvão ativado de origem vegetal (C_{at}) e carbono gráfico (C_{graf}) analisando os aspectos cinéticos (efeito da temperatura, pressão parcial, fluxo total) e distribuição de produtos para avaliar as condições de reação controlada pela cinética química. Será avaliada a energia de ativação, através da variação da temperatura de reação, a ordem da reação em relação ao SO_2 , variando-se a pressão parcial inicial do reagente, a ordem da reação em relação ao carbono e a constante de velocidade da reação.

As reações que serão estudadas serão as seguintes:

1. Reação ($\text{C}_{\text{at}} + \text{SO}_2$)
2. Reação ($\text{C}_{\text{at}} + \text{CO} + \text{SO}_2$)
3. Reação ($\text{C}_{\text{at}} + \text{CO}$)
4. Reação ($\text{C}_{\text{at}} + \text{CO}_2$)
5. Reação ($\text{C}_{\text{at}} + \text{COS}$)
6. Reação de aquecimento do COS
7. Reação ($\text{CO} + \text{SO}_2$)
8. Reação (C_{at} impregnado com enxofre + CO)
9. Reação (C_{at} impregnado com enxofre + SO_2)
10. Reação (C_{at} impregnado com enxofre + CO_2)
11. Reação ($\text{C}_{\text{graf}} + \text{SO}_2$)

Serão caracterizados os sítios ativos dos carbonos para avaliar se os mesmos são competitivos ou não.

Estudar a redução do SO_2 com C_{at} e C_{graf} na presença de íons de nitratos, sulfetos e se possível polissulfetos de sódio nas condições citadas acima.

Analisar o efeito da competição do sulfeto de carbonila (COS) na redução do SO_2 sobre C_{at} e C_{graf} .

Estudar o mecanismo de incorporação do enxofre.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

As fontes de carbono utilizadas foram: carvão ativado (C_{at}) e grafite (C_{graf}).

O grafite, de alta pureza, foi fornecido pela Nacional do Grafite Ltda, na granulometria -28 + 35 mesh Tyler (0,505 mm).

O carvão ativado era de origem vegetal, apresentado na forma de partículas de diâmetro médio de 1.68 mm e foi fornecido pela Carbomafra S/A. Este carvão sofreu ativação por vapor d'água a 700 °C.

O dióxido de enxofre (nitrogênio 80% e o dióxido de enxofre 20%), da White & Martins, possuía qualidade SS (pureza mínima 99,9%).

Os sólidos foram caracterizados através de uma análise elementar (C, H, N, S) e os resultados aparecem na Tabela II.

3.2. Sistema de reação.

Para o estudo da reação de dióxido de enxofre com as diferentes fontes de carbono à pressão atmosférica foi utilizado o sistema experimental mostrado na FIGURA 12.

O dióxido de enxofre, fornecido pela White & Martins, possuía um fluxo constante e controlado que fluía pelo reator. O reator era um tubo de quartzo (21 cm de comprimento, 2 cm de diâmetro) e é mostrado na FIGURA 13. Na parte central, internamente, havia um estrangulamento que dividia o reator em duas partes. Para aumentar a taxa de transferência de calor foram colocados na região inferior do reator pequenos pedaços de quartzo.

Nas extremidades, superior e inferior, o reator possuía juntas esmerilhadas do tipo macho 18/9.

O projeto do reator e a escolha das condições de teste garantiam que a reação se processava isotermicamente, com perfil de temperatura radial e axial desprezível.

Tabela II. Características das amostras de carbono.

	C _{at} (6,5 % cinzas)	C _{at} (0,3 % cinzas)	C _{at} (0,3 % cinzas) Pré-tratado ^a	C _{at} (0,3 % cinzas) Após reação ^b	Grafite (0 % cinzas)
C, %	90,26	77,28	90,26	83,84	99,98
H, %	2,36	1,28	2,36	1,21	-
N, %	0,56	0,40	0,56	0,53	-
O, % ^c	6,82	21,04	6,82	14,42	0,02
S, %	0,0	0,0	0,0	11,2	0,0
Á. superficial, m ² .g ⁻¹	420,05	383,56	-	-	21,94
Massa específica, g.m ⁻³	1,39	1,34	-	-	2,24

^a A 630 °C; 3 horas; ambiente de N₂

^b A 630 °C; fluxo volumétrico total, 95 NmL.min⁻¹; P⁰_{SO₂}, 0,20 atm; 2 g de C_{at}.

^c Teor de oxigênio foi calculado por diferença.

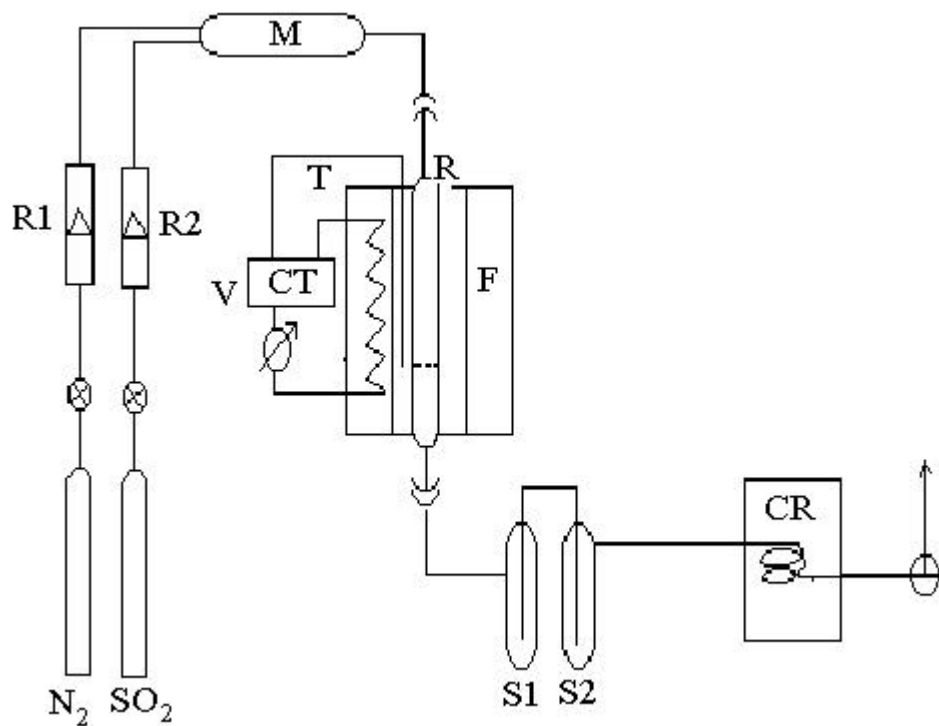


FIGURA 12. Sistema de reação ($C + SO_2$); R_1 e R_2 , rotâmetros; M , misturador; V , varivolts; T , termopar; R , reator; F , forno; CT , controlador de temperatura; S_1 e S_2 , condensadores de enxofre; CR , cromatógrafo.

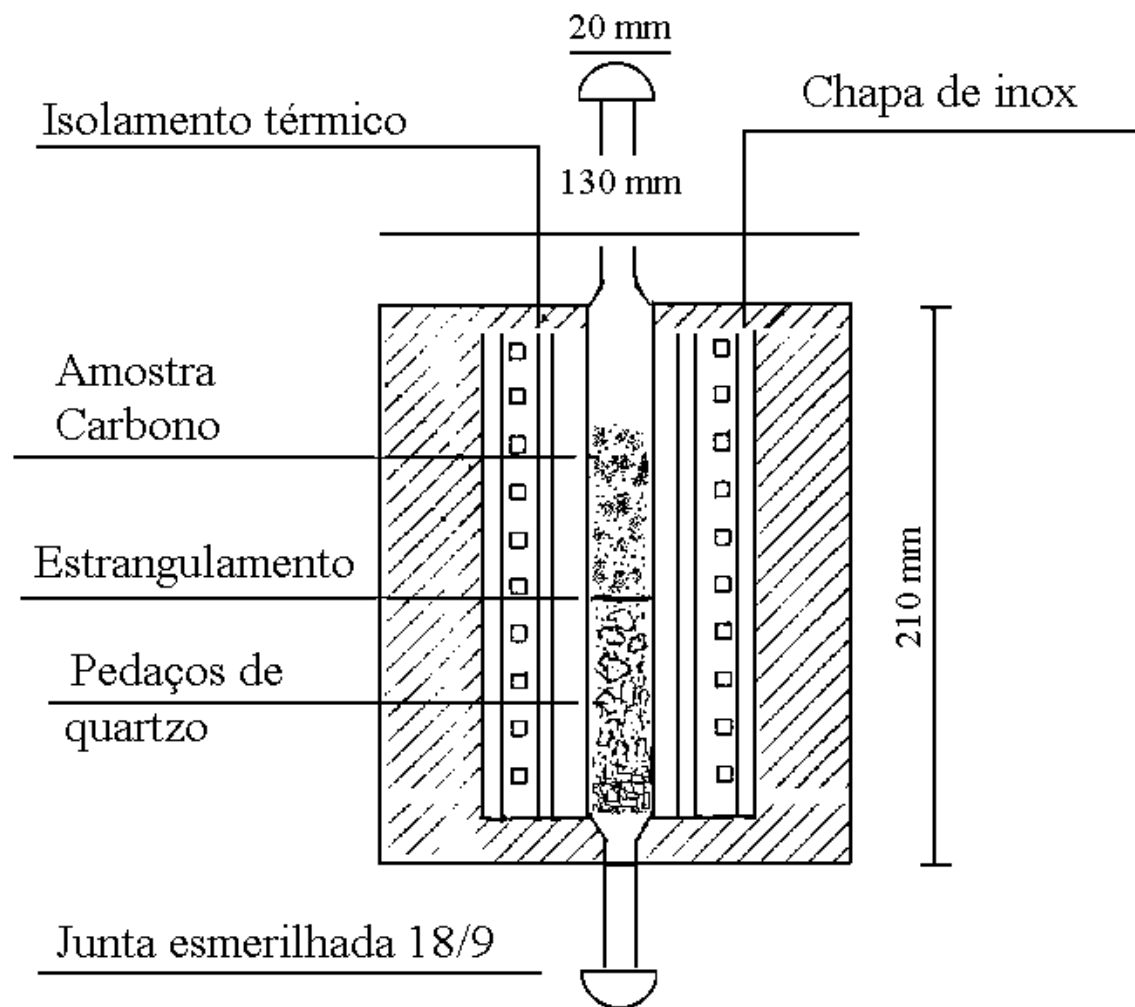


FIGURA 13. Corte esquemático do forno e reator.

O forno de aquecimento consistia de uma base cilíndrica de cerâmica refratária de 100 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro interno. Internamente havia ranhuras para alojar os elementos de resistência espiral. O isolamento térmico do forno foi feito com Kawool 1400, produzido pela Babcock & Wilcox Fibras Cerâmicas Ltda. Este sistema foi suportado por um cilindro de aço inox, de 210 mm de comprimento e 150 mm de diâmetro.

A temperatura do reator foi controlada por um controlador fabricado por Instrumentos Elétricos Engro, medida por um termopar tipo K (cromel-alumel), instalado entre a camisa de aquecimento e a parede do reator, e lida num pirômetro digital multicanal, fabricado pela Alfa Instrumentos.

3.3. Método de acompanhamento da reação.

A metodologia da preparação da amostra de carvão consistia em secar na estufa por 12 horas a 110 °C uma determinada quantidade de amostra, resfriar no dessecador e em seguida pesar (balança digital Gehaka BG 1000). A amostra sólida era colocada no centro do reator a fim de ser obter uma temperatura uniforme e constante. O C_{at} utilizado em todas as reações com exceção daqueles utilizado no estudo do efeito das cinzas na reação possuíam 0,31 % de cinzas.

Após completa montagem do sistema, o mesmo passava por um período de pré-tratamento onde o fluxo de nitrogênio foi ajustado em 80 mL./min e controlado por um controlador de fluxo mássico, da Matheson e purgava o sistema por 3 horas juntamente com o aquecimento do forno na temperatura da reação. Este pré-tratamento tinha por finalidade eliminar a umidade da amostra e possíveis contaminantes da linha de reação que pudessem comprometer a leitura dos resultados e fixar melhor os sais, decompondo-os antes do início da reação, no caso das reações catalisadas. Após o pré-tratamento a reação foi iniciada com a abertura do fluxo gasoso do reagente em questão. Para cada reação em particular ajustava-se a pressão parcial inicial dos gases reagentes, o fluxo total e a temperatura desejada.

Os gases reagentes passavam através de um misturador e em seguida ao longo do leito de carvão dentro do reator localizado no interior do forno.

Os produtos gasosos da reação após saírem do reator passavam por dois condensadores em série mantidos a uma temperatura baixa o suficiente para condensar o

enxofre presente na corrente gasosa dos produtos. Os demais produtos gasosos foram analisados periodicamente por um cromatógrafo a gás, da marca Instrumentos Científicos C. G. Ltda, Modelo 35, o qual continha uma coluna Porapak-Q (diâmetro 1/8 in (0.3175 cm) e 6 ft (182.88 cm) de comprimento, de aço inox) para analisar CO₂, COS e SO₂ e uma coluna Peneira Molecular 5Å (diâmetro 3/16 in (0.4763 cm) e 6 ft (182.88 cm) de comprimento, de aço inox) para analisar N₂ e CO, operadas a temperatura de 120 °C, vaporizador a 110 °C e detector de condutividade térmica aquecido a 130 °C, com corrente de 230 mA. Hélio foi usado como gás de arraste numa vazão de 40 mL/min para a coluna Porapak-Q e de 25 mL/min para a coluna Peneira Molecular 5Å. Nessas condições foram também injetados isoladamente, padrões puros dos gases a serem analisados para efeito de calibração Este cromatógrafo estava ligado num computador que continha um programa que calculava as áreas percentuais dos picos.

Com base na composição do gás analisado pela cromatografia, calculava-se a conversão de carbono e a distribuição de produtos. Portanto, a cinética da redução de SO₂ sobre o carbono foi seguida pelo consumo de carbono com o tempo, calculado através de um balanço de massa dos produtos gasosos.

3.4. Desmineralização do C_{at}.

As amostras de carvão ativado vegetal foram desmineralizadas segundo o método descrito na literatura. (MOREIRA, 1994; JOSÉ, 1994; ALVAREZ-MERINO, 1997; BIMER, 1998)

A desmineralização é um tratamento ácido feito no carvão que remove a matéria mineral, ou seja, compostos inorgânicos como silicatos e metais (Fe, Na, K, Mg) que possuam alguma atividade catalítica. A desmineralização do carvão além de reduzir o teor da matéria mineral, pode modificar a estrutura química e porosa dos carvões. A comparação entre o volume de poros do carvão não tratado e do desmineralizado, mostra que a microporosidade aumenta depois do tratamento ácido, provavelmente devido à abertura dos poros, os quais estavam bloqueados pela matéria mineral. (JOSÉ; KUHNEN, 1994; MENDES, 1995)

Adicionou-se a 100 gramas de carvão, HCl 6N sob agitação, a 60 °C, por 1 hora. O carvão ficou submerso nesta solução. Após este procedimento o carvão foi

filtrado e adicionaram-se 500 mililitros de HF 29N sob agitação, em um béquer de polietileno, a 60 °C, por 1 hora. A amostra de carvão foi novamente filtrada e em seguida lavada sucessiva vezes com água destilada quente até a eliminação total de HCl. Efetuou-se o teste negativo com nitrato de prata. Em seguida o carvão foi colocado na estufa a 110 °C para secagem. Este procedimento resultou em um carvão vegetal com teor de cinzas de 0,31%. Subseqüentes tratamentos ácidos com diluição do HF produziram carvões com teores crescentes de cinzas.

3.5. Análise do teor de cinzas do C_{at}.

Primeiramente calcinou-se o recipiente de porcelana no qual o carvão foi colocado para queimar. A calcinação foi iniciada com a temperatura da mufla, Modelo Quimis, em 200 °C, aumentando gradativamente até 800 °C. Retirou-se o recipiente, deixando o mesmo resfriando no dessecador e então foi efetuada a sua pesagem (peso 1). A amostra de carvão foi seca na estufa a 110 °C por 24 horas, sendo resfriada no dessecador. Foi pesada 1 grama de carvão dentro do recipiente de porcelana. A mufla já estava aquecida a 200 °C. Colocou-se a amostra dentro da mufla que teve a sua temperatura aumentada gradativamente até 800 °C. Deixou-se um orifício de entrada de oxigênio aberto e de vez em quando se abria a porta da mufla para circular oxigênio dentro da mesma a fim de renovar o ar e garantir a queima total do carvão. De tempos em tempos revolvia-se a amostra com cuidado para não perder massa da mesma. Depois de aproximadamente 2 horas, retirou-se o recipiente da mufla, deixando-o resfriar no dessecador para posterior pesagem (peso 2). A diferença dos pesos 1 e 2 em porcentagem resultou no valor imediato do teor de cinzas do carvão utilizado.

3.6. Impregnação das amostras de C_{at}.

Alguns autores concluíram em seus trabalhos que se impregnando carbono com metais de transição altera-se a atividade catalítica e seletividade do mesmo em direção a óxidos de enxofre e enxofre elementar. E ainda, que dependendo do método de impregnação, é possível sintetizar materiais com diferentes propriedades catalíticas. Normalmente utilizam-se métodos de impregnação onde as amostras de carvão mais a

solução de sais são aquecidas em uma atmosfera inerte, a temperaturas capazes de decompor termicamente os sais sobre o carbono. (MOREIRA, 1994; MIKHALOVSKY, 1997)

A adição dos sais (NaNO_3 e Na_2S) sobre o C_{at} foi realizada por impregnação do sal na superfície do sólido a partir de uma solução aquosa de concentração apropriada para resultar na proporção que se desejava ($1,2 \times 10^{-3}$ at.g. de sódio/grama de carvão). A água era evaporada lentamente por cerca de 2 horas num evaporador rotatório a vácuo ($60\text{-}70^\circ\text{C}$), até secagem completa, obtendo-se assim a deposição do soluto sobre a superfície.

O sal foi adicionado numa concentração suficientemente baixa de modo que a superfície do sólido não fosse significativamente alterada e não houvesse resistência adicional à difusão apreciável.

3.7. Caracterização das amostras.

Os carbonos utilizados neste trabalho foram caracterizados através de análises elementar (CHN) do sólido antes da reação e do sólido residual da reação, medidas de área superficial, porosimetria de mercúrio, espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS), teor de enxofre (LECO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX) e fotometria de chama. Estas análises serviram para formar uma base de conhecimento sobre o tipo de carbono que estava sendo utilizado, assim como obter dados científicos que poderiam ajudar a desvendar os possíveis mecanismos das reações estudadas.

3.7.1. Medidas de área superficial.

A área superficial específica do carbono foi determinada pelo método estático descrito por Moreira, pela adsorção de CO_2 à temperatura ambiente, através do ajuste dos resultados experimentais à equação de Dubini-Polanyi. (MOREIRA, 1994; KARR, 1978) Este ensaio foi realizado no LDPT – Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos, no Departamento de Engenharia Química da UFSC.

3.7.2. Porosimetria de mercúrio.

A distribuição de tamanho dos poros foi determinada utilizando-se o porosímetro, marca Micromeritics, modelo Porosizer, capaz de imprimir uma pressão de até 2000 atm à coluna de mercúrio. Este ensaio foi realizado no LMPT – Laboratório de Meios Porosos e Propriedade Termofísicas de Materiais, no Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

O princípio desta análise é colocar a amostra numa câmara fechada ligada por um capilar graduado e então um determinado volume de mercúrio é injetado preenchendo-a. (KIMURA, 1998)

Como para cada pressão aplicada à coluna de mercúrio equivale unicamente à sua penetração em poros com um determinado diâmetro, é possível construir uma curva que correlacione o diâmetro dos poros com seu correspondente volume, de forma cumulativa. (PERUCH, 1997)

3.7.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Na microscopia eletrônica, elétrons são irradiados na amostra. Elétrons transmitidos ou outros produtos podem ser coletados, focando-os com uma lente eletrônica para formar uma imagem da amostra. Com o uso de um computador, obtém-se a imagem dos elétrons que foram irradiados sobre a amostra através de imagens de raios-X. Esta técnica nos permite realizar estudos morfológicos das amostras de sólidos. (MORRISON, 1990) Para esta análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Phillips e modelo XL 30. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.7.4. Análise do teor de enxofre (LECO).

A determinação do conteúdo de enxofre nos sólidos foi realizado num analisador de enxofre LECO – SC 132. As análises foram realizadas no Laboratório de Físico-Química Orgânica, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.7.5. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

A determinação de diferentes formas de enxofre foi realizada através de uma espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS ou ESCA) em um aparelho VG Microtech/Multilab ESCA 2000, que utilizava raios-X de magnésio e vácuo em torno de 10^{-10} . Esta é uma técnica útil no estudo de moléculas ou átomos no estado sólido. Fundamenta-se no bombardeio da amostra com fótons monoenergéticos que medem a distribuição de energia dos elétrons ejetados (fotoelétrons). Cada elemento tem um conjunto característico de picos devido aos diferentes níveis eletrônicos. Todos os espectros foram tomados à temperatura ambiente. Esta técnica oferece a vantagem de determinar o conteúdo de enxofre e especiação na superfície de partículas de carvões de um modo geral. (MOREIRA, 1994) Esta análise foi realizada no Departamento de Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

3.7.6. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os sólidos utilizados neste trabalho foram caracterizados também por espectroscopia de infravermelho. Os espectros de absorção convencionais das amostras foram tomados na região de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram obtidos num espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, num espectrômetro da marca Bomem, utilizando a técnica da pastilha de KBr, usando ar como referência. (PERUCH, 1997)

Esta análise foi realizada na Central de Análises do Curso de Química da UFSC. A informação direta sobre o caráter da ligação entre moléculas adsorvidas e a superfície podem ser obtidas por meio de estudos espectrais no infravermelho. Esta técnica tem sido aplicada no estudo da adsorção de moléculas simples para caracterizar superfícies sólidas. (ZAWADZKI, 1987)

3.7.7. Análise elementar (C, H, N S).

Os teores de C, H, N e S foram obtidos por micro-análise a partir de uma quantidade de amostra previamente seca, utilizando-se o Analisador Elementar CHN

Perkin Elmer-240. Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

3.7.8. Difração de raios-X (DRX).

Quando raios-x são difratados pela matéria, a intensidade do espalhamento resultante reflete a ordem estrutural da matéria. Cristais dão o máximo de interferência aguda, mas para os cristalinos de pequeno tamanho, os picos de interferência se tornam progressivamente alargados à medida que o tamanho diminui, e sob condições adequadas as dimensões dos cristalitos podem ser estimadas a partir do alargamento da linha. O uso da técnica de difração de raios-x em materiais carbonáceos permite determinar o tamanho dos cristalitos de carbono e conseqüentemente o grau de ordem ou de grafitação. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.7.9. Fotometria de chama.

A determinação do conteúdo de sódio nos resíduos sólidos impregnados com o sal após a reação com dióxido de enxofre foi realizado num fotômetro de chama. As análises foram realizadas na Central de Análises Químicas do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização do C_{at} .

4.1.1. Porosimetria de mercúrio.

O resultado da distribuição de poros para o carvão ativado (C_{at}) mostrou que um grande volume de mercúrio é introduzido com o aumento da pressão no porosímetro (Tabela III e FIGURA 14). Esse resultado é inconsistente quando comparado com a área superficial do C_{at} , uma vez que a mesma medida pela adsorção de CO_2 sobre o carvão mostrou que o adsorvente é microporoso. É provável que o mercúrio tenha sido introduzido por entre as partículas do C_{at} à medida que aumentava a pressão no porosímetro. (MOREIRA, 1994)

Este método não é efetivo para medir poros com diâmetros menores que 60 \AA , portanto não foi possível determinar o diâmetro médio real dos poros do C_{at} através deste ensaio. (Tabela IV)

O teor de carbono (rank) dos carvões tem uma certa influência na porosidade dos mesmos. Carvões de alto rank, aqueles considerados com 75 % ou mais de carbono possuem o domínio de microporos. O carvão vegetal ativado utilizado neste trabalho possui um alto teor de carbono, cerca de 90 %.

Tabela III. Características técnicas da análise de porosimetria de mercúrio.

	Carvão ativado	Grafite
Massa da amostra, g	0,413	0,3559
Constante penetrômetro, $\mu\text{L.p}^{-1}.\text{F}^{-1}$	10,79	10,79
Massa penetrômetro, g	68,597	69,59
Volume penetrômetro, mL	3,2618	3,2770
Baixa pressão: mercury filling pressure – 0,0043 Mpa		
last low pressure point – 0,2024 Mpa		
Alta pressão: tempo de equilíbrio – 300 segundos		
Máxima pressão – 0,0323 Mpa		
Ângulo de contato de avanço – 130°		
Densidade do mercúrio – $13,5379 \text{ g.mL}^{-1}$		
Tensão superficial do mercúrio – 485 dyn.cm^{-1}		

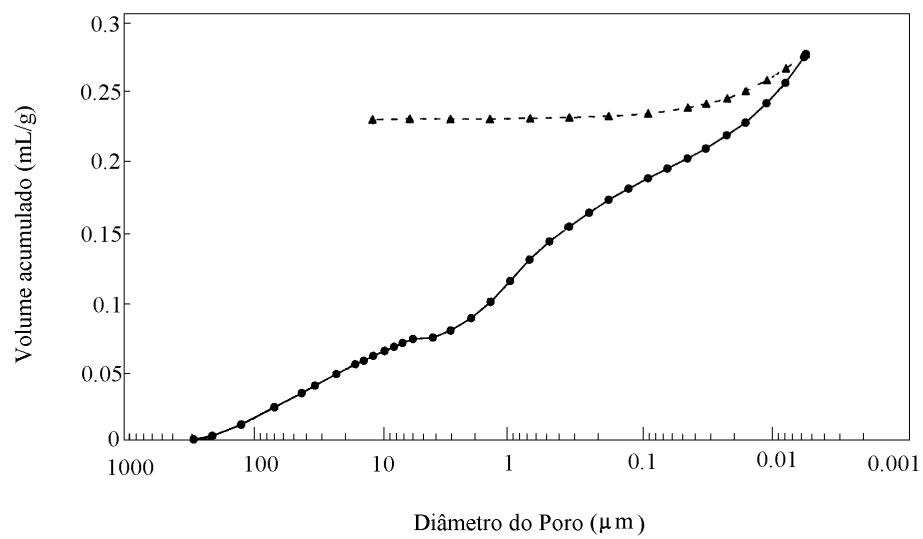


FIGURA 14. Porosimetria de mercúrio do C_{at} .

Tabela IV. Dados de porosimetria de mercúrio.

	Carvão ativado	Grafite
Volume total de penetração, mL.g ⁻¹	0,2739	0,7335
Área total dos poros, m ² .g ⁻¹	25,441	12,714
Diâmetro médio dos poros, (4V/A, Å ²), ìm	0,0431	-
Massa específica aparente, g.mL ⁻¹	0,9826	0,8479
Massa específica, g.mL ⁻¹	1,3445	2,2427

4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os elétrons irradiados na amostra foram coletados e focados com uma lente eletrônica e formaram as imagens mostradas nas Figuras 15, 16, 17, 18, 19, 20 e 21. Através desta técnica foi possível realizar estudos morfológicos das amostras de sólidos.

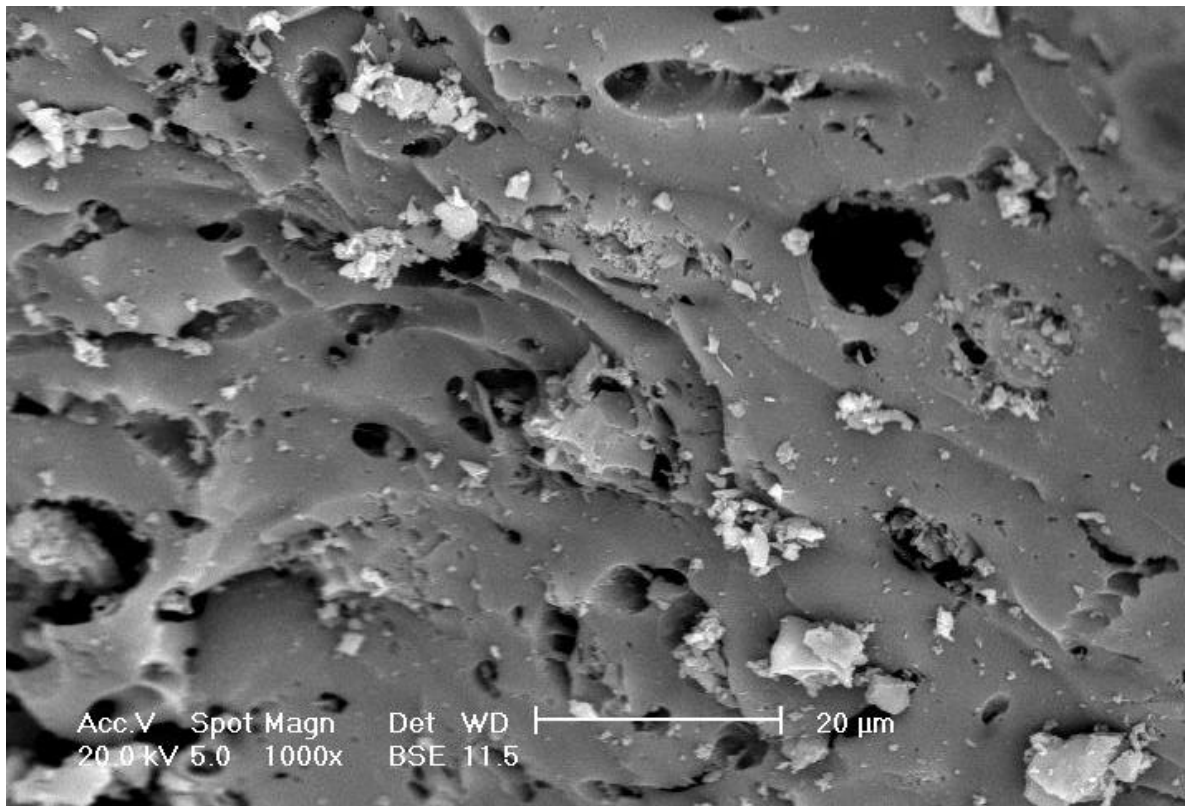


FIGURA 15. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o C_{at} com 0,31% de cinzas antes de qualquer reação.

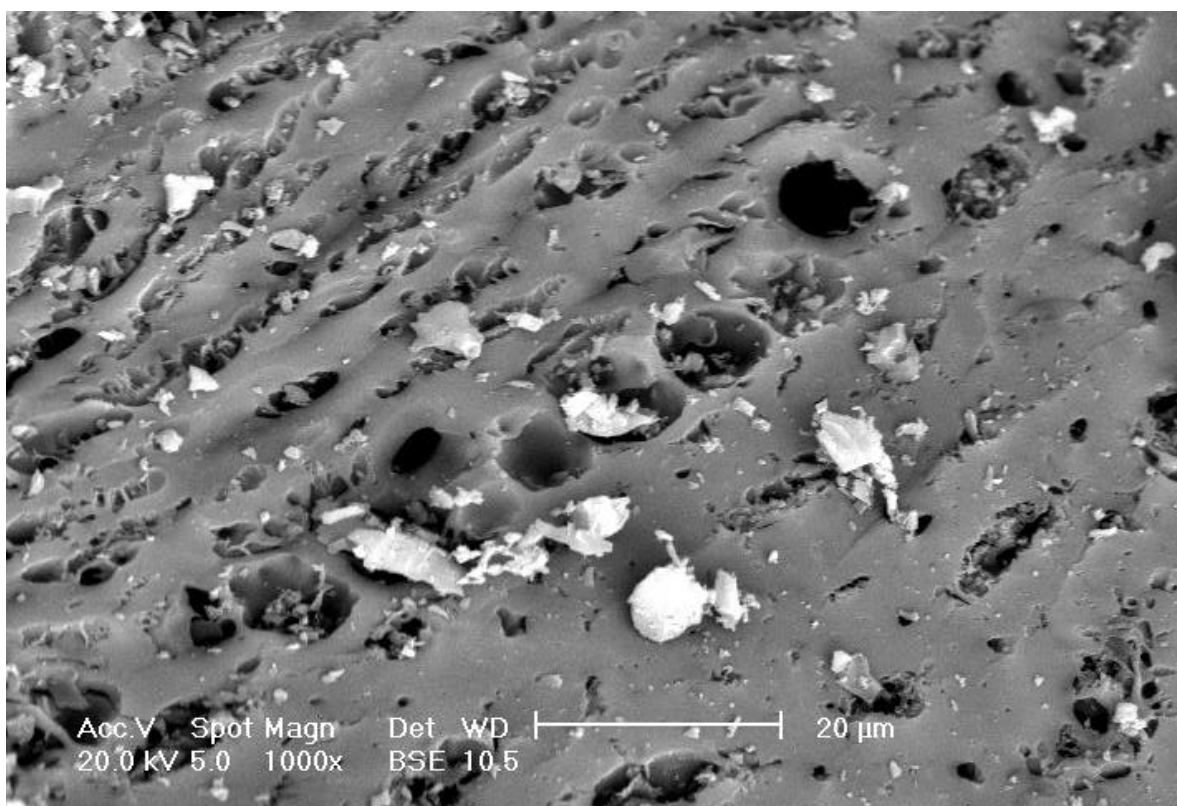


FIGURA 16. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o C_{at} com 0,31% de cinzas antes de qualquer reação.

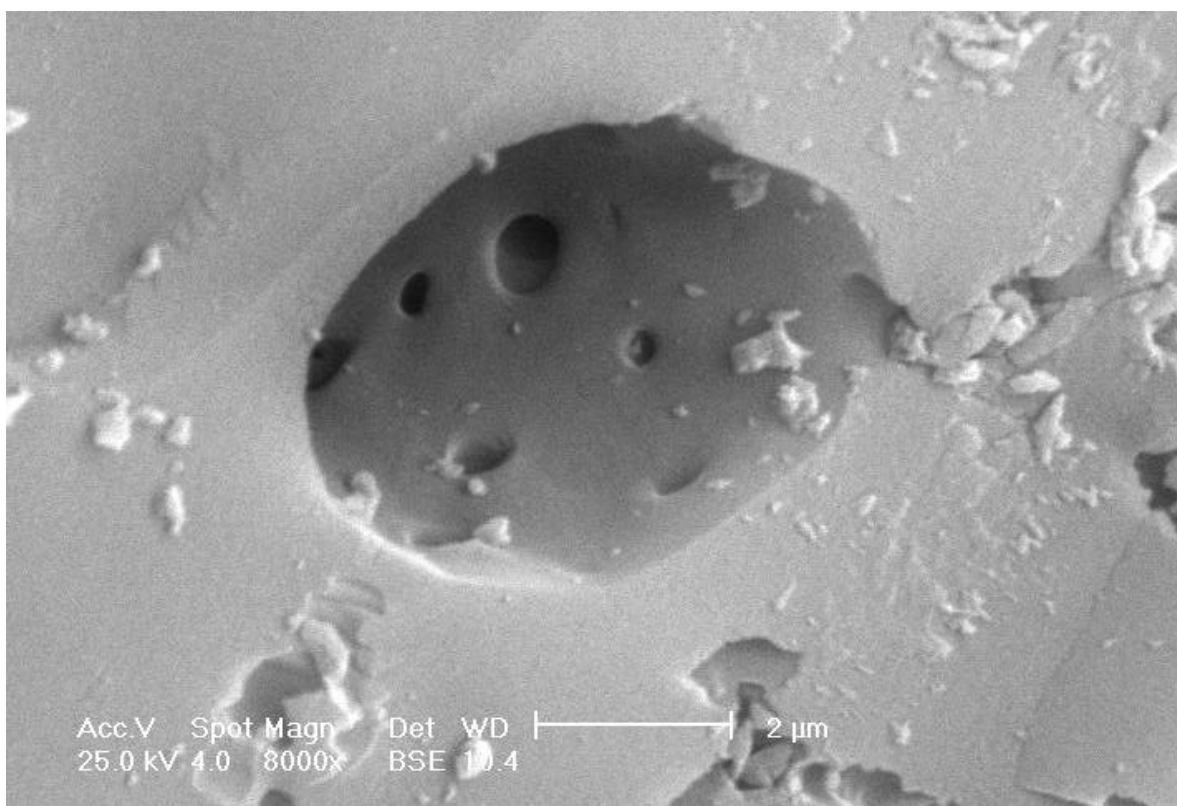


FIGURA 17. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o C_{at} com 0,31% de cinzas antes de qualquer reação.

As Figuras 15 a 17 mostram as imagens do C_{at} sem reação sob várias ampliações, onde é possível observar a alta porosidade do carvão desmineralizado e imagens de pequenas partículas aderidas de carvão ou de matéria mineral ainda presente, uma vez que apesar da desmineralização, o carvão ainda apresentou 0,31% de cinzas. O carvão antes da reação apresenta poros grandes e uma rede de meso e microporos, como mostrado também nos resultados de porosimetria de mercúrio.

As análises por imagem do C_{at} após a reação com SO_2 são mostradas nas Figuras 18 e 19, que se apresentam morfologicamente diferentes do carvão antes da reação, com a visualização da abertura de novos poros e observação da deposição de material, provavelmente o enxofre produzido na reação, dentro dos grandes poros do sólido.

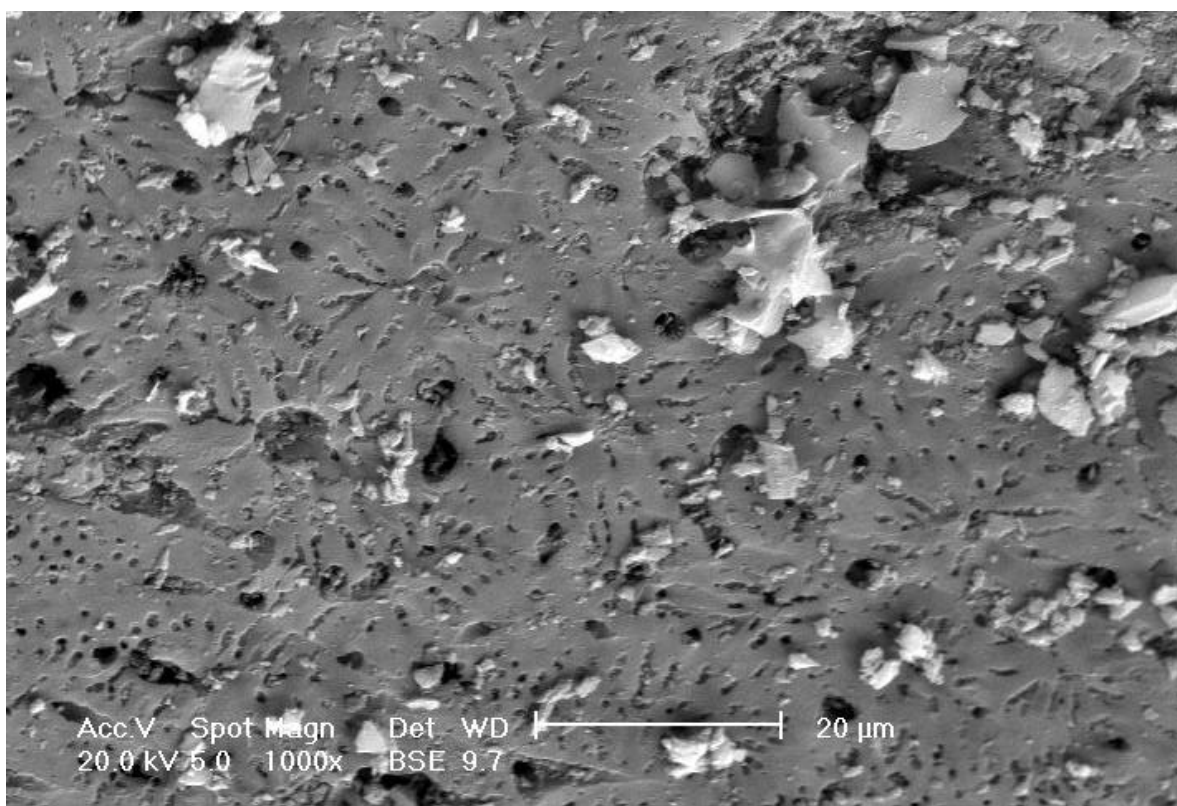


FIGURA 18. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão residual da reação com SO₂. Temperatura da reação, 630 °C; peso inicial da amostra, 2,00 g; peso final da amostra, 2,11 g; fluxo volumétrico total, 92,3 NmL/min; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 7,51 %.

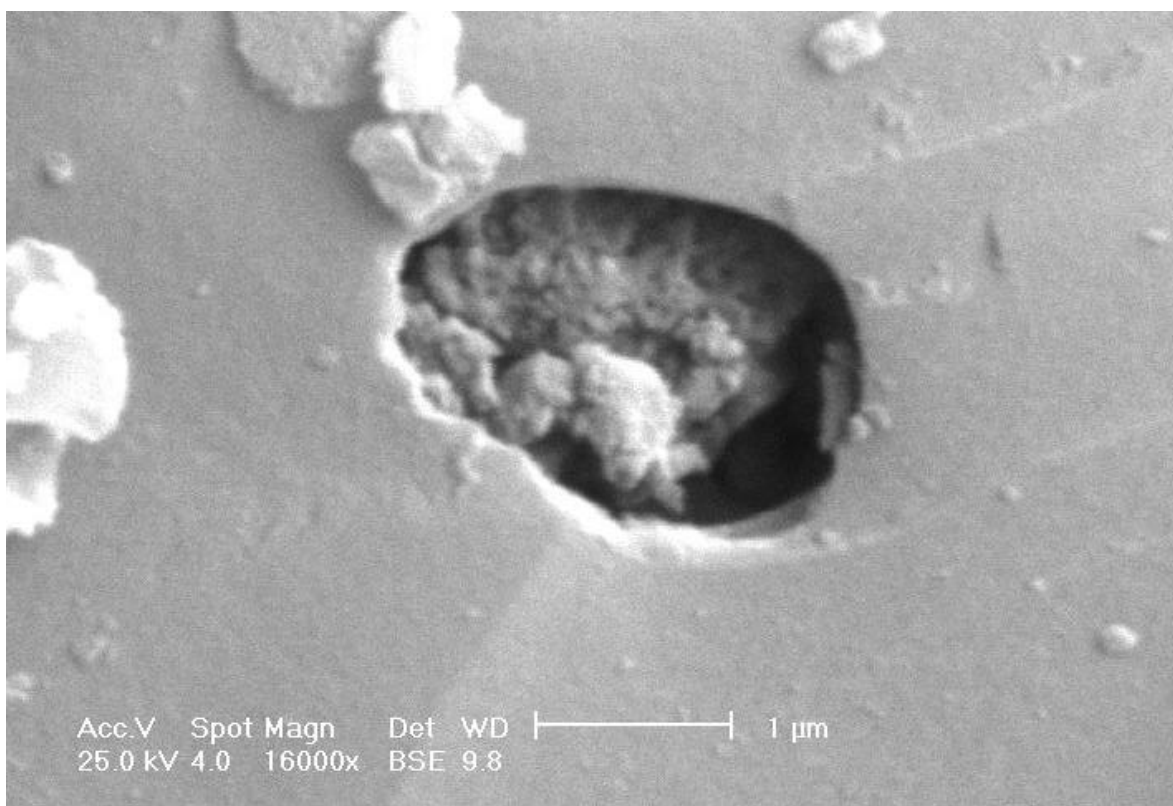


FIGURA 19. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão residual da reação com SO_2 . Temperatura da reação, 630°C ; peso inicial da amostra, 2,00 g; peso final da amostra, 2,11 g; fluxo volumétrico total, 92,3 NmL/min; pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 7,51 %.

O resíduo de reação com SO_2 do C_{at} previamente impregnado com Na_2S é mostrado nas Figuras 20 e 21. Observa-se a presença de material (aparentemente cristalino) que poderia ser o Na_2S impregnado e a presença de sólido depositado nos poros do sólido, assim como na reação na ausência de Na_2S , devendo este material ser o enxofre formado na reação.

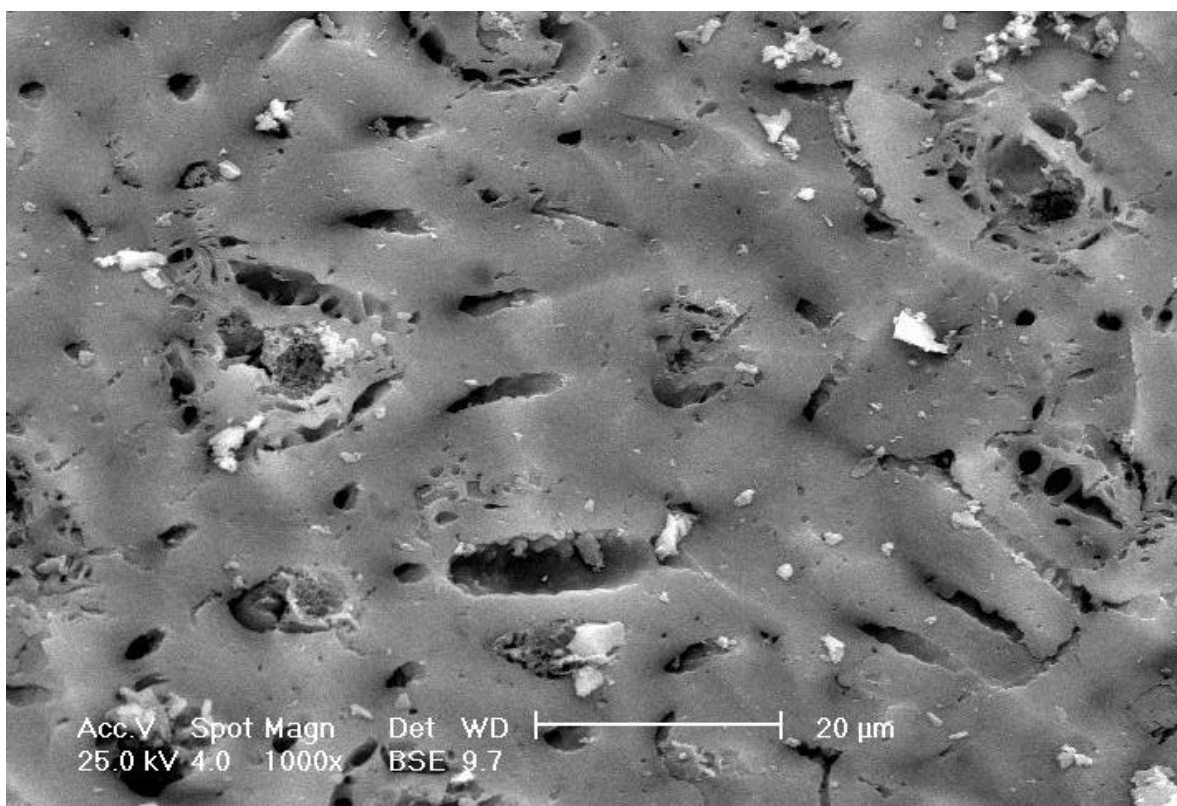


FIGURA 20. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão residual da reação $\text{Na}_2\text{S}/\text{C}_{\text{at}}$ com SO_2 . Temperatura do pré-tratamento, $850\text{ }^\circ\text{C}$; temperatura da reação, $630\text{ }^\circ\text{C}$; peso inicial da amostra, 2,00 g; peso final da amostra, 2,17 g; fluxo volumétrico total, 90,1 Nml/min; pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 13,4 %.

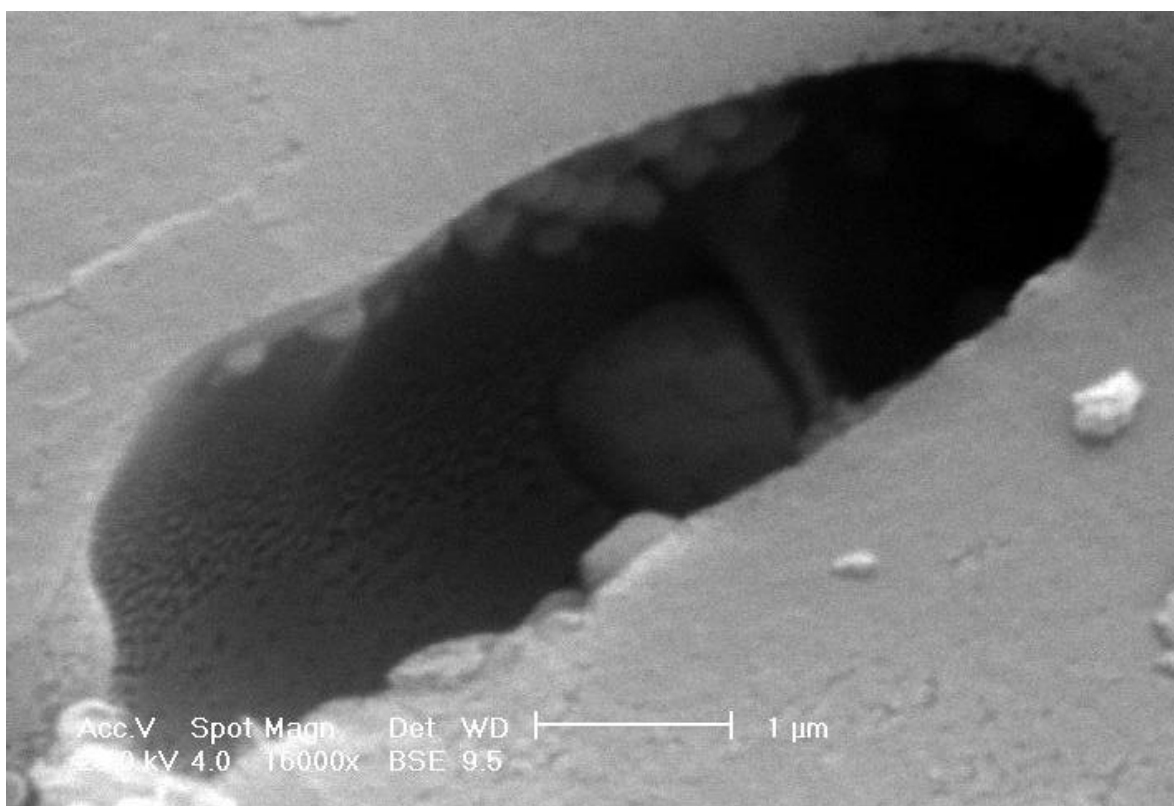


FIGURA 21. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão residual da reação $\text{Na}_2\text{S}/\text{C}_{\text{at}}$ com SO_2 . Temperatura do pré-tratamento, $850\text{ }^\circ\text{C}$; temperatura da reação, $630\text{ }^\circ\text{C}$; peso inicial da amostra, 2,00 g; peso final da amostra, 2,17 g; fluxo volumétrico total, 90,1 Nml/min; pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 13,4 %.

4.1.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Os espectros de absorção FTIR das diversas amostras foram tomados na região de 400-4000 cm^{-1} . Todas as amostras apresentaram uma banda a 3400 cm^{-1} , que pode ser atribuída a grupos OH devido à adsorção física da água. (CHANG, 1981)

O espectro de absorção de FTIR do C_{at} antes de qualquer reação é mostrado na Figura 22 que apresenta duas bandas, uma a 1561 cm^{-1} e outra em 1107 cm^{-1} . A presença de grupos lactonas é responsável pelo aparecimento da banda a 1561 cm^{-1} . Os grupos lactonas têm caráter ácido e se decompõem termicamente produzindo CO_2 . A segunda banda de absorção apareceu a 1107 cm^{-1} , que pode ser atribuída a ligação C-O-C. (BARTON, 1975; SILVERSTEIN, 1991)

O espectro FTIR do C_{at} após reação (C(S)) com SO_2 é mostrado na FIGURA 23. Após a reação com SO_2 , o espectro FTIR do sólido mostrou 6 bandas de absorção. A banda a 1546 cm^{-1} pode ser atribuída a grupos lactonas, que não foram totalmente decompostos pelo tratamento térmico ou forma formados durante a reação. Duas bandas de baixa intensidade, uma a 1199 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=O e outra a 1133 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos estiramentos C=S (tiocarbonilas) e/ou S=O. Uma outra banda de absorção apareceu a aproximadamente 830 cm^{-1} , atribuída ao estiramento aromático C=C. E as outras duas com intensidades muito baixas, a 600 cm^{-1} e a 430 cm^{-1} . A banda a 600 cm^{-1} , normalmente é atribuída ao estiramento C-S, que ocorre no intervalo de 600-700 cm^{-1} . Essa banda a 430 cm^{-1} corresponde a enxofre como dissulfeto, pois bandas na região próxima a 450 cm^{-1} são características do estiramento S-S. (KHARASH, 1961; SILVERSTEIN, 1991)

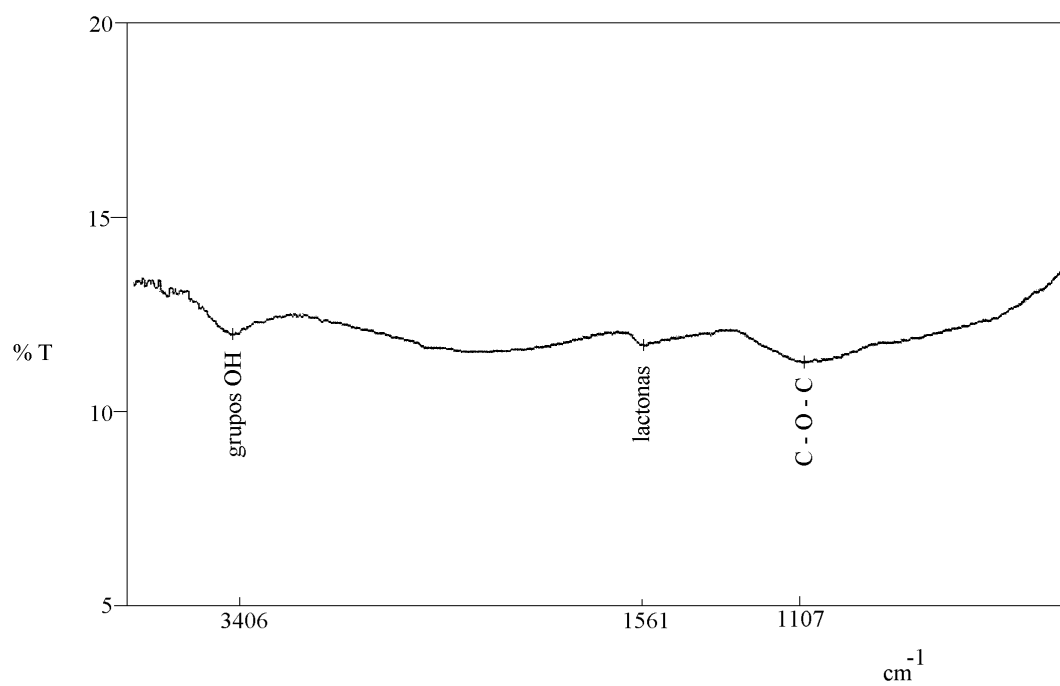


FIGURA 22. Espectro de absorção FTIR de C_{at.} (sem reação)

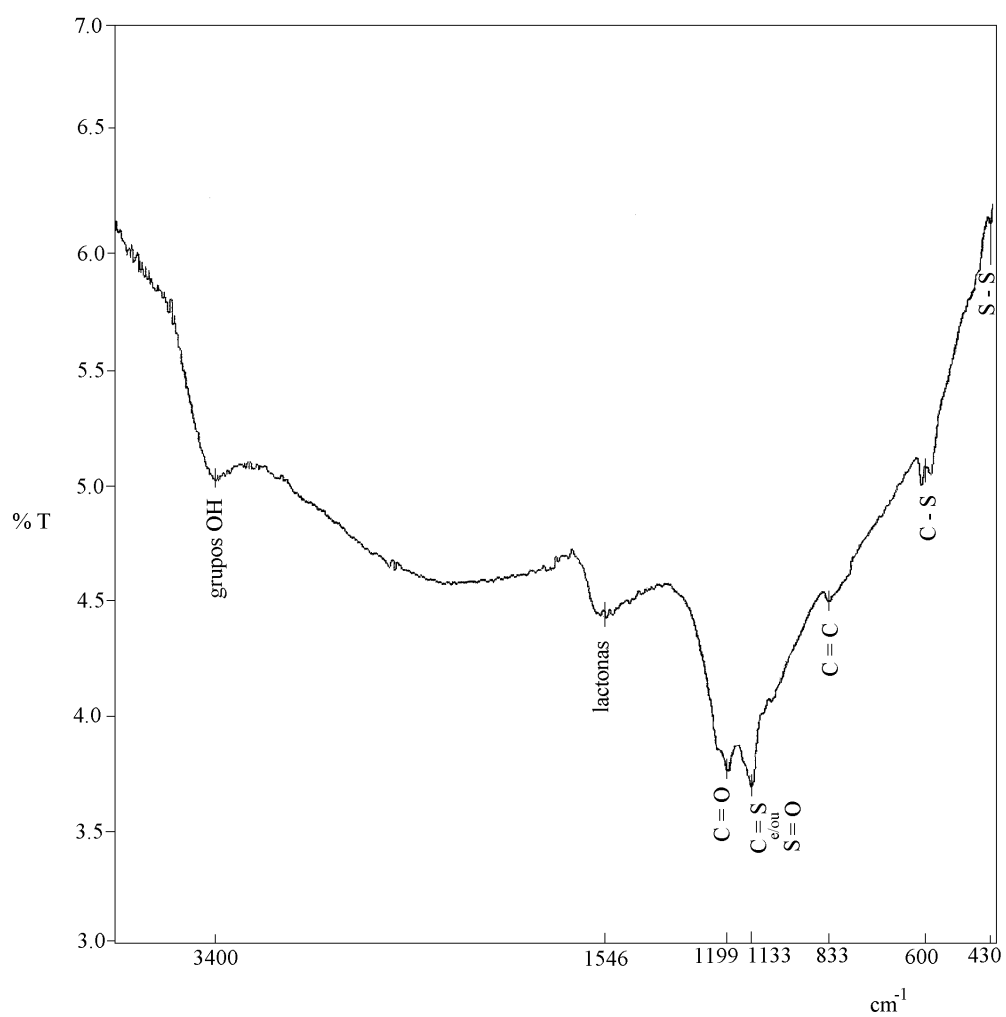


FIGURA 23. Espectro de absorção FTIR do resíduo da reação de $C(S)+SO_2$. Temperatura da reação, $630\text{ }^{\circ}C$; peso inicial da amostra, 2,00 g; fluxo volumétrico total, 86,9 NmL/min; pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 15,8 %.

Como os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram o aparecimento de sólidos depositados nos poros do C_{at} após reação (enxofre formado durante a reação principal), novos espectros FTIR foram tomados, após o tratamento por extração com CS_2 , uma vez que enxofre é solúvel no mesmo. O espectro FTIR do C(S) (FIGURA 24) apresentou 2 bandas de absorção. A banda em 1555 cm^{-1} pode ser atribuída a grupos lactonas e a banda de pequena intensidade que aparece em 1150 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos C=S e/ou S=O. O conteúdo de enxofre nos sólidos (C(S)) antes e depois da extração com CS_2 foram 13,6 e 12,5%, respectivamente, indicando que o processo de extração é capaz de remover o enxofre cristalizado na superfície do sólido, mas não é capaz de eliminar o enxofre que deve estar incorporado na matriz do sólido, como mostrado nos espectros FTIR, pelo aparecimento da ligação na banda 1150 cm^{-1} . Observa-se na Figura 24 o desaparecimento da banda em 465 cm^{-1} , confirmando a remoção de enxofre elementar através do processo de extração com CS_2 .

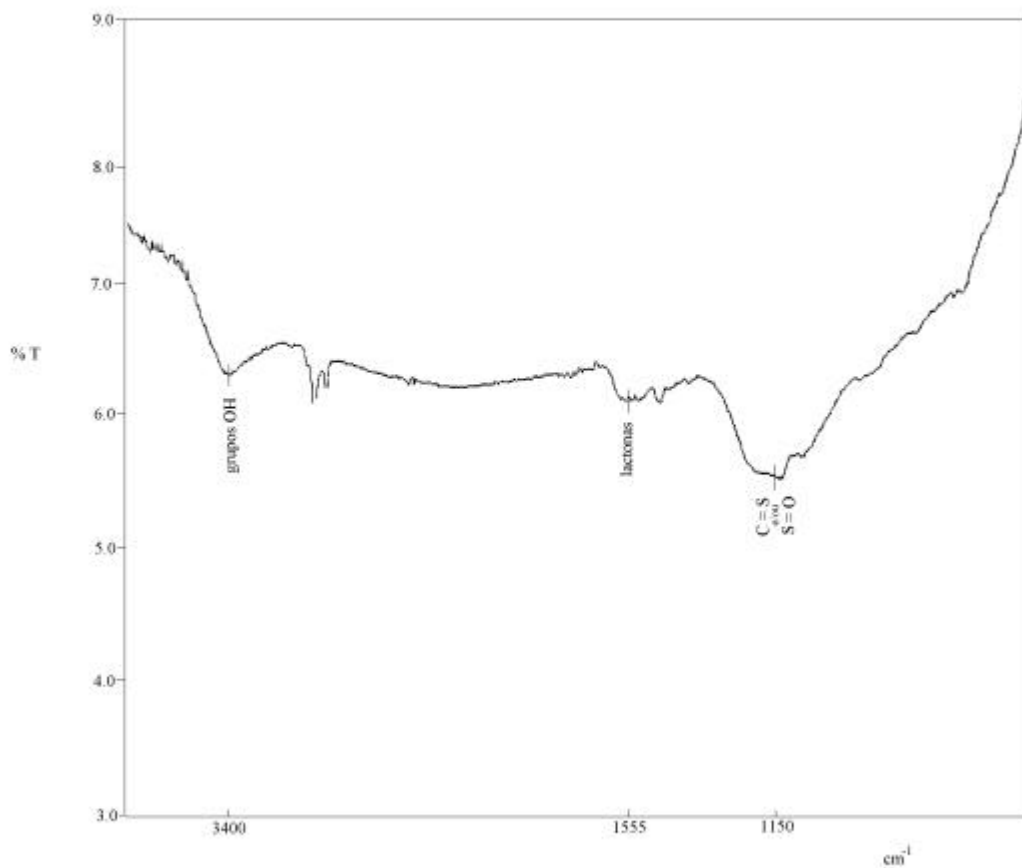


FIGURA 24. Espectro de absorção FTIR do resíduo da reação de $C(S)+SO_2$ lavado com CS_2 . Temperatura da reação, $630\text{ }^{\circ}C$; peso inicial da amostra, 2,00 g; fluxo volumétrico total, 86,9 Nml/min; pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 17,3 %.

A Tabela V resume as principais bandas dos espectros de absorção FTIR e a atribuição dessas bandas e valores típicos de absorção IR de diferentes materiais carbonáceos.

4.1.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

A formação de complexos de enxofre pode ser comprovada pela determinação da quantidade e forma química do mesmo no sólido após a reação com dióxido de enxofre.

A literatura mostra que é possível distinguir e quantificar as diferentes formas de enxofre em carvão usando espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Este método foi empregado no estudo do C_{at} , com o objetivo de determinar a forma química do enxofre incorporado sobre essa superfície sólida e espécies intermediárias formadas da reação $C_{at}+SO_2$ que sejam estáveis na superfície do sólido. (SUONINEN, 1985; KELEMEN, 1992; REUCROFT, 1992; HITTLE, 1993; WILSON, 1997; MOULDER et al, 1993)

Os resultados da análise de XPS das amostras de C_{at} que foram submetidas à reação com dióxido de enxofre e posteriormente à extração com CS_2 aparecem nas FIGURAS 25, 26 e 27 e Tabela VI.

Tabela V. Bandas de absorção dos espectros FTIR do C_{at} e atribuições das bandas de absorção IR de materiais carbonáceos.

Carbono	Banda IR, cm ⁻¹	Atribuição
Sem reação	1561	Lactona
	1107	C-O-C
Após reação ^a	1546	Lactona
	1199	C=O
	1133	C=S/S=O ^c
	830	C=C
	600	C-S ^c
	430	S-S ^c
Após reação e extração com CS ₂ ^b	1555	Lactona
	1150	C=S/S=O ^c
	1587	Aromático C=C
Grafite ^d	1362	Aromático C=C
	830	Aromático C=C
Carvão vegetal de coco ^d	1563-1580	lactona
	1150-1250	C=O
	1735-1800	C=O
Filme de Carbono ^e	1563	Lactona
	1351	C=O ou C-OH
	1000-1300	C-O-C

Condições de reação:

^a Carvão residual da reação de C_{at} com SO₂; temperatura da reação, 650 °C; peso inicial da amostra, 2,00 g; fluxo volumétrico total, 94,8 NmL/min; pressão parcial de SO₂, 0,20; quantidade de enxofre inicial da amostra, 0 %; quantidade de enxofre final da amostra, 12,5 %.

^b Carvão residual da reação de C_{at} com SO₂ extraído com CS₂; temperatura da reação, 650 °C; peso inicial da amostra, 2,00 g; fluxo volumétrico total, 94,8 NmL/min; pressão parcial de SO₂, 0,20; quantidade de enxofre inicial da amostra, 0 %; quantidade de enxofre final da amostra, 12,8 %.

^c (SILVERSTEIN, 1991), ^d (MATTSON, 1969), ^e (GARTEN, 1975)

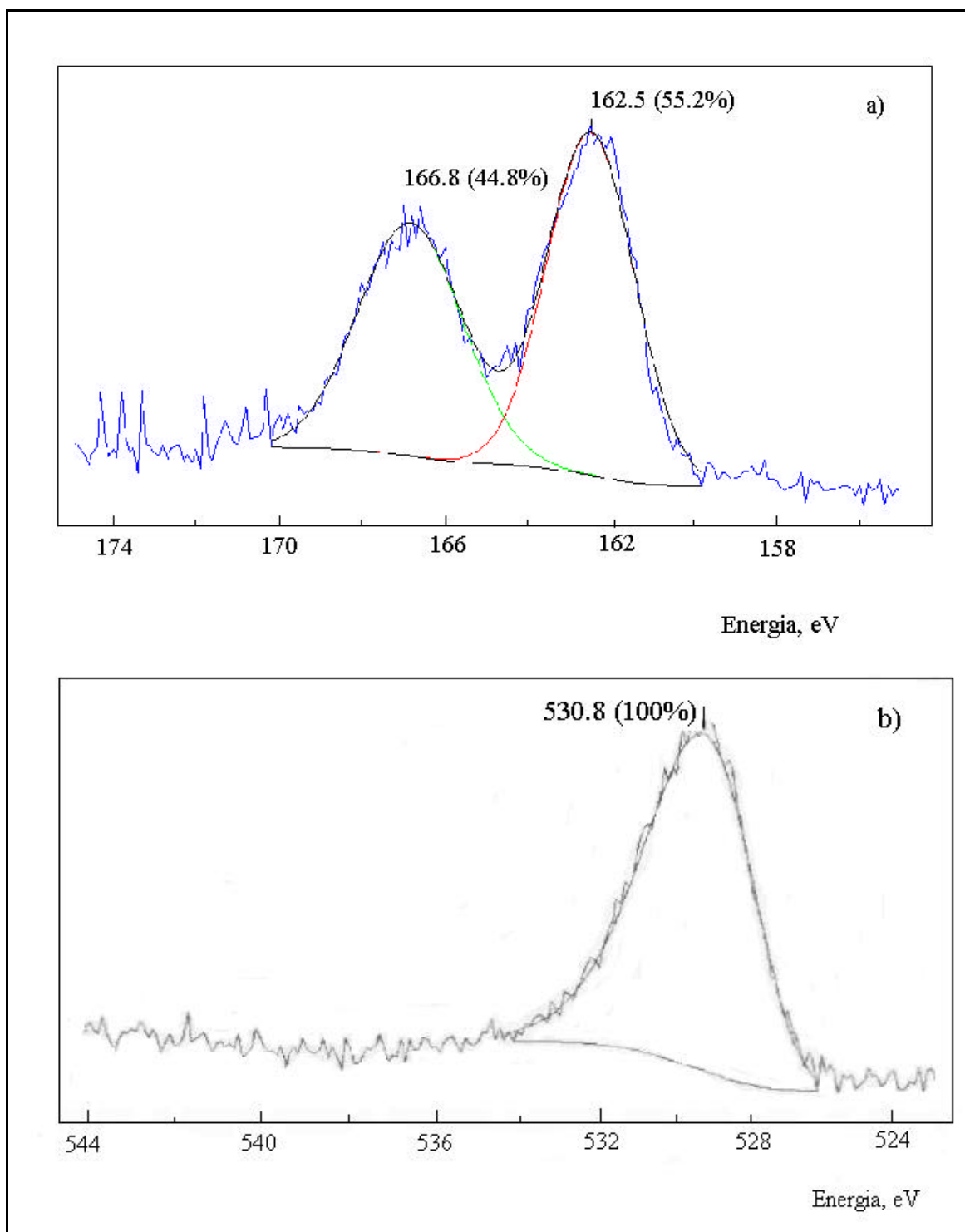


FIGURA 25. a) Espectros XPS na região S_{2p} do C_{at} após reação com SO₂ e extração com CS₂. b) Espectros XPS na região O_{1s} do C_{at} após reação com SO₂ e extração com CS₂.

Condições de reação: temperatura da reação, 630 °C; massa de carbono inicial, 2,0 g; pressão parcial inicial de SO₂, 0,20 atm; temperatura, 630 °C e fluxo volumétrico total, 95,00 NmL/min.

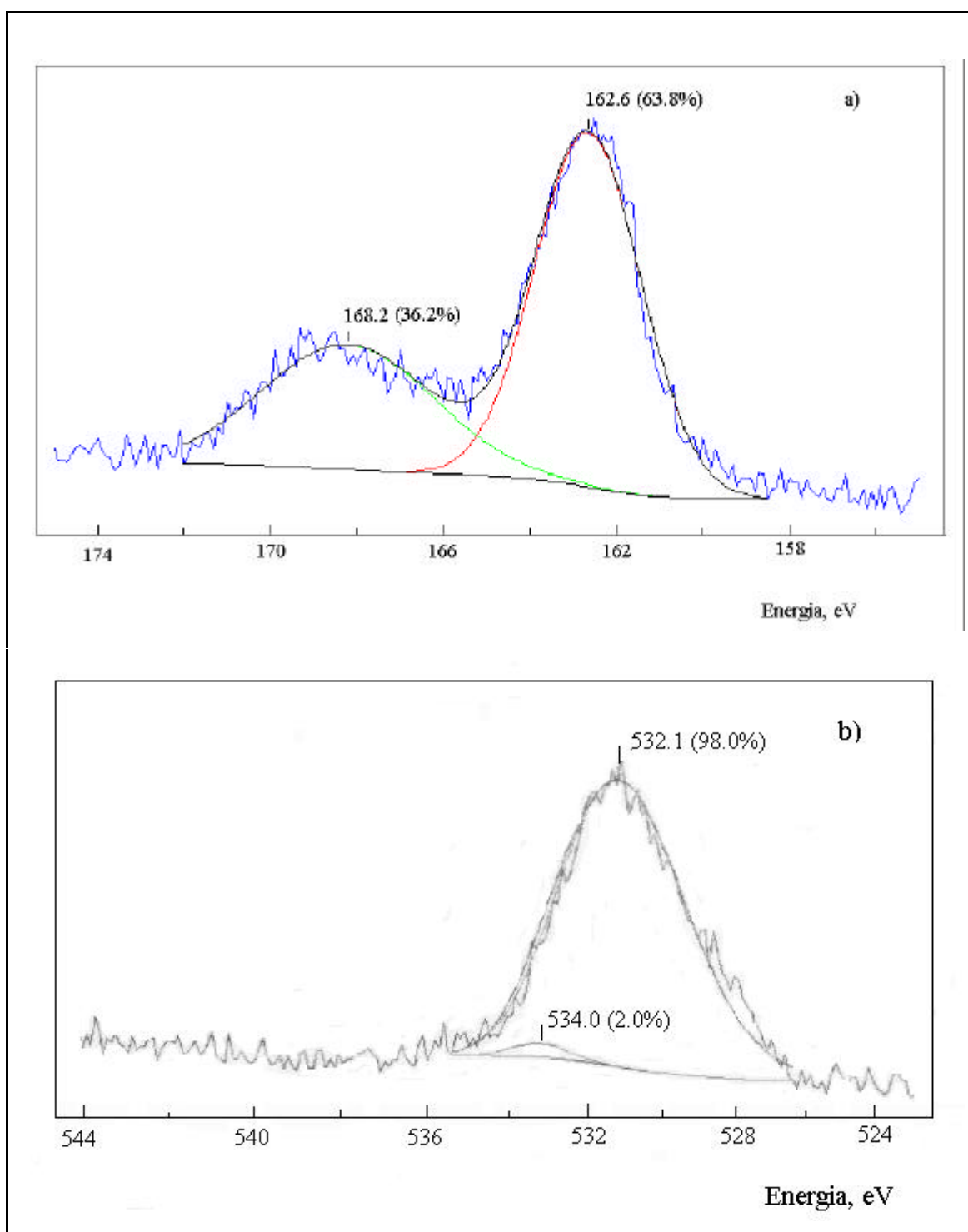


FIGURA 26. a) Espectros XPS na região S_{2p} do C_{at} impregnado com NaNO₃ após reação com SO₂ e extração com CS₂. b) Espectros XPS na região O_{1s} do C_{at} impregnado com NaNO₃ após reação com SO₂ e extração com CS₂. Condições de reação: massa de carbono, 2,0 g; fluxo volumétrico total, 91,69 NmL/min; pressão parcial inicial de SO₂, 0,20 atm; temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C.

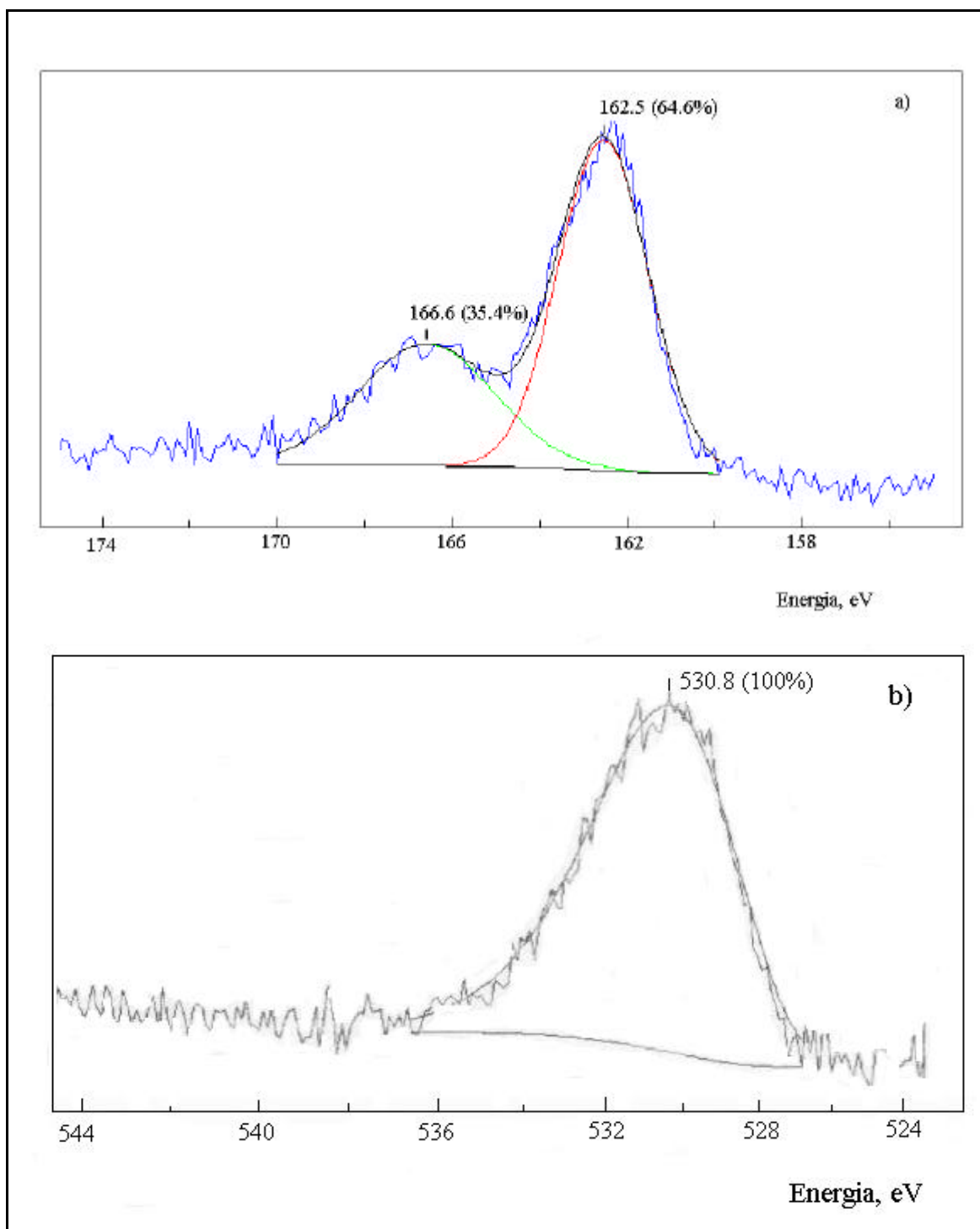


FIGURA 27. a) Espectros XPS na região S_{2p} do C_{at} impregnado com Na₂S após reação com SO₂ e extração com CS₂. b) Espectros XPS na região O_{1s} do C_{at} impregnado com Na₂S após reação com SO₂ e extração com CS₂. Condições de reação: temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C; massa de carbono, 2,0 g; fluxo volumétrico total, 90,11 NmL/min; pressão parcial inicial de SO₂, 0,20 atm.

Tabela VI. Energias de ligação S_{2p} , C_{1s} , O_{1s} e Na_{1s} observadas no espectro XPS do C_{at} reagido com SO_2 .

Reação	Energia (sem extração), eV	Energia (com extração) ^a , eV
$C_{at} + SO_2$	S_{2p} : 166,7 (43,6%)	S_{2p} : 166,8 (44,8%)
	162,6 (56,4%)	162,5 (55,2%)
	C_{1s} : 283,1 (100%)	C_{1s} : 283,1 (100%)
	O_{1s} : 530,8 (100%)	O_{1s} : 530,8 (100%)
$NaNO_3/C_{at} + SO_2$	S_{2p} : 167,1 (40,1%)	S_{2p} : 168,2 (36,2%)
	162,7 (59,9%)	162,6 (63,8%)
	C_{1s} : 283,1 (100%)	C_{1s} : 283,1 (100%)
	O_{1s} : 532,1 (49,7%)	O_{1s} : 534,0 (2%)
	530,2 (50,3%)	532,1 (98,0%)
Na_{1s} : 1071,0 (100%)	Na_{1s} : 1071,0 (100%)	
$Na_2S/C_{at} + SO_2$	S_{2p} : 166,5 (31,7%)	S_{2p} : 166,6 (35,4%)
	162,5 (68,3%)	162,5 (64,6%)
	C_{1s} : 283,1 (100%)	C_{1s} : 283,1 (100%)
	O_{1s} : 530,8 (100%)	O_{1s} : 530,8 (100%)
	Na_{1s} : 1071,0 (100%)	Na_{1s} : 1071,0 (100%)

^a Estas amostras residuais de C_{at} reagido com SO_2 foram submetidas à extração com CS_2 .

Os espectros das amostras do resíduo das reações de C_{at} , $NaNO_3/C_{at}$ e Na_2S/C_{at} com SO_2 apresentaram duas linhas S_{2p} , a de menor energia, em torno de 162,5 eV que segundo a literatura está associada ao enxofre orgânico. Como o conteúdo de enxofre no C_{at} antes da reação é nulo, conclusivamente esta forma de enxofre é um intermediário estável formado durante a reação com SO_2 . (REUCROFT, 1992; HITTLE, 1993; MOREIRA, 1994)

A linha S_{2p} de maior energia, em torno de 166,8 eV, que apareceram nos espectros das reações corresponde a enxofre oxidado, sendo também esta forma associada a espécies intermediárias formadas da reação com SO_2 . (SUONINEN, 1985) Observando as FIGURAS 25, 26 e 27 e a Tabela VI, o carvão impregnado com $NaNO_3$ que reagiu com o SO_2 , apresentou uma energia S_{2p} um pouco maior do que as outras duas amostras, assim como a banda correspondente a esta energia também é um pouco mais larga em relação às outras (FIG. 26), que poderia ser dividida em duas. Além disso, o pico característico das ligações do oxigênio é dividido em dois, o primeiro entre 530,3 e 532,1 eV e o outro, de maior energia, entre 532,1 e 534,0 eV. Para as outras amostras a energia correspondente ao oxigênio mantiveram-se constantes e iguais 530,8 eV. Portanto, na amostra $NaNO_3/C_{at}$ que reagiu com enxofre, as espécies intermediárias estáveis de enxofre são enxofre não-oxidado, enxofre oxidado e enxofre sulfático. (SILVERSTEIN, 1991; MOULDER, 1993)

O espectro XPS na região C_{1s} do C_{at} manteve-se constante e igual a 283,1 eV, mostrando que o mesmo é constituído principalmente de carbono não cristalino. O espectro XPS na região Na_{1s} manteve-se constante e igual a 1071,0 eV para as amostras do C_{at} que foram catalisadas.

4.1.5. Difração de raios-X (DRX).

Através desta técnica é possível distinguir formas cristalinas ou amorfas dos diferentes materiais. Os espectros de difração de raios-X do C_{at} utilizada neste trabalho aparecem na FIGURA 28.

Observa-se que o C_{at} é predominantemente um material amorfo, pois cristais dão máximos de interferência agudos, o que não foi observado no espectro DRX. Isto também foi concluído nas análises de XPS onde o espectro na região C_{1s} do C_{at} mostrou que o mesmo é constituído principalmente de carbono não cristalino.

Após reação com SO_2 (FIGURA 28b e 28c), observou-se que a intensidade dos picos diminui e tornam-se ainda mais largos, demonstrando que as espécies superficiais intermediárias não apresentam também qualquer ordem de cristalinidade.

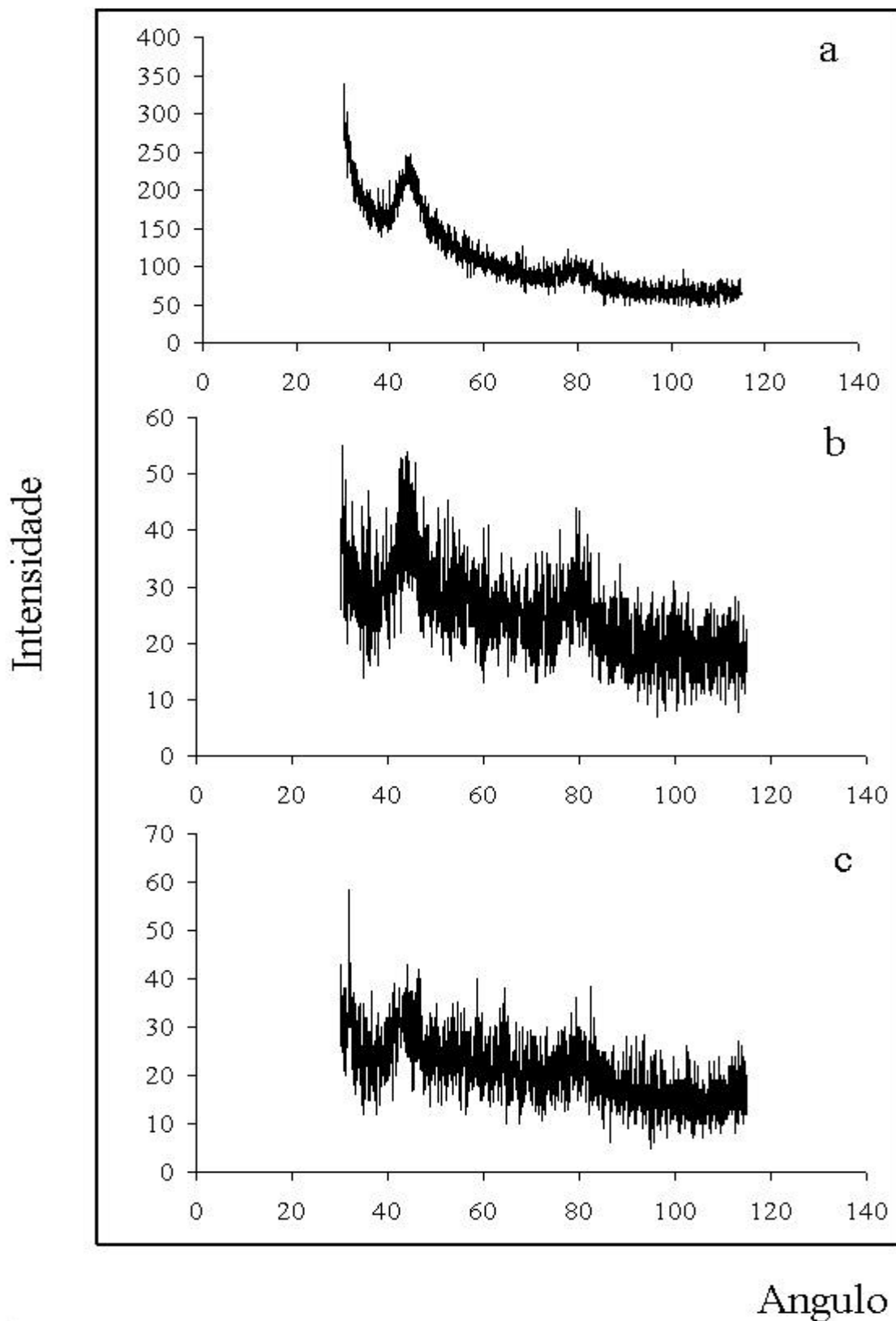


FIGURA 28. Espectro de difração de raios -X (DRX): a: C_{at} , b: resíduo da reação $C_{at}+SO_2$, c: resíduo da reação $Na_2S/C_{at}+SO_2$. Temperatura, $630\ ^\circ C$; peso inicial, 2,00 g; fluxo, 92,3 NmL/min; pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm.

4.1.6. Estudo do caráter ácido-básico do C_{at} .

Os grupos oxigenados superficiais de carvões ativados comportam-se como ácidos ou bases e, juntamente com a extensão da área superficial, definem as características adsorptivas do carvão. Os grupos superficiais se decompõem sob aquecimento, liberando CO e CO₂, dependendo da temperatura e do tipo de grupo. O caráter ácido-base dos carvões ativados é um fator importante que influencia na adsorção de SO₂. Um aumento da basicidade leva a um aumento da adsorção de SO₂ e a um fortalecimento de sua ligação com a superfície. (RODRIGUEZ-REINOSO, 1992)

A caracterização química da superfície do C_{at} resultado do estudo sobre o caráter ácido do C_{at} é mostrada na Tabela VII. O carvão C_{at} possui alta acidez superficial comparada com outros carvões ativados, o que não chega a ser prejudicial na reação com SO₂, uma vez que estes grupos superficiais foram decompostos durante o pré-tratamento térmico antes da reação com SO₂.

Tabela VII. Quantificação de grupos ácidos superficiais do C_{at} .

Grupos	Quantificação, meq/100g
Fenol, enol, carbonila	50,01
Lactona	481,40
Ácidos carboxílicos	3376,28

4.2. Incorporação de enxofre na matriz sólida e adsorção de SO₂.

Como discutido previamente, o Cat incorpora enxofre na matriz carbonácea em concentrações relativamente elevadas, na faixa de 15 a 20%.

A cinética de incorporação de enxofre no C_{at} foi estudada a 700 °C e mostrada na Tabela VIII e FIGURA 29.

A reação do C_{at} com SO₂ mostrou o aparecimento dos produtos gasosos O₂, CO e CO₂. Diferentes tempos de reação produziram carvões residuais [C(S)] que foram submetidos à análise de determinação da concentração de enxofre.

Observa-se que enxofre é rapidamente incorporado na matriz, na forma de uma curva de saturação e atingindo o teor máximo em cerca de 60 minutos de reação, durante o período pré-estacionário.

O enxofre incorporado no C_{at} pode influenciar a velocidade inicial da reação, como também observado por Moreira (MOREIRA, 1994) no estudo da redução de SO₂ sobre carvão vegetal.

Foram realizadas testes de extração com CS₂ e H₂O para identificar a estabilidade do C(S). A concentração de enxofre após extração com água ou sulfeto de carbono não diminuiu após extração, indicando que os complexos C(S) são estáveis e são quimicamente incorporados na matriz, ou seja, não se trata de enxofre adsorvido na superfície do sólido.

Tabela VIII. Medida do teor de enxofre no resíduo da reação com SO₂ após diferentes tempos.

Tempo de reação, min	Teor de enxofre, %
0	0
30	14,1
60	15,3
120	17,7
300	17,5

Pré-tratamento de 3 horas com nitrogênio para todas as reações. Massa de C_{at}, 2,00 g; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; fluxo total, 95,00 NmL/min.

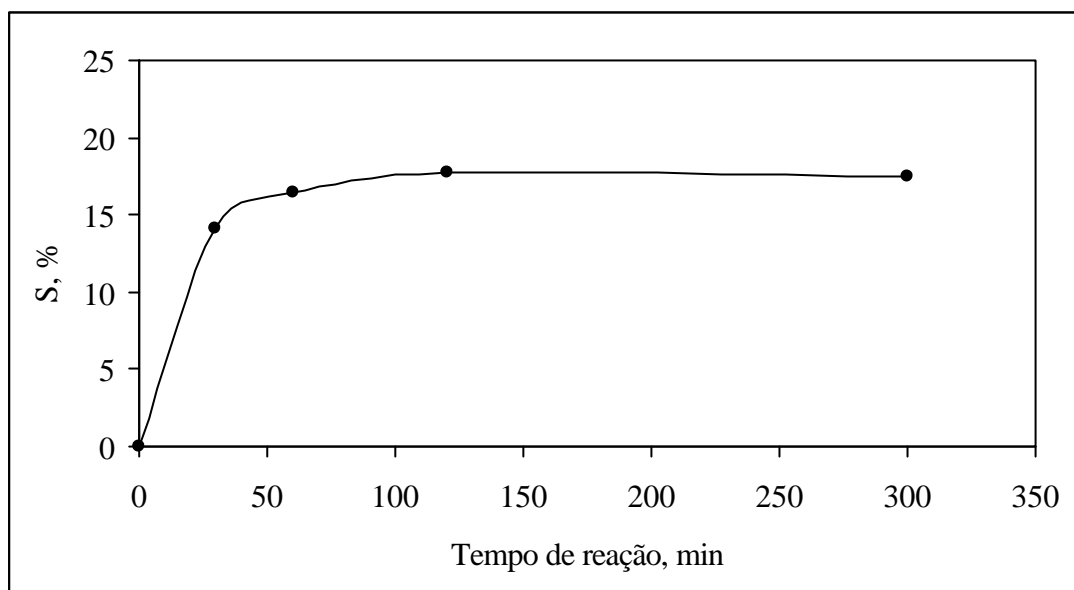


FIGURA 29. Incorporação de enxofre na matriz de C_{at} em função do tempo de reação.

Condições de reação: Pré-tratamento de 3 horas com nitrogênio a 1 atm; massa de carbono, 2,00 g; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; fluxo total, 95,00 NmL/min; conteúdo de enxofre em % (w/w)

4.2.1. Adsorção de SO₂ sobre C_{at}.

Moreira (MOREIRA, 1994) utilizou o balanço de massa em elementos para avaliar a formação de enxofre elementar ou incorporado na matriz sólida. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a capacidade de adsorção de dióxido de enxofre foi grande. A partir da quantidade de SO₂ alimentada ao reator, caso não seja considerada a adsorção (sem reação) do SO₂, o balanço de massa resultaria em valores irrealmente altos para a formação de enxofre.

Diferentes reações foram realizadas com o objetivo de verificar a quantidade de SO₂ que foi adsorvida pelo carbono a 630 °C.

O volume da linha de reação foi inicialmente determinado através de um ensaio com purga de SO₂ (sem C_{at}) a 630 °C, utilizando a equação 86.

$$\text{Volume da linha} = \frac{\sum \Delta t \cdot \text{Vazão total} \cdot b_{\text{SO}_2}}{b_{\text{SO}_2}^0} \quad (86)$$

Em outro experimento foi calculado o volume de SO₂ que eluía do reator após a interrupção da reação, realizada através da interrupção do fluxo de SO₂, mantendo o mesmo fluxo de N₂. Foi realizado o pré-tratamento por 3 horas, a 630 °C, utilizando nitrogênio como gás inerte. Depois uma vazão de 95,50 Nml/min de SO₂ (20 %)foi ajustada. Após 300 minutos a reação foi interrompida e as concentrações dos produtos gasosos que eluíam do reator foram tomadas principalmente as do SO₂. Com estes dados e através de um balanço de massa (eq. 87) foi possível calcular o volume de SO₂ que saiu do reator após a reação.

$$\text{Volume} = \frac{\Delta t \cdot \text{Vazão total} \cdot b_{\text{SO}_2}}{100} \quad (87)$$

A quantidade de SO₂ adsorvido corresponde à diferença entre a quantidade total de SO₂ eluída após a interrupção do fluxo de SO₂ e o volume da linha, ou seja:

$$q_{\text{SO}_2\text{adsorvido}} = 159,3 - (0,138 \cdot 1078,8) = \frac{10,4}{2 \text{g carbono}} = 5,2 \text{ NmL de SO}_2/\text{g C}_{\text{at}}$$

onde $b_{\text{SO}_2} = 0,138$

Portanto a quantidade que estava ainda adsorvida ao final da reação era igual a 5,2 NmL de SO_2 por grama de C_{at} , indicando a alta capacidade de adsorção de SO_2 , sendo esta a causa do não-fechamento do balanço de massa em enxofre.

A reação do $\text{C}(\text{S})$, que possuía uma concentração de enxofre de 17,7 %, com CO_2 mostrou a formação de SO_2 e enxofre elementar em quantidades desprezíveis, indicando a reversibilidade da reação primária entre C_{at} e SO_2 para dar $\text{C}(\text{S})$ e CO_2 . (Figura 30).

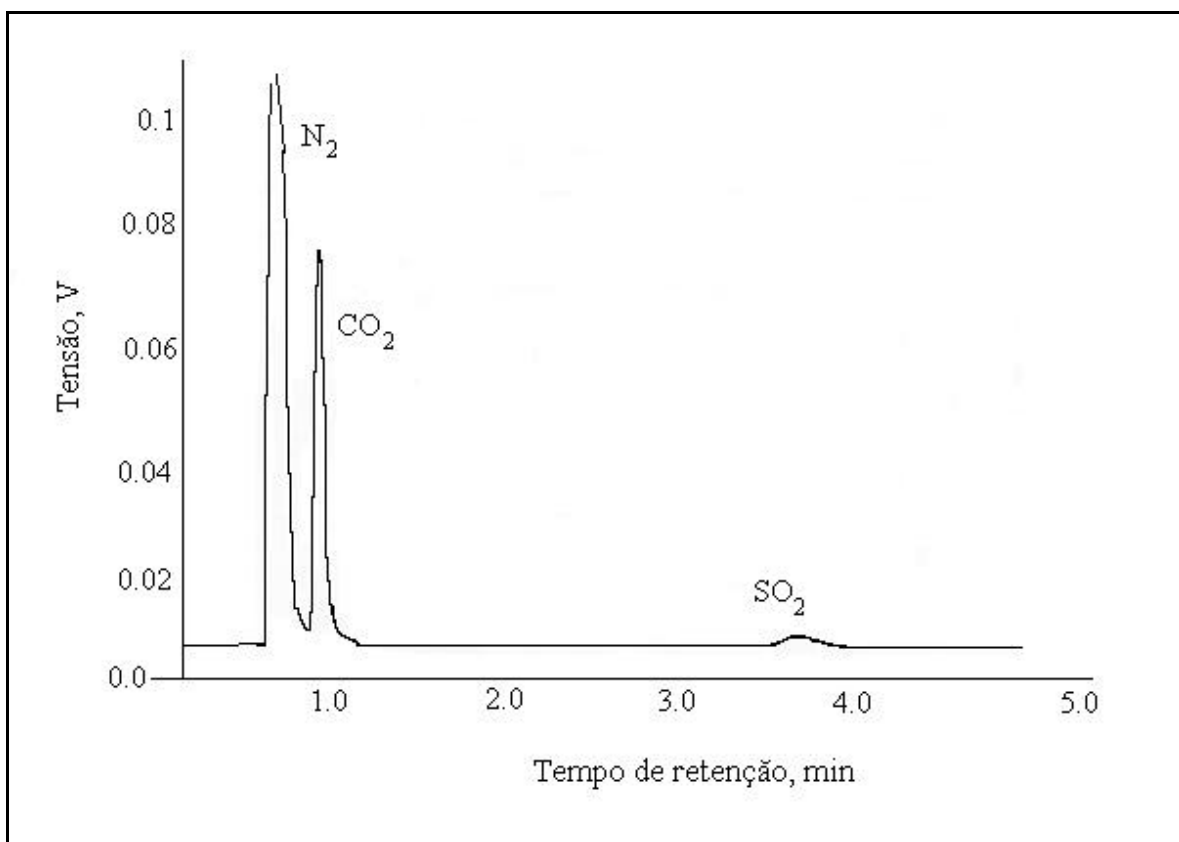


FIGURA 30. Cromatograma da reação $C_{at}+CO_2$. Carbono impregnado com 17,5 % de enxofre.

Condições de reação: massa de carbono, 1,65 g; fluxo volumétrico total, 74,79 NmL/min; pressão parcial inicial de CO_2 , 1,0 atm; temperatura, 630 °C.

4.3. Reatividade do C_{at} .

4.3.1. Efeito do fluxo volumétrico total.

O efeito do fluxo total na velocidade de desaparecimento do SO_2 na reação com C_{at} foi avaliado utilizando-se condições experimentais em que o fluxo total foi variado, e as demais variáveis foram mantidas constantes, com o objetivo de verificar possíveis limitações difusionais.

A velocidade de desaparecimento do SO_2 foi calculada numa faixa de conversão entre 5 e 20% de conversão de carbono, dentro das condições de reator diferencial e também foi levado em conta o momento em que o sistema atingia o estado estacionário, no qual a concentração dos produtos gasosos à saída do reator foi aproximadamente constante.

O aumento do fluxo volumétrico total do SO_2 , na faixa de 64,9 a 110,3 NmL/min não resultou num aumento da velocidade de desaparecimento do SO_2 , indicando a independência do fluxo volumétrico de entrada total, mostrando que nessas condições a difusão gasosa era rápida e não controlava a velocidade do processo. (FIGURA 31 e Tabela IX)

A variação do fluxo volumétrico total modificou a distribuição média de produtos analisada no estado estacionário. (Tabela X)

Observa-se na FIGURA 32 e Tabela X que quando o fluxo total aumenta, a fração molar do CO_2 diminui ligeiramente, assim como a fração molar do CO. A quantidade de COS aumenta com o aumento da velocidade do gás. No fluxo volumétrico total de 81,4 NmL/min observou-se durante o estado pré-estacionário, ou seja, antes de 140 minutos de reação o desaparecimento de CO e o aparecimento gradativo de COS, até no momento em que o sistema atingiu o estado estacionário e a fração molar destes produtos tornou-se constante.

Os cálculos para fração molar dos componentes gasosos desconsideram N_2 , SO_2 e S_x .

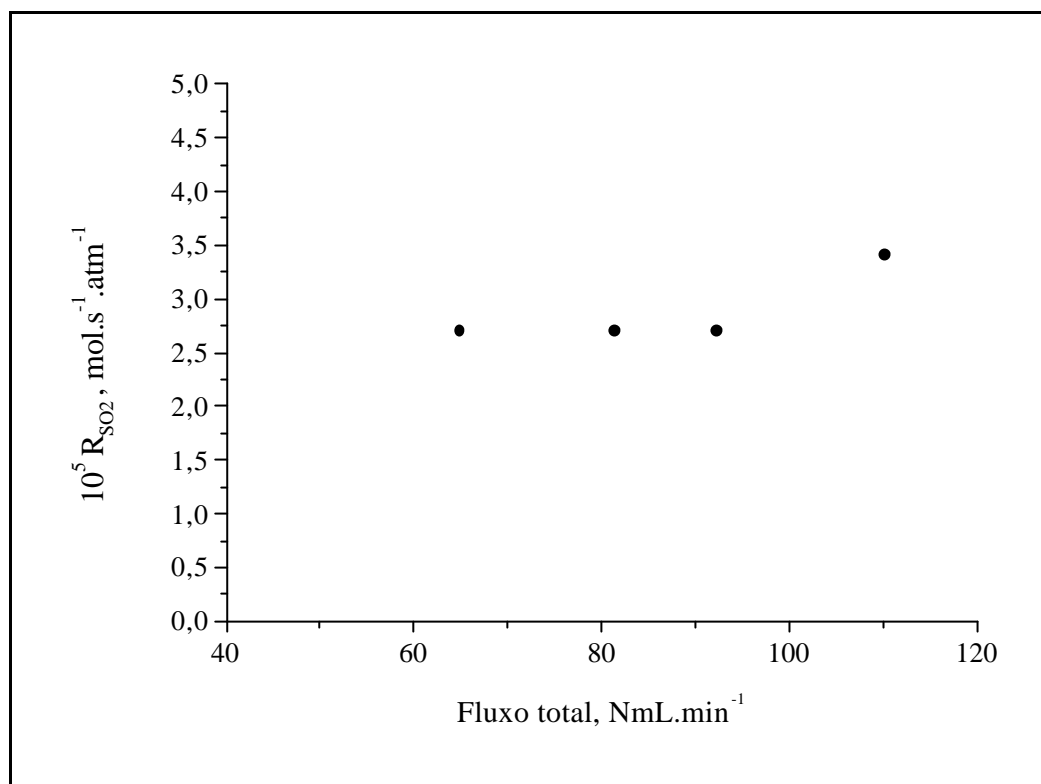


FIGURA 31. Velocidade de desaparecimento do SO₂ na reação com C_{at} a diferentes fluxos volumétricos totais.

Condições de reação: fluxos volumétricos totais, 64,9; 81,4; 92,3 e 110,3 NmL/min; tempo espacial: 0,02 gramas de C_{at}.min.NmL⁻¹; pressão parcial inicial de SO₂, 0,2 atm; temperatura, 630 °C.

Tabela IX. Velocidade de desaparecimento do SO₂ na reação com C_{at} a diferentes fluxos volumétricos totais.

Fluxo total, NmL.min ⁻¹	10 ⁵ R _{SO₂} , mol.s ⁻¹ .atm ⁻¹
64,9	2,7
81,4	2,7
92,3	2,7
110,3	3,4

Tempo espacial: 0,02 gramas de C_{at}.min.Nml⁻¹

Pressão parcial de SO₂: 0,20 atm

Temperatura: 630 °C.

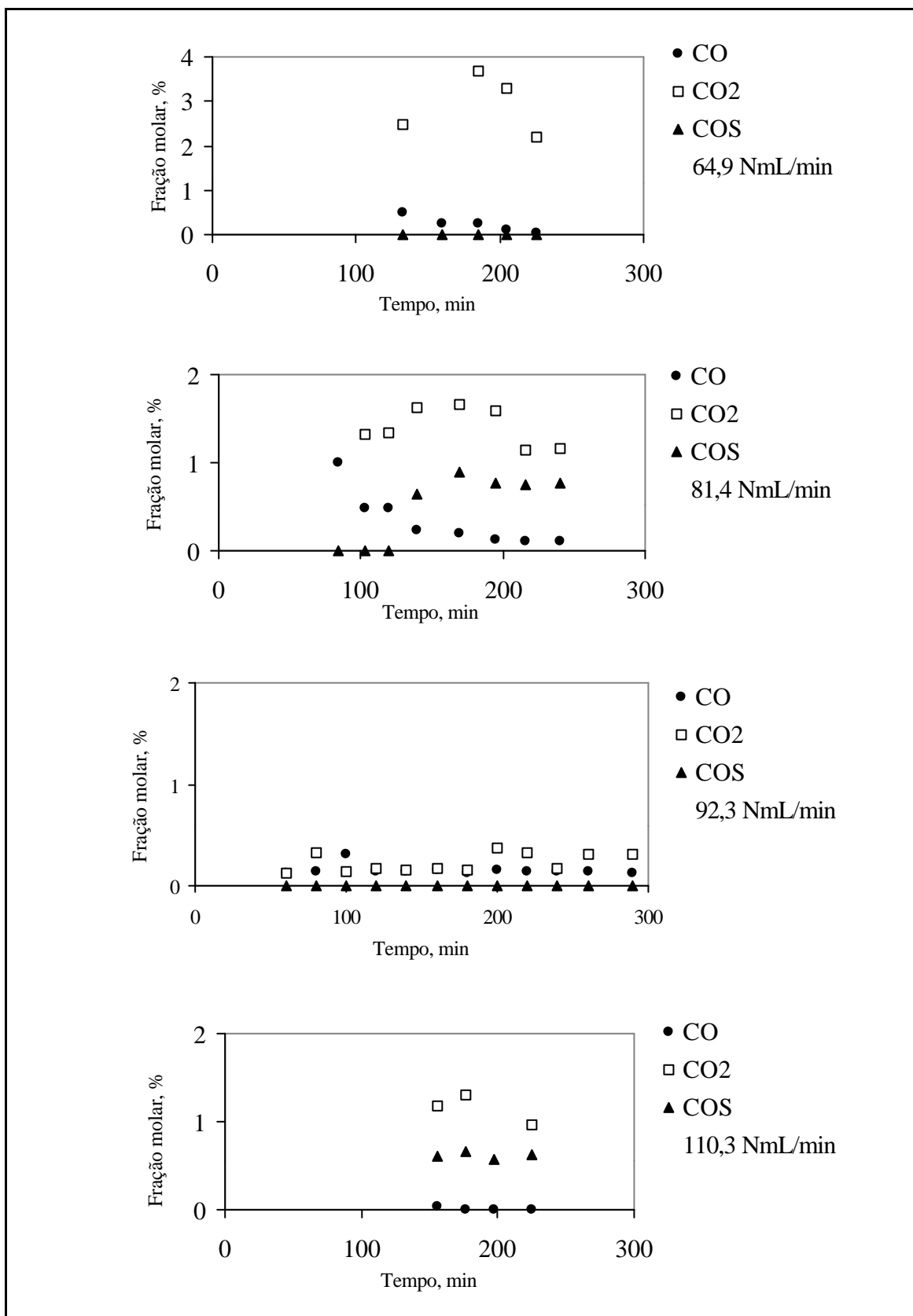


FIGURA 32. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{at} + SO_2$ a $630\text{ }^{\circ}C$ para diferentes fluxos volumétricos totais. Condições de reação: tempo espacial, $0,02\text{ gramas de } C_{at} \cdot \text{min} \cdot \text{NmL}^{-1}$; pressão parcial de SO_2 , $0,2\text{ atm}$. Obs.: O estado estacionário para o fluxo total de 81.4 NmL/min só ocorre a partir dos 140 minutos de reação.

Tabela X. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{at}+SO_2$ em função da variação do fluxo volumétrico total.

Fluxo total, NmL.min ⁻¹	Tempo, min	Fração molar, %		
		CO ₂	CO	COS
64,9	133	83,0	17,0	0
	160	92,4	7,6	0
	185	94,1	5,9	0
	205	96,7	3,3	0
	225	98,0	2,0	0
	Média	95,3 ±6	4,7 ±6	0
81,4	140	65,0	9,5	25,5
	169	60,2	7,1	32,7
	195	63,9	4,7	31,3
	216	57,1	5,6	37,3
	240	57,1	5,6	37,3
	Média	60,6 ±4	6,5 ±2	32,8 ±5
92,3	60	48,8	51,2	0
	80	70,4	29,6	0
	100	32,2	67,7	0
	120	54,3	45,6	0
	140	54,3	45,6	0
	160	54,3	45,6	0
	180	54,3	45,6	0
	200	70,4	29,6	0
	220	70,4	29,6	0
	240	54,3	45,6	0
	260	70,4	29,6	0
	290	70,4	29,6	0
	Média	58,7 ±12	41,3 ±12	0
110,3	156	64,5	2,2	33,3
	177	65,9	0	34,1
	197	63,9	0	36,1
	225	61,5	0	38,5
	Média	63,9 ±2	0,5 ±1	35,6 ±2

Tempo espacial: 0,02 gramas de C_{at} .min.NmL⁻¹

Pressão parcial de SO_2 : 0,20 atm

Temperatura: 630 °C.

4.3.2. Efeito da temperatura de reação.

Foram utilizadas condições experimentais em que somente a temperatura de reação foi variada em cada experimento. O objetivo foi pesquisar sobre o comportamento da reação com a variação da temperatura, assim como determinar a faixa de temperatura em que havia um controle cinético da reação sem efeitos difusivos e determinar os parâmetros de ativação.

A conversão de carbono para cada experimento não ultrapassou 20%, que foi considerado neste trabalho como condição para assumir comportamento de reator diferencial.

Foram realizados nove testes variando-se a temperatura: 600, 625, 630, 650, 675, 700, 750, 800 e 900 °C.(FIGURA 33) Às temperaturas de 600, 625 e 630 °C a velocidade inicial da reação foi mais lenta, (Tabela XI) com produtos sendo formados em concentrações muito pequenas. A velocidade inicial da reação aumentava consideravelmente a partir de 650 °C, dificultando o acompanhamento da reação dentro das condições de reator diferencial. Entre 800 e 900 °C, houve um consumo muito grande de carvão, com conversão de 70%, fora das condições de reator diferencial.

Somando o que foi observado durante os experimentos onde a velocidade inicial da reação aumentava consideravelmente a partir de 650 °C. Através do ajuste dos dados experimentais na equação de Arrhenius verificou-se que a redução de SO₂ sobre C_{at} foi controlada pela cinética química a temperaturas inferiores a 630 °C.

Os parâmetros de ativação foram calculados segundo as equações de Eyring (eq. 88, 89 e 90), dentro da faixa de temperatura de 600 a 630 °C. O valor da entalpia de ativação para o processo controlado pela cinética química intrínseca foi igual a 22 ±6 kcal/mol . Os demais parâmetros de ativação foram, ΔG : 84 ±2 kcal/mol e ΔS : -211 ±19 cal/mol.K (298 K, 1 M).

A distribuição média de produtos no estado estacionário (Tabela XII) mostrou que a quantidade produzida dos principais produtos gasosos, CO, CO₂ e COS aumentava com a temperatura.

Os cálculos para fração molar dos componentes gasosos desconsideram N₂, SO₂ e S_x.

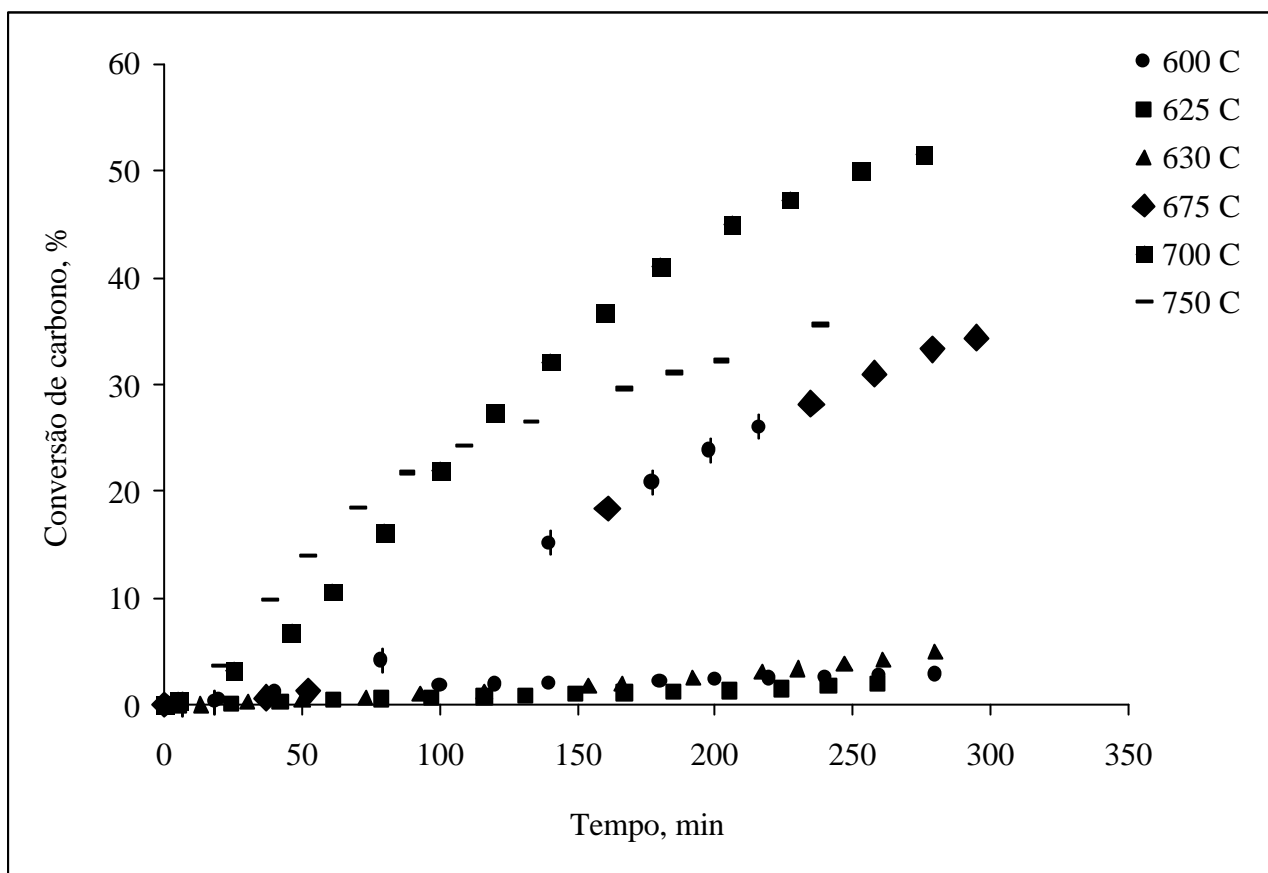


FIGURA 33. Conversão de carbono versus tempo para a reação $C_{at} + SO_2$ para diferentes temperaturas de reação.

Condições de reação: pressão parcial de SO_2 , 0,20 atm; fluxo volumétrico total, 95,00 NmL/min; massa de carbono, 2,00 g.

Equações de Eyring:

$$k = \frac{k.T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{R.T}\right) \quad (88)$$

$$\ln \frac{k}{T} = \left[\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right] \cdot \frac{1}{T} + \text{cte} \quad (89)$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta G^\ddagger - \Delta H^\ddagger}{T} \quad (90)$$

Tabela XI. Velocidade inicial da reação $C_{at}+SO_2$ em função da temperatura.

Temperatura, $^{\circ}C$	R_0 , $mol.m^{-2}.min^{-1}.atm^{-1}$
600	$4,85 \times 10^{-8}$
625	$6,01 \times 10^{-8}$
630	$8,30 \times 10^{-8}$
675	$1,52 \times 10^{-6}$
700	$3,03 \times 10^{-6}$
750	$2,39 \times 10^{-6}$

Massa carvão, 2,00 g; pressão parcial inicial de SO_2 , 0,20 atm; fluxo total, 95,00 NmL/min;

Tabela XII. Distribuição média de produtos no estado estacionário da reação $C_{at}+SO_2$ em função da variação da temperatura de reação.

Temperatura, $^{\circ}C$	Fração CO_2	Molar, %	
		CO	COS
600	100	0	0
625	100	0	0
630	$58,7 \pm 12$	$41,3 \pm 12$	0
675	$52,8 \pm 15$	$32,8 \pm 8$	$14,4 \pm 8$
700	$55,7 \pm 12$	$25,6 \pm 10$	$18,7 \pm 6$
750	$46,7 \pm 12$	$37,9 \pm 10$	$15,3 \pm 5$

Massa carvão, 2,00 g; pressão parcial inicial de SO_2 , 0,20 atm; fluxo total, 95,00 NmL/min.

A ordem com respeito ao carbono foi encontrada ajustando-se os dados experimentais calculados de acordo com o modelo do núcleo sem reação para partícula esférica expresso pela equação 76. (LEVENSPIEL, 1976)

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_C)^{1/3} \quad (76)$$

A linearidade do plote de $[1 - (1 - X_C)^{1/3}]$ versus tempo indica que a reação foi de primeira ordem com respeito ao carbono. (FIGURA 34)

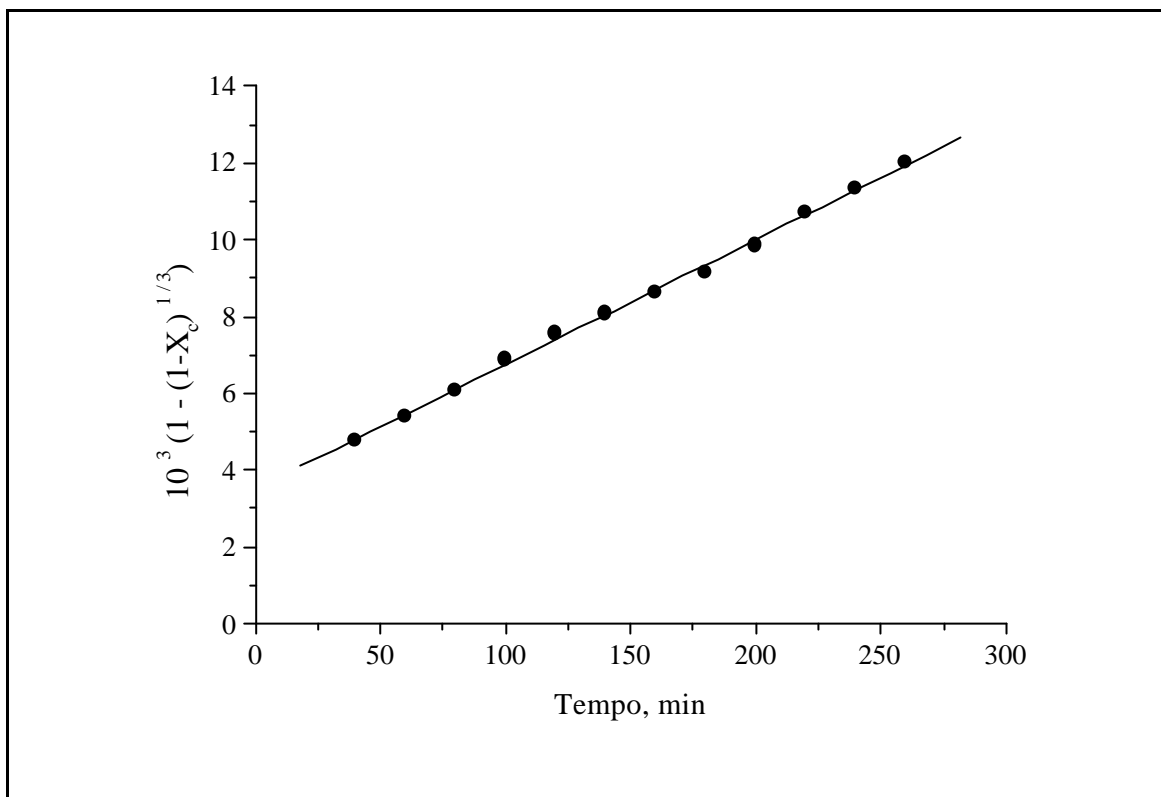


FIGURA 34. Determinação da ordem da reação com respeito ao carbono na redução de SO_2 .

r^2 : 0,989

Condições de reação: fluxo volumétrico total, 95,00 NmL/min; pressão parcial inicial de SO_2 , 0,20 atm; massa de carbono, 2,00 g; temperatura, 630 °C.

4.3.3. Efeito da pressão parcial de SO₂.

A influência da pressão parcial inicial de SO₂ foi avaliada na faixa de 0,10 até 0,20 atm, mantendo-se constante o fluxo total e demais condições de reação. (Tabela XIII e FIGURA 35)

A dependência da pressão parcial de SO₂ na velocidade inicial do carbono pode ser expressa conforme a equação 56. A constante de velocidade k₁ engloba a dependência da pressão parcial na reatividade do C_{at}. (eq. 56)

$$R = \frac{1}{1-X_c} \cdot \frac{dX_c}{dt} = k \cdot C_c^m \cdot (P_{\text{reag}})^n \quad (56)$$

onde R é a velocidade da reação ou reatividade da reação, k é a constante de velocidade da reação, C_c é a concentração de sítios do C_{at}, m é a ordem da reação em relação ao carbono, P_{reag} é a concentração do reagente gasoso e n é a ordem da reação com respeito ao reagente gasoso.

A ordem da reação com respeito ao dióxido de enxofre e k, a constante de velocidade da reação que engloba a dependência da pressão parcial de SO₂ na reatividade do carbono foram calculadas. (FIGURA 35)

Os resultados mostraram um aumento da velocidade inicial com a pressão parcial inicial de SO₂ através de uma relação linear, indicando que a velocidade inicial possui uma dependência de primeira ordem (n=1) da concentração de SO₂. A constante da velocidade k, calculada é igual a 2,07 x 10⁻⁹ mol.s⁻¹.m⁻².atm⁻¹.

Analisando a distribuição média de produtos no estado estacionário nas diferentes pressões parciais de SO₂ (Tabela XIV) observou-se que o aumento da pressão parcial inicial de SO₂ provocou aumento na quantidade produzida de CO₂. CO foi detectado em quantidades desprezíveis, enquanto que COS não foi detectado em nenhum momento.

Os cálculos para fração molar dos componentes gasosos desconsideram N₂, SO₂ e S_x.

Tabela XIII. Velocidade inicial da reação $C_{at}+SO_2$ em função da variação da pressão parcial de SO_2 .

Pressão Parcial de SO_2 , atm	$10^{10} R_0$, $mol.s^{-1}.m^{-2}$
0,11	1,8
0,18	3,7
0,19	3,7
0,25	5,6

Massa carvão, 2,00 g; fluxo total, 95,00 NmL/min; temperatura da reação, 630 °C

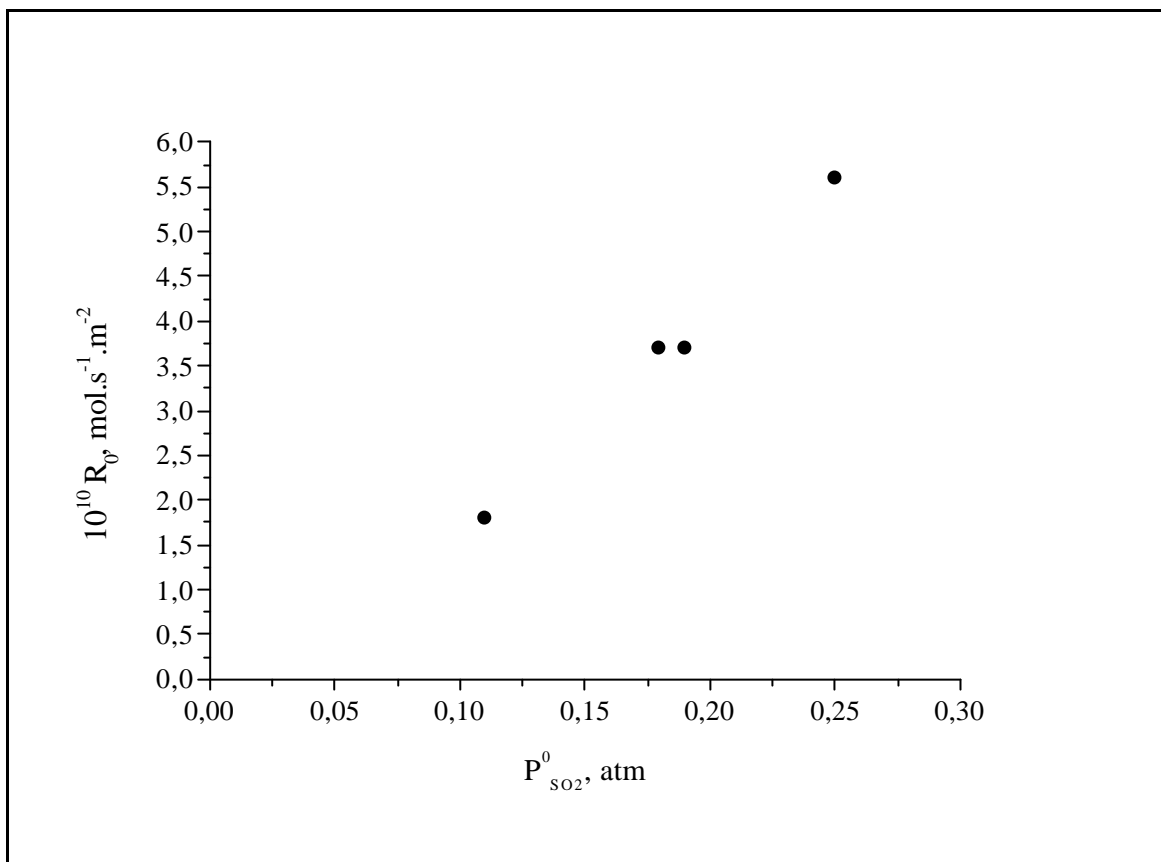


FIGURA 35. Velocidade inicial da reação $C_{at}+SO_2$ a diferentes pressões parciais.

Condições de reação: temperatura, 630 °C; massa de carbono, 2,0 g; fluxo volumétrico total, 95 NmL/min; pressão parcial inicial de SO_2 , 0,11; 0,18; 0,19 e 0,25 atm.

r^2 : 0,94

Tabela XIV. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{at}+SO_2$ em função da variação da pressão parcial de SO_2 .

Pressão parcial de SO_2 , atm	Fração molar, %		
	CO_2	CO	COS
0,11	100	0	0
0,18	100	0	0
0,19	$59,4 \pm 12$	$40,6 \pm 12$	0
0,25	100	0	0

Massa carvão, 2,00 g; fluxo total, 95,00 NmL/min; temperatura da reação, 630 °C

4.4. Redução de SO₂ catalisada por sais de sódio.

4.4.1. Redução de SO₂ sobre C_{at} catalisada por NaNO₃.

A adição dos sais na superfície do C_{at} foi realizada segundo o método descrito anteriormente, seguida de pré-tratamento térmico do sólido.

O efeito do fluxo total na velocidade de desaparecimento do SO₂ na reação do C_{at} impregnado com NaNO₃ (NaNO₃/C_{at}) foi avaliado utilizando-se condições experimentais em que o fluxo total foi variado, e a pressão parcial de SO₂ assim como a temperatura de reação foram mantidas constantes. Foi possível determinar a faixa de fluxo gasoso em que a reação NaNO₃/C_{at}+SO₂ era controlada pela cinética da reação, sem limitações difusionais. O estado estacionário foi atingido em 60 minutos, onde a partir desse tempo a composição dos gases eluídos do reator foi aproximadamente constante.

Durante o pré-tratamento térmico, NaNO₃ impregnado sobre C_{at} sofreu decomposição térmica, produzindo Na₂O e NO_x, que foi liberado para a corrente gasosa. Como discutido previamente, o C_{at} adsorve uma quantidade apreciável de SO₂ na temperatura de reação. A possibilidade de formação de Na₂SO₄ foi discutida previamente por Moreira (MOREIRA, 1994) e demonstrada existir na superfície do sólido, como mostrado através dos espectros XPS.

Para calcular a velocidade de consumo de carbono, o balanço de massa descrito anteriormente prevê que todo desaparecimento de SO₂ seja devido à reação, na formação de produtos. Como foi demonstrado anteriormente, esse aspecto não é obedecido nas condições de reação e por esse motivo a reatividade foi calculada com base na velocidade de desaparecimento do SO₂ (R_{SO2}), após o estado estacionário, no qual a concentração dos produtos na reação mantinha-se constante, assim como a formação de sulfato de sódio e a adsorção mantinham-se em condições de equilíbrio.

Os resultados das reações mostram os valores em que a velocidade de desaparecimento do SO₂ foi independente do fluxo volumétrico de entrada total, mostrando em que condições a difusão gasosa foi rápida e não controlava a velocidade do processo. (FIGURA 36 e Tabela XV)

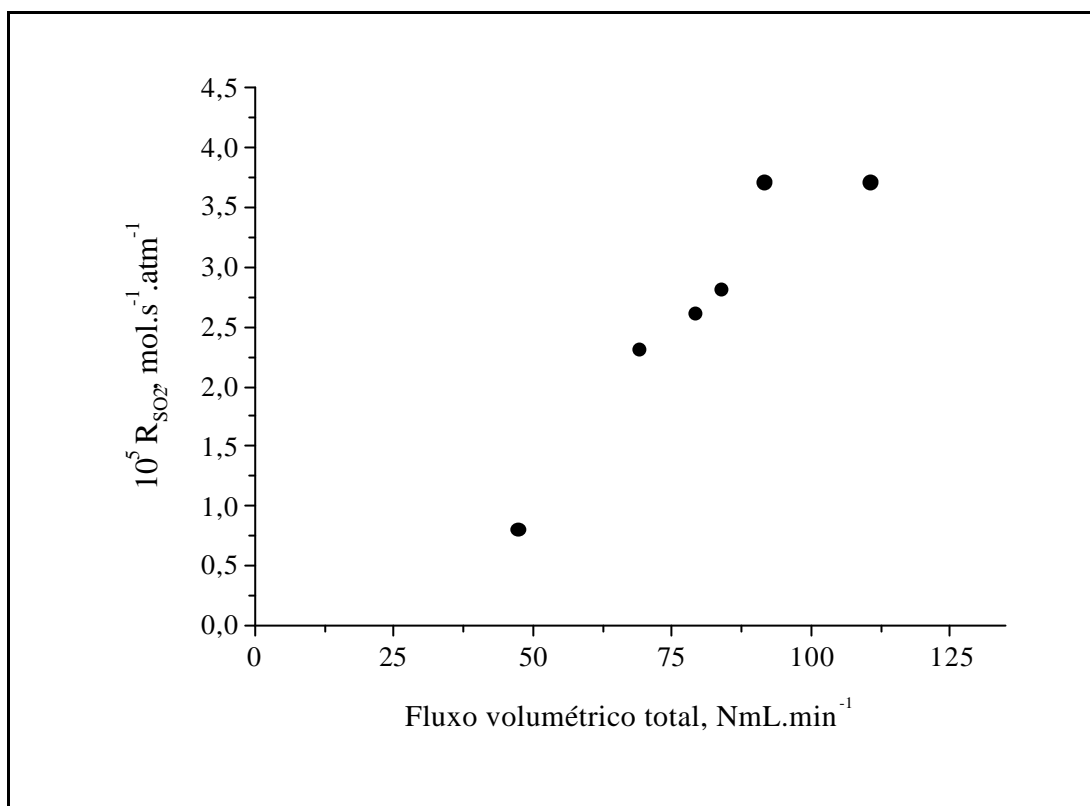


FIGURA 36. Velocidade de desaparecimento do SO₂ na reação NaNO₃/C_{at}+SO₂ a diferentes fluxos volumétricos totais.

Condições de reação: tempo espacial, 0,02 gramas de NaNO₃/C_{at}.min.NmL⁻¹; fluxos volumétricos totais, 47,47; 69,36; 79,43; 83,92; 91,69 e 110,78 Nml/min; pressão parcial inicial de SO₂, 0,20 atm; temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C.

Tabela XV. Velocidade de desaparecimento do SO₂ e distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação NaNO₃/C_{at}+SO₂ em função da variação do fluxo volumétrico total e da pressão parcial de SO₂.

Fluxo total, NmL.min ⁻¹	P ⁰ _{SO₂} , atm	10 ⁵ R _{SO₂} , mol.s ⁻¹ .atm ⁻¹	Fração Molar, %		
			CO ₂	CO	COS
47,47	0,20	0,8	100	0	0
69,36	0,20	2,3	98,2 ±6	1,8 ±6	0
79,43	0,20	2,6	100	0	0
83,92	0,20	2,8	92,8 ±14	0	7,2 ±14
91,69	0,20	3,7	95,8 ±11	4,2 ±11	0
110,78	0,20	3,7	89,7 ±24	0	10,3 ±24
110,78	0,19	2,8	100	0	0
110,78	0,25	3,7	100		

Tempo espacial: 0,02 gramas de NaNO₃/C_{at}.min.NmL⁻¹.

Temperatura da reação: 630 °C.

Temperatura do pré-tratamento: 850 °C.

Concentração de catalisador: 1,2 x 10⁻³ at.g de metal/grama de carbono

Analisando a distribuição média de produtos no estado estacionário (Tabela XV) notou-se que tanto a produção de CO como de COS foi muito pequena. Foi possível detectar CO somente nos primeiros 40 minutos de reação ou menos (estado pré-estacionário), enquanto que o COS produzido aparecia um pouco depois em torno de 100 minutos de reação sempre em quantidades desprezíveis. As quantidades observadas de CO₂ diminuíram expressivamente com a variação do fluxo volumétrico. (FIGURA 37)

Para avaliar a ordem da reação C_{at}+SO₂ catalisada por NaNO₃, foram realizados experimentos com pressões parciais de SO₂ na entrada do reator entre 0,19 e 0,25 atm, mantendo-se constantes as demais condições de reação. (Tabela XV) Os resultados mostraram um aumento proporcional na velocidade de desaparecimento do SO₂ com a pressão parcial inicial de SO₂, sugerindo que haja uma dependência de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de SO₂, assim como na reação não catalisada.

Analisando a distribuição média de produtos no estado estacionário nas diferentes pressões parciais de SO₂ (Tabela XV) observou-se que o aumento da pressão parcial inicial de SO₂ provocou uma diminuição na quantidade produzida de CO₂. CO não foi detectado em nenhum momento, enquanto que COS foi detectado em quantidades desprezíveis.

Os cálculos para fração molar dos componentes gasosos desconsideram N₂, SO₂ e S_x.

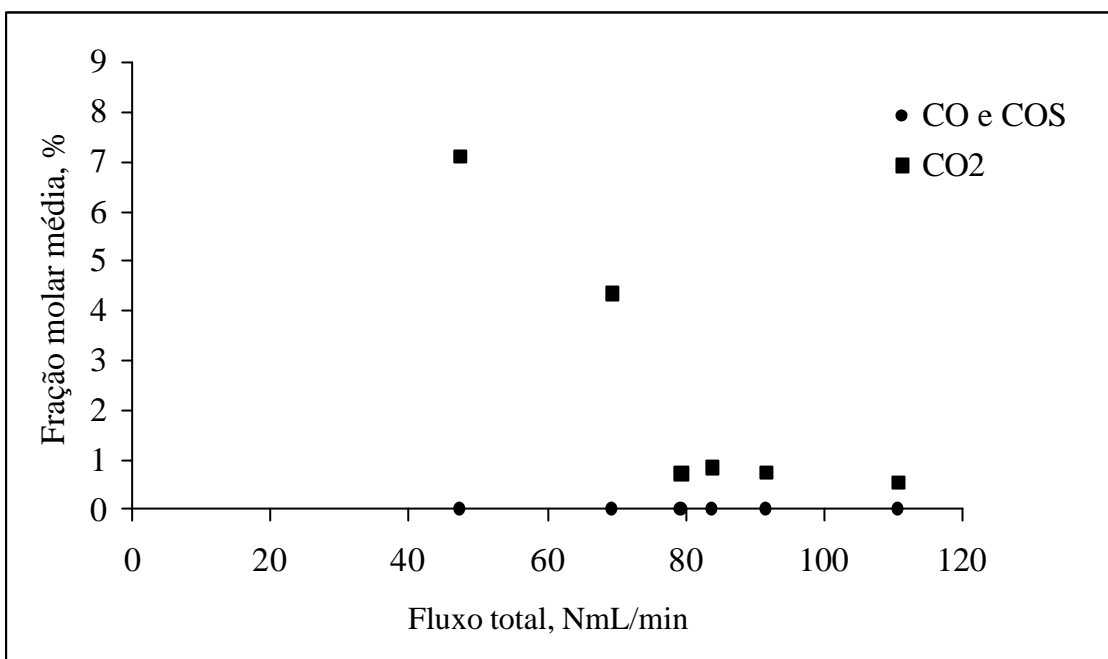


FIGURA 37. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $\text{NaNO}_3/\text{C}_{\text{at}} + \text{SO}_2$ a $630\text{ }^\circ\text{C}$ para diferentes fluxos volumétricos totais. Condições de reação: tempo espacial: 0,02 gramas de $\text{NaNO}_3/\text{C}_{\text{at}} \cdot \text{min} \cdot \text{NmL}^{-1}$; fluxos volumétricos totais, 47,47; 69,36; 79,43; 83,92; 91,69 e 110,78 NmL/min; pressão parcial inicial de SO_2 , 0,20 atm; temperatura da reação, $630\text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do pré-tratamento, $850\text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.2. Redução de SO₂ sobre C_{at} catalisada por Na₂S.

A presença do sulfeto de sódio sobre o C_{at} aumentou a reatividade do SO₂, com distribuição média de produtos semelhante àquela na ausência do sal.

Foi observado na reação Na₂S/C_{at}+SO₂ que durante o estado pré-estacionário, ou seja, nos primeiros 60 minutos de reação uma pequena quantidade de CO e consecutivamente COS foram produzidos e aos 60 minutos de reação estas quantidades desprezíveis de CO e COS desapareceram ao longo da reação já no estado estacionário. (FIGURA 38)

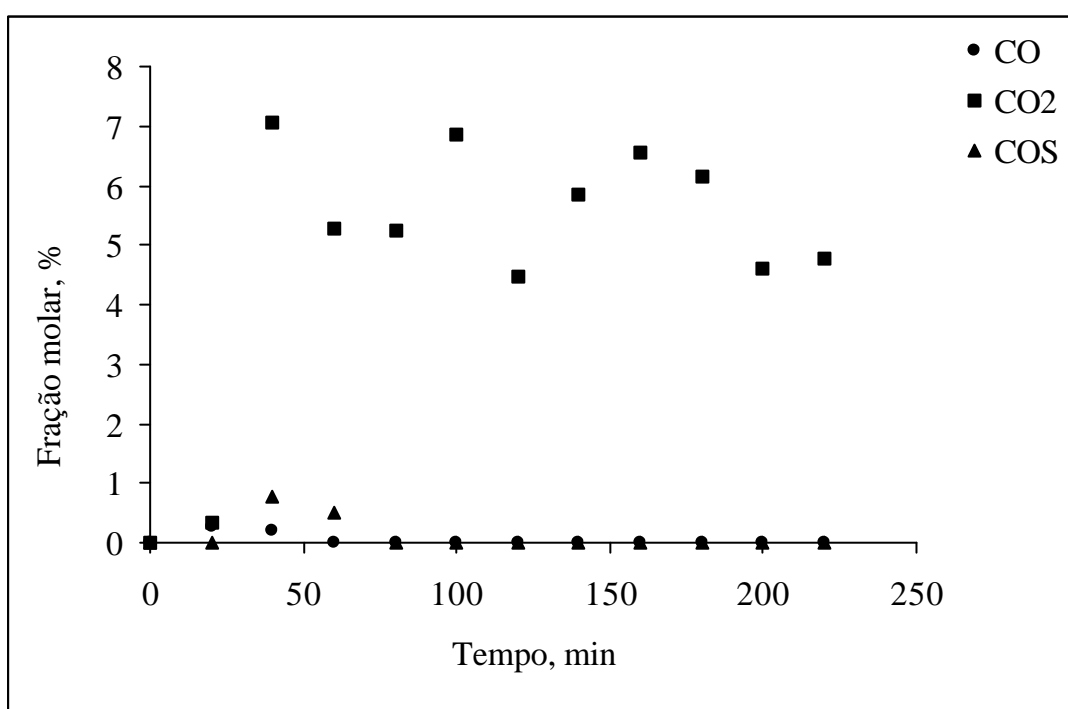


FIGURA 38. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação Na₂S/C_{at}+SO₂ a 630 °C.

$$R_{SO_2}=5,1 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}.\text{atm}^{-1}$$

Condições de reação: temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C; massa de carbono, 2,0 g; fluxo volumétrico total, 90,11 NmL/min; pressão parcial inicial de SO₂, 0,2 atm.

4.4.3. Caracterização dos resíduos das reações catalisadas por sais de sódio.

Questionou-se a volatilização de sódio durante o tratamento térmico ou reação à alta temperatura dos carvões impregnados com sais de sódio. Quando C_{at} foi impregnado com $NaNO_3$ foi tratado termicamente e posteriormente reagido com SO_2 , $NaNO_3$ se decompôs, como mostrado no espectro XPS, pela ausência de qualquer forma de nitrogênio. Os produtos da decomposição térmica do $NaNO_3$ são NO_x e Na_2O , que pode ter sido reduzido na superfície redutora do carvão, mas certamente não foi perdido por volatilização, como mostram os resultados obtidos através da análise de fotometria de chama (Tabela XVI), uma vez que as concentrações de sódio nos resíduos de reação são aproximadamente iguais à concentração de sódio antes da reação.

A Tabela XVI mostra que na presença do íon sódio, existe uma maior incorporação de enxofre quando comparada à incorporação de enxofre na ausência de sal. A incorporação de enxofre na matriz carbonácea produz um resíduo com aproximadamente $2,2 \times 10^{-3}$ at. g S/g, na reação não catalisada.

A formação de polissulfetos como a espécie cataliticamente ativa foi discutida por Moreira (MOREIRA, 1994). Considerando a quantidade de enxofre incorporado na matriz sólida na ausência de sais, a maior incorporação de enxofre está relacionada com os efeitos catalíticos do sódio, que pode estar na forma de polissulfeto ou catalisando a formação de intermediários superficiais $[C(S)]$. Qualquer das duas hipóteses poderia explicar o efeito catalítico do sódio na redução de SO_2 .

As tentativas de sintetizar os polissulfetos através da reação do sulfeto de sódio (Na_2S) com quantidades estequiométricas de enxofre elementar para os compostos Na_2S_x seguindo o procedimento descrito na literatura foram infrutíferas. O procedimento consistia no aquecimento sob vácuo de quantidades estequiométricas de Na_2S e enxofre. As técnicas de preparação das ampolas de vidro deveriam ser melhoradas de modo a impedir o rompimento sob aquecimento.

Tabela XVI. Concentração de sódio e enxofre no carvão impregnado com nitrato e sulfeto de sódio após reação com SO₂.

Sal	10 ³ at.g Na/g sólido	10 ³ at-g S/g sólido	Proporção Na:S	10 ⁵ R _{SO₂} , mol.s ⁻¹ .atm ⁻¹
-	-	2,19	-	2,7
NaNO ₃	1,10	5,94	1: 5,4	3,7
Na ₂ S	0,71	4,06	1: 5,7	5,1

Massa carvão, 2,00 g; fluxo total, 95,00 NmL/min; temperatura da reação, 630 °C; temperatura do pré-tratamento, 850 °C; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; concentração de catalisador, 1,2 x 10⁻³ at.g de metal/grama de carbono. 4.5. Reações de C_{at} com diferentes gases.

4.5. Reações de C_{at} com diferentes gases

Foram realizadas várias reações utilizando o C_{at} com o objetivo de investigar o mecanismo da formação de produtos secundários. Para tal foram realizadas reações de C_{at} e C(S) com outros gases (CO, CO₂ e COS). Também reações de gases como CO+SO₂ e COS na ausência de carbono.

Os cálculos da fração molar dos componentes gasosos desconsideram N₂, SO₂ e S_x e a Tabela XVII mostra os produtos formados em cada reação, assim como a velocidade de desaparecimento dos gases.

Observou-se à temperatura de 630 °C, que o COS se decompõe termicamente para formar CO₂ e CO, além de enxofre elementar que foi observado visualmente pela deposição. Na presença de C_{at}, COS se decompõe mais lentamente do que na ausência, formando maior quantidade de CO₂.

A reação entre CO e SO₂ a 630 °C, na ausência de C_{at} mostrou a formação de CO₂ e enxofre, que foi observado visualmente, sem COS. Na presença de C_{at}, entretanto, observou-se o aparecimento de COS.

A reação de C(S) com CO mostrou o aparecimento de COS e CO₂ entre os produtos, enquanto que a reação de C(S) com CO₂ não mostrou o aparecimento de COS, indicando que durante a redução de C_{at} com SO₂, o aparecimento de COS não é devido à reação de C(S) com CO₂, mas sim à reação secundária de C(S) + CO.

Por outro lado, na reação C(S) com CO₂, houve formação de SO₂, indicando a reversibilidade da reação:

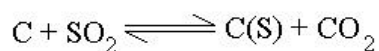


Tabela XVII. Reações de C_{at} e C(S) a 630 °C^a

Reação	P, ^b atm	Fração		Molar ^c ,			S _x	10 ⁵ R _G ^d mol s ⁻¹ atm ⁻¹
		%		CO ₂	CO	COS		
COS ^e	0,20 COS	16 ±6	84 ±6				*	2,6
CO + SO ₂ ^e	0,17 CO; 0,17 SO ₂	100					*	7,7 ^{CO} ; 2,7 ^{SO₂}
C _{at} + SO ₂	0,25 SO ₂	58,7 ±12	41,3 ±12					3,2
C _{at} + CO ₂	1,0 CO ₂		100					2,8
C _{at} + CO	1,0 CO	100						1,1
C _{at} + COS	0,2 COS	12,9 ±4	87,1 ±4					2,2
C _{at} +CO+SO ₂	0,12 CO; 0,18 SO ₂	66,2 ±4				33,8 ±4	*	8,6 ^{CO} ; 6,3 ^{SO₂}
C(S) ₁₆ ^f + SO ₂	0,25 SO ₂	100						3,1
C(S) ₁₈ ^f + CO ₂	1,0 CO ₂					100	*	2,0
C(S) ₁₇ ^f + CO	1,0 CO	68 ±8				32 ±8 ^g	*	5,0

^a amostra de C_{at}, 2,0 g, fluxo volumétrico total, 95,0 NmL/min.

^b pressão total: 1 atm usando N₂.

^c fração molar média desconsiderando N₂, SO₂ e S_x.

^d velocidade de desaparecimento do reagente gasoso.

^e sem carbono.

^f subscrito, % do conteúdo de enxofre após reação com SO₂.

^g obtido já durante o período pré-estado estacionário.

* observado visualmente.

4.6. Reatividade do C_{graf} com COS.

Para este estudo realizou-se três corridas experimentais diferentes utilizando-se C_{graf} e sulfeto de carbonila (COS). A influência da pressão parcial inicial de COS foi avaliada na faixa de 0,075 a 0,15 atm, em condições de reator diferencial e controle cinético. O objetivo foi investigar o comportamento da redução catalítica do sulfeto de carbonila frente à variação da pressão parcial inicial.

Na reação do C_{graf} com COS o balanço de massa em carbono mostrou resultados inconsistentes devido à formação de carbono durante a reação, por este motivo a velocidade da reação foi calculada através da velocidade de consumo do sulfeto de carbonila.

Os resultados mostraram que a velocidade de desaparecimento do COS praticamente não sofre influência da pressão parcial. (FIGURA 39 e Tabela XVIII)

Os resultados da distribuição média de produtos no estado estacionário a diferentes pressões parciais mostraram um aumento da fração molar de CO_2 nos produtos e uma diminuição de CO. (Tabela XVIII)

Os cálculos para fração molar dos componentes gasosos desconsideram N_2 e COS.

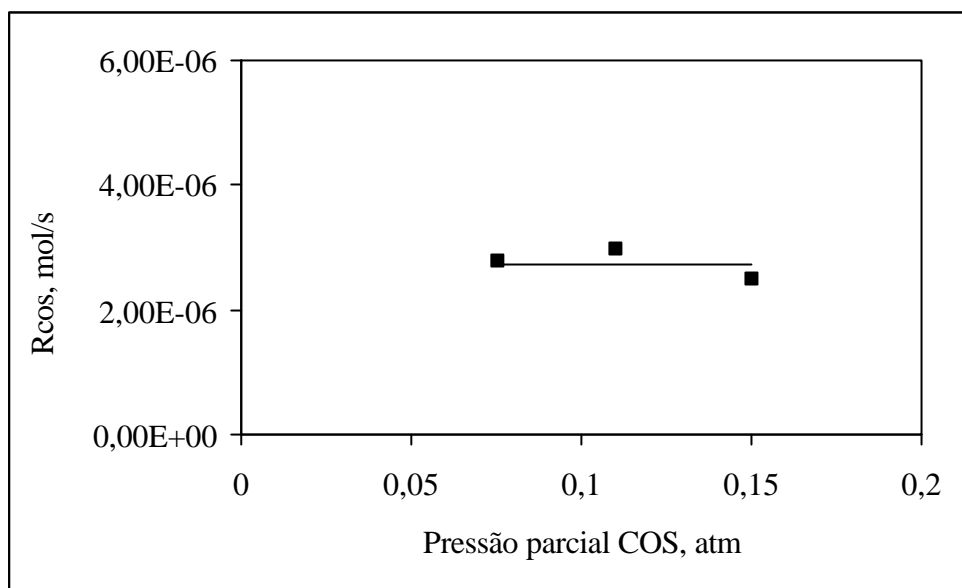


FIGURA 39. Velocidade de desaparecimento do COS na reação $C_{\text{graf}} + \text{COS}$ a diferentes pressões parciais de COS.

Condições de reação: temperatura, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; massa de carbono, 6,0 g; fluxo volumétrico total, 59,0 NmL/min

Tabela XVIII. Velocidade de desaparecimento do COS e distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação $C_{\text{graf}} + \text{COS}$ em função da variação da pressão parcial de COS.

Pressão parcial de COS, atm	$10^6 R_{\text{COS}}$, mol.s^{-1}	Fração CO_2	molar, % CO
0,075	2,8	$1,5 \pm 0,1$	$98,5 \pm 0,1$
0,11	3,0	$7,1 \pm 1,3$	$92,9 \pm 1,3$
0,15	2,5	$15,9 \pm 2$	$84,1 \pm 2$

Massa grafite, 6,00 g; fluxo total, 60,00 NmL/min; temperatura da reação, 900 °C

5. DISCUSSÃO

5.1. Reatividade do C_{at} .

O C_{at} apresentou alta reatividade, sendo que a velocidade inicial da reação foi controlada pela cinética intrínseca a temperaturas abaixo de 630°C (Tabela XI), enquanto que para C_{graf} , a reação era controlada pela cinética intrínseca mesmo a temperaturas acima de 900°C.

Os resultados mostram que a velocidade de desaparecimento do SO_2 na reação com C_{at} era independente para fluxos volumétricos totais na faixa de 64,9 até 110,3 NmL/min, a 630 °C, mostrando que nessas condições a difusão gasosa acontecia rapidamente e não controlava a velocidade do processo. (FIGURA 31 e Tabela IX)

Em condições de controle cinético a reação $C_{at}+SO_2$ apresentou ordem igual a 1 com respeito ao SO_2 (FIGURA 35) e ordem igual a 1 também com respeito ao C_{at} (FIGURA 34).

O C_{graf} é uma fonte de carbono pouco reativa, comparado ao C_{at} . A sua estrutura superficial altamente organizada deve ser a causa da pequena reatividade com SO_2 . O C_{at} é muito mais reativo que o C_{graf} sob as mesmas condições experimentais. A ordem de reatividade observada é inversa ao grau de cristalinidade da estrutura, que pode ser consequência de fatores como a superfície disponível para reação, tamanho e distribuição de poros, além do grau de cristalinidade ser quem determina a força de interação entre os átomos de carbono. (MOREIRA, 1994)

A Tabela XIX traz uma comparação entre os parâmetros de ativação para a reação $C+SO_2$ para diferentes fontes de carbono. A razão entre as constantes de velocidade de segunda ordem para as fontes de carbono C_{at} e C_{graf} é igual a $3,4 \times 10^5$, mostrando a alta reatividade do C_{at} em relação a outras fontes de carbono.

A constante de velocidade segunda ordem, k_2 do C_{at} é próxima àquela do carvão vegetal (MOREIRA, 1994), uma vez que ambos são predominantemente amorfos.

Tabela XIX. Parâmetros de ativação para a reação C+SO₂ para diferentes fontes de carbono.^a

Carbono	$k_2^b, s^{-1}.atm^{-1}$	$\Delta G^\ddagger, kcal.mol^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, kcal.mol^{-1}$	$\Delta S^\ddagger^c, cal.mol^{-1}.K^{-1}$
Grafite	$1,4 \times 10^{-8}$	$111,1 \pm 3,2$	$39,6 \pm 1,3$	-240 ± 9
Carvão vegetal	$7,7 \times 10^{-4}^d$	$88,6 \pm 3,7$	$20,2 \pm 0,1$	-229 ± 17
C _{at}	$4,5 \times 10^{-3}^e$	$84,3 \pm 2,3$	$21,5 \pm 6,2$	-211 ± 19
Coque (11,73% cinzas)	$1,8 \times 10^{-7}$	111,9	35,5	-256
Coque (7,34% cinzas)	$3,7 \times 10^{-8}$	115,2	27,9	-293

^a (HUMERES, et al 2002)

^b A 900 °C

^c A 25 °C; concentração do estado padrão em mol.m⁻².min⁻¹

^d Corrigido de 650 °C e parâmetros de ativação

^e Corrigido de 630 °C e parâmetros de ativação

5.2. Distribuição de produtos.

Os principais produtos da reação $C_{at}+SO_2$ são CO_2 e enxofre. Estes dois produtos seguem a relação proposta por Humeres (HUMERES, et al 2002) que sugere que ambos os produtos sejam formados através do mesmo caminho de reação.

A composição dos produtos mudou dependendo se a reação foi controlada por difusão ou quimicamente controlada. Observou-se que as frações molares do CO e COS aumentaram a partir de $675\text{ }^{\circ}C$, onde se tinha condição de controle difusional. (Tabela XX)

A variação do fluxo volumétrico total, a $630\text{ }^{\circ}C$ modificou a distribuição média de produtos, analisada no estado estacionário. Observa-se que quando o fluxo total aumenta, a fração molar do CO_2 diminui ligeiramente, assim como a fração molar do CO. A quantidade de COS aumenta com o aumento da velocidade do gás.

A distribuição média de produtos no estado estacionário mostrou que a fração molar dos principais produtos gasosos CO, CO_2 e COS aumentava com a temperatura.

Analisando a distribuição média de produtos no estado estacionário nas diferentes pressões parciais de SO_2 observou-se que o aumento da pressão parcial inicial de SO_2 provocou aumento na fração molar de CO_2 . CO foi detectado em quantidades desprezíveis, enquanto que COS não foi detectado em nenhum momento.

Tabela XX. Distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação
 $C_{at}+SO_2$.

Fluxo total, NmL.min ⁻¹	P _{SO₂} , ^a atm	Fração molar, ^b %		
		CO ₂	CO	COS
A 600 °C				
95,0	0,20	100	0	0
A 625 °C				
95,0	0,20	100	0	0
A 630 °C				
64,9	0,20	95,3 ±6	4,7 ±6	0
81,4	0,20	60,6 ±4	6,5 ±2	32,8 ±5
92,3	0,20	58,7 ±12	41,3 ±12	0
95,6	0,11	100	0	0
95,0	0,18	100	0	0
95,0	0,19	59,4 ±12	40,6 ±12	0
95,0	0,25	100	0	0
110,3	0,20	63,9 ±2	0,5 ±1	35,6 ±2
A 675 °C				
95,0	0,20	52,8 ±15	32,8 ±8	14,4 ±8
A 700 °C				
95,0	0,20	55,7 ±12	25,6 ±10	18,7 ±6
A 750 °C				
95,0	0,20	46,7 ±12	37,9 ±12	15,3 ±5
A 900 °C				
95,0	0,20	9,9 ±2	76,1 ±9	14 ±4

^a Pressão total 1 atm.

^b Não foi possível medir a quantidade de enxofre produzida. Fração molar média desconsiderando N₂, SO₂ e S_x.

5.3. Intermediários da redução de SO₂ sobre C_{at}.

Como discutido previamente, C_{at} adsorve SO₂ a 630 °C na proporção de 5,2 NmL de SO₂ por grama de C_{at}. A alta capacidade de adsorção aliada à incorporação de enxofre na matriz sólida torna inexato o cálculo da quantidade de enxofre produzida durante a reação.

Nessas condições a incorporação de enxofre na matriz sólida foi rápida e alcançou um platô de 0,55 at.g de enxofre por grama de C_{at} aos 60 minutos de reação, que foi o tempo para o sistema alcançar o estado estacionário. (FIGURA 29 e Tabela VIII). O tempo de meia-vida aproximado da incorporação de enxofre foi de 15 minutos, indicando que a reação preliminar de SO₂ sobre C_{at} produz um intermediário estável na reação, que insere enxofre na matriz sólida. (FIGURA 40)

Os espectros de absorção do FTIR de C_{at} antes e após a reação com dióxido de enxofre foram comparados com vários materiais carbonáceos, apresentados na Tabela V.

O espectro FTIR do C_{at} sem reação (FIG. 22) apresentou uma banda a 1561 cm⁻¹, que foi atribuída ao grupo das lactonas. O estudo sobre o caráter ácido-base do carbono em questão indicou a presença de lactonas como um dos principais tipos de grupos superficiais oxigenados presentes no C_{at}. Outra banda a 1107 cm⁻¹, poderia estar associada a qualquer das formas de enxofre oxidado ou tiocarbonilas (1000-1200 cm⁻¹). Mas como sabemos que o carvão utilizado não possui enxofre originalmente, esta banda só poderia ser atribuída ao estiramento C-O-C. Esta banda desapareceu ao final da reação, podendo ter sido eliminado com o pré-tratamento ou durante a reação.

O espectro FTIR do C_{at} após reação com SO₂ (FIG. 23) apresentou 6 bandas de absorção. Uma a 1546 cm⁻¹, atribuída a grupos lactonas. Duas outras de baixa intensidade, a 1199 cm⁻¹ atribuída ao estiramento C=O e a 1133 cm⁻¹, atribuída aos estiramentos C=S(tiocarbonilas) e/ou S=O. Uma outra banda de absorção apareceu a aproximadamente 830 cm⁻¹, atribuída ao estiramento aromático C=C. E as outras duas com intensidades muito baixas, a 600 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C-S e a 430 cm⁻¹, valor correspondente ao enxofre como dissulfeto, pois bandas na região próxima a 450 cm⁻¹ são características do estiramento S-S. O espectro XPS (FIG. 25) do C_{at} reagido com SO₂ confirma a presença deste estiramento, pois apresentou na região S_{2p} uma linha de menor energia (162.5 eV), atribuída ao enxofre orgânico, que pode estar na forma de sulfeto ou dissulfeto.

O espectro FTIR do resíduo do carvão vegetal ativado reagido com SO_2 e extraído com CS_2 (FIG. 24) apresentou 2 bandas de absorção. Uma a 1555 cm^{-1} atribuída ao grupo das lactonas e outra de pequena intensidade a 1150 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos $\text{C}=\text{S}$ e/ou $\text{S}=\text{O}$, que é a mesma banda de absorção que apareceu no espectro do C_{at} que não foi extraído com CS_2 . O conteúdo de enxofre nos sólidos $[\text{C}(\text{S})]$ antes e depois da extração com CS_2 foram 13,6 e 12,5%, respectivamente, indicando que o processo de extração remove algum enxofre cristalizado na superfície do sólido, mas não é capaz de eliminar o enxofre incorporado na matriz do sólido, como mostrado nos espectros FTIR, pelo aparecimento da ligação $\text{C}=\text{S}$ e/ou $\text{S}=\text{O}$. Observa-se na Figura 24 o desaparecimento da banda em 465 cm^{-1} , confirmando a remoção de enxofre elementar através do processo de extração com CS_2 . (SILVERSTEIN, 1991)

As ligações $\text{C}-\text{S}$ e $\text{S}-\text{S}$ não são facilmente identificadas porque a absorção é extremamente fraca e/ou a posição da ligação é muito variável. (MOREIRA, 1994)

Os espectros XPS na região S_{2p} mostraram uma linha de menor energia (162,5 eV), atribuída ao enxofre orgânico (sulfeto, dissulfeto), e uma linha de maior energia (166,8 eV), atribuída ao enxofre oxidado $\text{S}=\text{O}$, que junto com o sinal O_{1s} de menor energia podemos atribuir formas como sulfona, sulfóxido ou sultina. (FIGURA 40)

No caso do sólido impregnado com nitrato de sódio, foi observado no espectro XPS na região S_{2p} uma intensidade um pouco maior (168,2 eV) em relação aos outros como uma banda um pouco mais larga. (FIG. 26) Este resultado pode ser atribuído ao enxofre na forma oxidada e segundo a literatura, esta energia corresponde à energia média dos sulfatos. (HITTLE, 1993) Outro fato que deve ser observado é que apareceram duas bandas de energia O_{1s} . Uma de menor energia, entre 530,3 e 532,1 eV e uma de maior energia, entre 532,1 e 534,0 eV, que é atribuída aos sulfatos, que neste caso pode ser o de sódio. Para as outras amostras a energia correspondente ao oxigênio mantiveram-se constantes e iguais 530,8 eV. (MOULDER, 1993)

É fato que há uma inserção de enxofre na matriz carbonácea após a reação, pois inicialmente o carbono utilizado nas reações não possui enxofre. Os espectros XPS mostraram que o enxofre é incorporado à matriz sólida da mesma maneira que na ausência de sais.

O conteúdo de enxofre constante durante a condição de estado estacionário da reação sugere fortemente que as formas de enxofre inseridas na matriz carbonácea são intermediários reativos no mecanismo. (FIGURA 40)

Este enxofre inserido exerce influência no sítio ativo do carvão, porque a velocidade de redução do SO_2 diminui quando se usa carbono residual como redutor. (HUMERES, et al 2002)

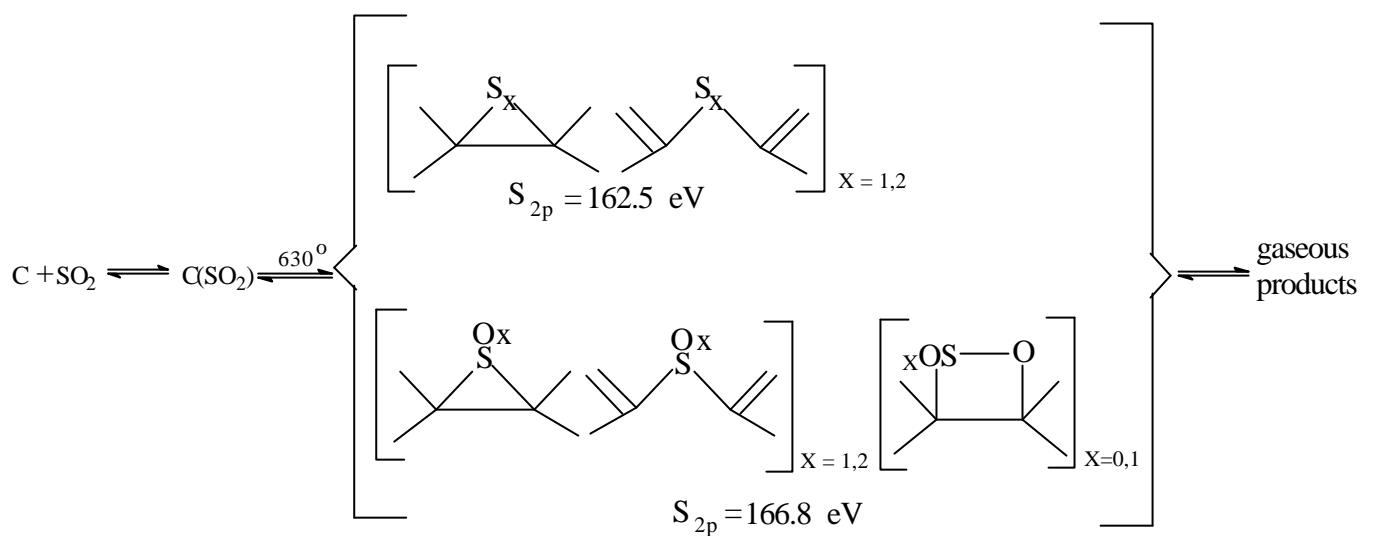


FIGURA 40. Esquema da incorporação do enxofre sobre a superfície da matriz carbonácea.

5.4. Reatividade das reações do C_{at} e $\text{C}(\text{S})$ com diferentes gases.

A reação do C_{at} e dióxido de enxofre mostrou CO_2 e enxofre elementar como produtos principais. Sob condições de reator diferencial e controle químico (HUMERES, et al 2002), diversos tipos de carbonos produziram CO_2 e enxofre na razão de 2:1 (considerando o enxofre como S_2) como principais produtos, que são formados através do mesmo passo porque a razão da soma dos produtos que contém carbono com respeito aos que contém enxofre manteve a proporção 2:1. Esta razão de produtos segue a estequiometria da reação (77):



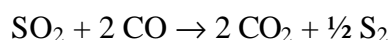
que sugere que ambos os produtos sejam formados através do mesmo passo na reação.

O CO aparecia em pequenas proporções, mas alguma informação ainda é requerida para estabelecer se ele é um intermediário ou um produto final.

Comparando as velocidades de desaparecimento de SO_2 e CO_2 na reação com C_{at} observou-se que CO_2 reage mais lentamente do que SO_2 na formação do CO. (Tabela XVII) A fração molar do CO foi sempre menor do que a fração molar do CO_2 , em particular nas reações $C_{at}+SO_2$ e $C_{at}+CO_2$ a proporção $CO_2/CO = 1.5$. O aparecimento do CO_2 deve ocorrer primeiro na redução do SO_2 , seguido por uma lenta redução do CO_2 .

A reação $C_{at}+CO$ é 2,6 vezes mais lenta que $C_{at}+CO_2$, e portanto se CO fosse formado primeiro ele teria ficado acumulado. (Tabela XVII)

A reação do $CO+SO_2$ na ausência de C_{at} mostrou a formação somente do CO_2 de forma que a estequiometria da reação, de acordo com Siller (SILLER, 1948) deve ser



sendo possível a parcial reação inversa de Boudouard. (eq. 78)

A reação $C_{at}+CO$ produziu CO_2 , mas a uma velocidade mais lenta do que na reação com CO_2 e SO_2 , indicando que CO reage lentamente com o C_{at} quando comparado com os outros gases, este é um indício de que CO_2 é formado mais rapidamente e, portanto aparece antes do que CO.

COS foi formado em quantidades desprezíveis nas reações $C_{at}+SO_2$, exceto a temperaturas acima de $650\text{ }^{\circ}C$, onde a reação já era controlada pela difusão gasosa. Nestas condições de altas temperaturas, na etapa pré-estacionária foi observado CO cuja fração molar diminuía dando lugar ao surgimento de pequenas frações molares de COS. Foi observado que ambos sofriam as mesmas influências com a variação da temperatura, fluxo volumétrico total e pressão parcial do SO_2 . Isto é um forte indício de que a formação de ambos está relacionada. Este comportamento também foi observado por Moreira (MOREIRA, 1994).

O COS poderia ser um intermediário que se decompõe de acordo com a equação 91 e ou 92 (FERM, 1957). Na ausência de carbono, a reação 88 era mais rápida que a reação 92.



Esta possibilidade não é consistente, pois se o COS fosse um intermediário, CO seria acumulado durante a reação e a razão CO/CO_2 deveria ser maior do que a unidade e isto não foi observado em nenhum momento. Tanto na presença como na ausência de C_{at} , COS produziu CO e CO_2 , pela reação reversa de Boudouard, mas a uma velocidade mais lenta do que a redução de SO_2 . Este é outro indício de que se COS e CO fossem intermediários eles ficariam acumulados durante a reação e suas frações molares seriam maiores do que a de CO_2 . Logo COS não é um intermediário. (Tabela XVII)

O comportamento da reação 92 não foi observado.

Outra alternativa, COS seria a formação através de uma reação paralela secundária (equação 93),



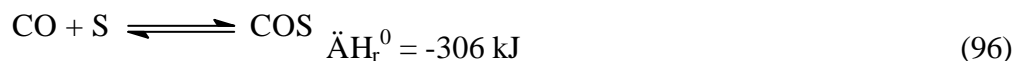
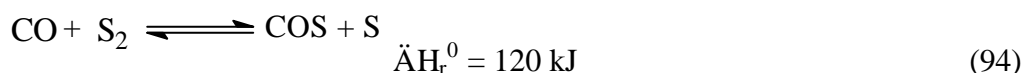
seguida da reação representada pela equação 91. Para estas reações a razão total CO:S₂ é 4:1 e razões maiores que 1:1 foram somente encontradas para reduções sob carvão vegetal em condições difusionais, portanto esta possibilidade é inconsistente.

Observando-se a Tabela XVII, é possível verificar que não se formou COS nas reações C_{at}+SO₂ e CO+SO₂ e COS se decompôs sobre carbono mais lentamente que SO₂, conseqüentemente, ele deve ser um produto final. Portanto, CO e COS foram produzidos através de reações consecutivas dos produtos primários. Estes resultados também são consistentes quando assume-se que CO₂ e enxofre foram formados através do mesmo passo. (LEPSOE, 1940; LIU, 1994; MA, 1996)

Quando C_{at} foi submetido à reação com SO₂, produziu resíduos com alto conteúdo de enxofre incorporado [C(S)]. (Tabela VIII e FIGURA 29)

A velocidade de desaparecimento do SO₂, na reação C_{at}+SO₂, medida como R_{SO₂}, é igual à velocidade de desaparecimento do SO₂, na reação C(S)+SO₂. As reações C(S)+CO e C+CO+SO₂ produziram COS sempre durante o período pré-estacionário, suportando a suposição que COS é um produto final formado através da reação consecutiva de CO com o enxofre complexado. Pelos resultados da decomposição do C_{at}+COS essa reação deve ser reversível. (Tabela XVII)

A formação do COS que é produzido numa das etapas do processo Claus ocorre a partir de CO e enxofre. Na ausência de carbono, um mecanismo de reação plausível para a formação do COS foi proposto com base nas seguintes reações: (BEHIE, 1998)



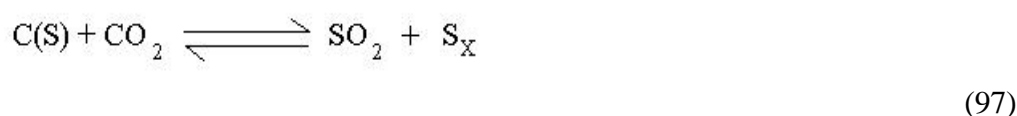
O passo inicial envolve a reação entre CO e S₂ para formar COS e enxofre atômico pela reação 94. O átomo de enxofre pode subsequenteemente reagir com outro átomo de enxofre ou com CO de acordo com as reações 95 e 96, respectivamente. A associação de dois átomos ou um átomo e uma molécula diatômica são reações muito rápidas e exotérmicas. Por esta razão, é esperado que o átomo de enxofre produzido pela

reação 94 reaja rapidamente, e conseqüentemente, a etapa limitante para estas três reações seja a própria reação 94. (BEHIE, 1998)

A importância destas reações é relevante, pois na reação do CO + SO₂, não houve formação de COS e na reação do C_{at} + SO₂, tampouco, demonstrando que nestas não há formação de COS ou a sua formação é muito lenta.

Se o enxofre inserido estivesse na forma de dissulfeto, a formação de COS a partir de C(S) poderia ocorrer por uma reação similar à equação 94.

A reação de C(S) com CO₂ produz somente SO₂ e enxofre, demonstrando que a reação procede através dos intermediários de enxofre, mostrando a reação de retroformação de SO₂, (Equação 97 e FIGURA 30)



onde a reação de redução de SO₂ sobre C_{at} é parcialmente reversível.

Isto mostra também que CO₂ é de fato um produto primário da reação inversa.

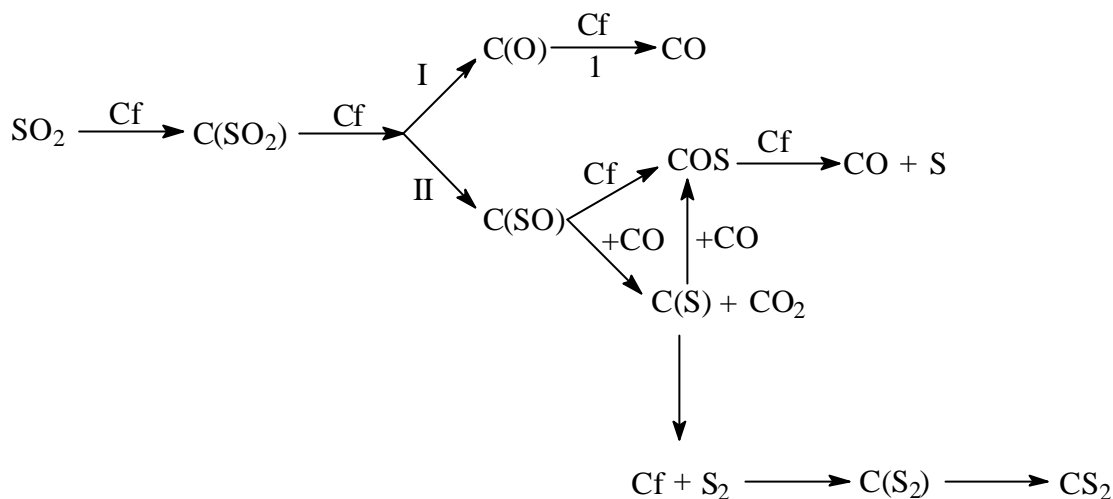
A velocidade de desaparecimento do SO₂, na reação C_{at}+CO+SO₂, medida como R_{SO₂}, é igual à adição do R_{SO₂} para C_{at}+SO₂ e CO+SO₂. (Tabela XVII) Contudo, nenhum CO foi formado na reação C(S)+SO₂ e somente SO₂ foi observado para C(S)+CO₂, disto pode ser concluído novamente que CO₂ é produto primário embora algum CO reage com SO₂ para produzir CO₂. Conseqüentemente, a velocidade inicial do C_{at}, R₀, seria menor que R_{SO₂}, como foi observado experimentalmente.

5.5. Modificação do mecanismo proposto.

Diferentes propostas mecanísticas são encontradas na literatura para redução de SO₂ por carbono. A maior parte delas são discutidas com base em distribuição de produtos encontradas sob diferentes condições de reação, nem sempre com controle cinético e estado estacionário definidos, nem tampouco sob condições de reator diferencial. (ABRAMOWITZ, 1976; PANAGIOTIDIS, 1988)

O Esquema 1 resume as propostas feitas por Abramowitz (ABRAMOWITZ, 1976) e Panagiotidis (PANAGIOTIDIS, 1988) que ressalta a importância de CO como

intermediário na formação dos demais produtos. CO_2 apareceria depois de CO , por um caminho diferente do que a reação de Boudouard.



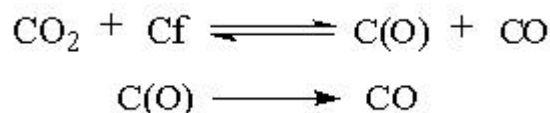
ESQUEMA 1

Ambos os autores sugerem que o SO_2 fixa-se a um sítio ativo livre do carbono formando assim um complexo $\text{C}(\text{SO}_2)$ que se fragmenta em duas espécies. Um fragmento I forma um complexo $\text{C}(\text{O})$ que se desdobra produzindo CO . O fragmento II forma o complexo $\text{C}(\text{SO})$ que reage com CO para produzir um complexo $\text{C}(\text{S})$ e CO_2 . Este complexo $\text{C}(\text{S})$ reage com CO formado anteriormente, formando COS que se decompõe em CO e S .

Os resultados mostraram frações molares muito baixas de CO e COS . Isto demonstra que não havia acúmulo de CO e que teria que ser consumido rapidamente pelos complexos $\text{C}(\text{SO})$ e $\text{C}(\text{S})$ formando os demais produtos. Isto implica que as reações do fragmento II deviam ocorrer mais rapidamente do que a reação do fragmento I, que seria então a etapa que limita a velocidade de consumo do carbono.

A proporção dos complexos $\text{C}(\text{SO})$ e $\text{C}(\text{O})$ deve ser 1:1. CO devia acumular, o que não foi observado.

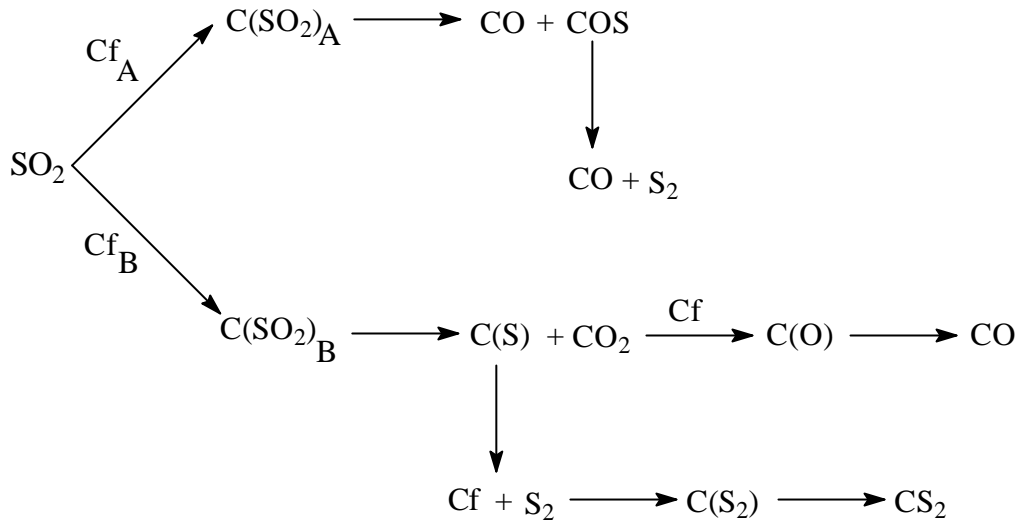
A reação do fragmento I é análoga a uma das etapas da reação de Boudouard, que é um dos mecanismos mais aceitos para explicar a reação C-CO₂, descrito no Esquema 2, que propõe uma etapa rápida de pré-equilíbrio seguido de uma etapa lenta de dessorção do complexo C(O) para formar CO, que é limitante, que nada mais é do que a reação I.



ESQUEMA 2

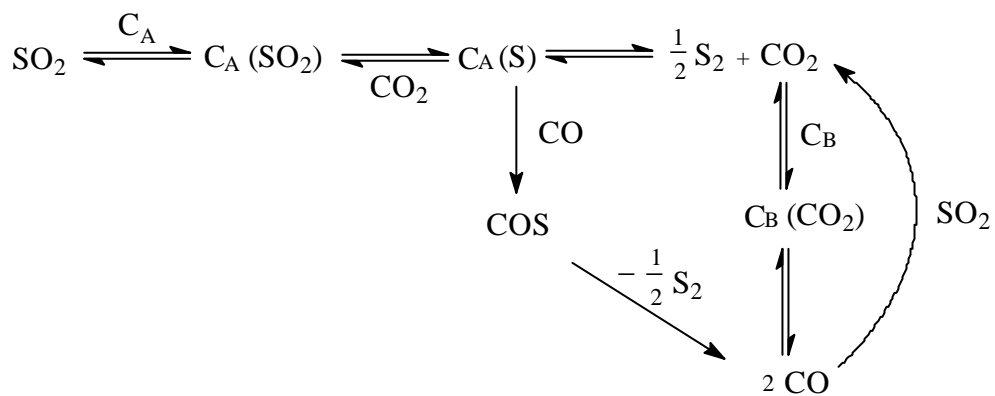
Para explicar os resultados obtidos por Moreira (MOREIRA, 1994) assumiu-se que o SO₂ é adsorvido por duas maneiras diferentes, produzindo dois tipos de adsorbatos diferentes que se decompõem, um produzindo CO₂ e enxofre por uma reação principal e o outro paralelo produzindo CO e COS. Este esquema ressalta a formação do CO e COS e do CO₂ e enxofre por caminhos diferentes. (ESQUEMA 3)

Neste caso os produtos primários dessorvidos são CO₂ e enxofre. Como COS e CO eram sempre observados juntos nos produtos e também nos ensaios a várias temperaturas, podiam surgir através do mesmo caminho. O COS poderia se decompor para dar mais CO e enxofre. Assim a concentração de CO será maior que a de COS. A desproporcionamento do COS para dar CO₂ e CS₂ não ocorre e CS₂ deve ser formado somente através de seus elementos.



ESQUEMA 3

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitaram postular um mecanismo para a reação $\text{C}_{\text{at}} + \text{SO}_2$. A formação dos produtos segue os caminhos mostrados no Esquema 4.



ESQUEMA 4

Onde a adsorção do SO_2 sobre o sítio C_A conduz a formação de intermediários $C(S)$ e depois disso à formação dos produtos principais CO_2 e S_x (representado como S_2). Consecutivamente, CO_2 pode sofrer uma redução a CO sobre o sítio $C_B(\text{CO}_2)$ através da reação de Boudouard. A reação do $C_c(S)$ com CO_2 , mostrou a formação de SO_2 e enxofre elementar em quantidades desprezíveis, indicando a reversibilidade da reação primária entre C_A e SO_2 para dar $C(S)$ e CO_2 .

Deve existir uma interação entre o sítio ativo onde ocorre a redução do SO_2 e o sítio onde o enxofre está inserido porque o intermediário de enxofre (S) estável representado por $C_A(S)$ reage com CO para formar COS , e possivelmente CS_2 seja produzido neste mesmo sítio. A formação de CO é reversível.

Portanto como já foi mencionado anteriormente, o CO e o COS são produtos finais de reações consecutivas dos produtos primários CO_2 e enxofre elementar.

5.6. Efeito catalítico de sais.

Sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos têm demonstrado efeitos catalíticos na reação de oxidação de diferentes tipos de carvão (mineral ou vegetal). (WEN, 1980; WOOD, 1984; MOREIRA, 1994; DASTIDAR-GHOSH, 1996)

A reação catalisada do carbono em carvões minerais e vegetais com O_2 , CO_2 ou H_2O tem sido descrita através de uma série de reações superficiais onde os sais adicionados são transformados nos intermediários cataliticamente ativos, cuja natureza não está completamente elucidada. (WOOD, 1984)

O nitrato de sódio neste trabalho sofreu uma decomposição térmica durante o pré-tratamento a 850°C , eliminando NO_2 . As análises por XPS não detectaram a presença de nitrogênio superficial após as reações, indicando que o nitrato de sódio se decompôs completamente durante o tratamento térmico e provocou pequena oxidação do C_{at} , devido à detecção do CO_2 durante o pré-tratamento. A decomposição do nitrato de sódio produziu Na_2O que, em ambiente inerte e na presença de carbono, durante o pré-tratamento, poderia ser reduzido até a forma elementar, mas durante a reação é pouco provável a existência de sódio metálico na presença de SO_2 . Como mostrado na Tabela XVI, sódio não foi perdido por volatilização durante o pré-tratamento ou durante a reação.

A Tabela XVI mostra que na presença do íon sódio, existe uma maior incorporação de enxofre comparada com ausência de sal. A maior incorporação de enxofre na reação catalisada pode ser resultante da formação de polissulfetos como a espécie cataliticamente ativa como foi discutido por Moreira (MOREIRA, 1994) na reação de redução de SO₂ utilizando carvão vegetal e na reação de carvão vegetal com enxofre. Considerando a diferença entre a quantidade de enxofre incorporado na matriz sólida na ausência e presença de sódio, confere-se que este pode estar na forma de polissulfeto ou catalisando a formação de intermediários superficiais [C(S)]. Qualquer das duas hipóteses poderia explicar o efeito catalítico do sódio na redução de SO₂.

Os resultados deste trabalho mostraram que a adição de nitrato ou sulfeto de sódio sobre C_{at} catalisou o desaparecimento do SO₂ (Tabela XVI) na ordem:



Nas reações catalisadas por sais de sódio, somente a fração molar do CO₂ aumentou. Portanto o catalisador não aumentou a proporção de CO e COS. E que o fato da produção de CO₂ ter aumentado é consistente com o fato de que ele é um produto direto da reação de carbono com dióxido de enxofre. (Tabela XXI)

Tabela XXI. Efeito da adição dos sais na distribuição média de produtos no estado estacionário para a reação C_{at}+SO₂.

Sal	Fração molar CO ₂ , %	Fração molar CO, %	Fração molar COS, %
Sem	100	0	0
NaNO ₃	94,8 ±11	5,2 ±11	0
Na ₂ S	100	0	0

Condições de reação: fluxo volumétrico total, 95,00 Nm³/min; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; concentração de sal, 1,2 x 10⁻³ at.g.metal/grama de carvão; temperatura de reação, 630 °C; massa, 2,00 g.

6. CONCLUSÕES

- A reação de redução de SO_2 sobre C_{at} sob condições de reator diferencial e estado estacionário mostrou uma cinética de segunda ordem: primeira ordem com respeito ao carbono e primeira ordem com respeito ao SO_2 .
- A reatividade do C_{at} foi similar à do carvão vegetal e 10^5 vezes maior do que a do grafite. A reatividade observada foi inversa ao grau de cristalinidade da estrutura.
- A reação do C_{at} e dióxido de enxofre produziu como produtos primários CO_2 e enxofre, que seriam formados através do mesmo caminho de reação. CO e COS formaram-se como produtos finais secundários.
- A entropia de ativação foi altamente negativa como esperado para uma reação gás-sólido onde a etapa determinante da velocidade ocorre sobre o sólido.
- Durante o estado pré-estacionário o conteúdo de enxofre no C_{at} aumentava até chegar a um platô quando a reação alcançava a condição de estado estacionário. Este enxofre, $\text{C}(\text{S})$, mostrou-se quimicamente ligado a matriz carbonácea e representa intermediários reativos estáveis na redução do SO_2 . O espectro de XPS do C_{at} após a reação mostrou que este enxofre $\text{C}(\text{S})$ estava ligado de duas formas ao carbono, uma que corresponde ao enxofre orgânico (sulfeto, dissulfeto) e outra que corresponde ao enxofre oxidado (sulfona, sulfóxido e sulfina(?)).
- A adição de nitrato e sulfeto de sódio sobre C_{at} aumentou a velocidade de desaparecimento do SO_2 na seguinte ordem: $\text{Na}_2\text{S}/\text{C}_{\text{at}} > \text{NaNO}_3/\text{C}_{\text{at}} > \text{C}_{\text{at}}$. Os catalisadores inibiram a formação de CO e COS . O enxofre é incorporado à matriz sólida da mesma maneira que na ausência de sais.
- A fração molar dos subprodutos (CO e COS) dependia da fonte de carbono e se a reação era controlada quimicamente ou não. A velocidade da redução de SO_2 foi mais rápida do que a redução de CO_2 . O CO era produzido por uma reação de Boudouard

consecutiva à formação de CO_2 que ocorria parcialmente e sobre condições de não equilíbrio. $\text{CO} + \text{SO}_2$ reagia em fase gasosa e produziam CO_2 .

- Os intermediários de enxofre $\text{C}(\text{S})$ reagem com CO para formar COS . A formação de CO era reversível. CO e o COS foram produtos finais de reações consecutivas dos produtos primários CO_2 e enxofre elementar.

- Os intermediários de enxofre $\text{C}(\text{S})$ reagem com SO_2 na mesma velocidade como com C_{at} , e com CO_2 para produzir SO_2 e enxofre elementar em quantidades desprezíveis, indicando a reversibilidade da reação primária entre C_{at} e SO_2 para dar $\text{C}(\text{S})$ e CO_2 .

7. REFERÊNCIAS

ABRAHAMAS, S.C. **Acta Cryst**, v. 8, 1955.

ABRAMOWITZ, H.; INSINGA, R.; RAO, Y.K. Kinetics of carbon-SO₂ reaction. **Carbon**, v. 14, p. 84-86, 1976.

AKHMEDOV, M.M.; IBRAGIMOV, A.A.; KASUMOVA, N.M. Kinetics of catalytic reduction of sulfur dioxide by hydrogen. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 69, n. 7, p. 999-1001, 1996.

ALVAREZ-MERINO, M.A. Adsorption of SO₂ from flowing air by alkaline-oxide-containing activated carbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, p. 229-240, 1997.

ARAÚJO, AB. O meio ambiente no Brasil - aspectos econômicos. **Coleção Relatórios de Pesquisa**, IPEA (Instituto de Planejamento Econômico e Social)/INPES, 1979.

BARTON, S.S.; HARRISON, B.H. **Carbon**, v. 13, p. 283, 1975.

BEAVON, D.K.; KING, F.W. **Can. Gas. J.**, p. 22-26, September/October, 1970.

BEAVON, D.K.; VAELL, R.P. Prevention of Air Pollution by Sulfur Plants. **AIChE** Eighth Annual Technical Meeting, Southern California Section, April 20, 1971.

BEHIE, L.A.; KARAN, K.; MEHROTRA, A.K. COS-Forming reaction between CO and sulfur: A high-temperatura intrinsic kinetics study. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 4609-4616, 1998.

BIMER, J. Modified active carbons from precursors enriched with nitrogen functions: sulfur removal capabilities. **Fuel**, v. 77, n. 6, p. 519-525, 1998.

BISWAS, A.K.; ROY, N.C.; RAO, M.N. Studies on the reduction of SO₂ over hot carbon surface. **Indian J. Techn.**, v. 12, p. 161-166, 1974.

BLACKWOOD, J.D.; McCARTHY, D.J. The kinetically effective stoichiometry of reactions in the carbon sulfur dioxide system. **Aust. J. Chem.**, v. 26, p. 723-731, 1973.

BLAYDEN, H.E.; PATRICK, J.W. Solid complexes of carbon and sulfur. I. Sulfurized polymer carbon. **Carbon**, v. 5, p. 533-544, 1971.

CAJAZEIRA, J.E.R. **ISO 14001 Manual de Implantação**. Rio de Janeiro: Qualitymark Ed., 1997.

CARRARO, F.L. Química por Fernando Luiz Carraro. **Química Industrial**. 1977. Enciclopédia Globo para Cursos Fundamental e Médio, Editora Globo.

CHANG, C.H. Preparation and characterization of carbon-sulfur surface compounds. **Carbon**, v. 19, p. 175-186, 1981.

COTTON; WILKINSON. **Química Inorgánica Avanzada**. México: Limusa Noriega Editores, 1998.

DASTIDAR-GHOSH, A. Investigation of high-reactivity calcium carbonate sorbent for enhanced SO₂ capture. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 598-606, 1996.

DIEDERICH, F.; RUBIN, Y. Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes. **Angew. Chem. Int. Ed. Eng.**, v. 31, p. 1101-1123, 1992.

DONOHUE, J. The structures of elemental sulfur. In: **Organic Sulfur Compounds**. Edited by N. Kharasch, Pergamon Press. v. 1, 1961.

FERM, R.J. The chemistry of carbonyl sulfide. **Chem. Rev.**, 57, 621-632, 1957.

FISHER, D.W. Atmospheric contributions to water quality of streams of the Hubbard Brook experimental forest. **Wat. Res. Research**, v. 4, n. 5, 1968.

FOGLER, H.S. The University of Michigan, Ann Arbor. Prentice Hall International, INC., 1992.

FRANK H.G., KNOP A. **Kohleveredlung: Chemie und Technologie**. Berlin, Heidelberg, New York: Sprienger-Verlag, 1979.

FREDENHAGEM, K.; CADENBACH, G. **Z. Anorg. Allg. Chem**, v. 158, 1926.

FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B. **Chemical Reaction Analysis and Design**. Second Edition, Wiley Series in Chemical Engineering, 1990.

FURIMSKY, E.; YUMURA, M. **Erdol und Kohle**, v. 39, n. 4, 1986.

GANSON, B.W.; ELKINS, R.H. **Chem. Eng. Prog.**, v. 49, n. 4, p. 203-215, 1953.

GARTEN, V.A.; WEISS, D.E.; WILLIS, J.B. **Australian J. Chem**, v. 10, p. 295, 1975.

GIBSON, J.B.; HARRISON, D.P. **Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 19, 1980.

GRAEDEL, T.E.; ALLEMBY, B.R. **Industrial Ecology**. New Jersey: Prentice Hall, 1995.

GREEN, B. **Acid Rain & The Environment**. Disponível em:
<http://www.epa.gov/docs/acidrain/overview.html>. Acesso em: março 2001.

HASHIMITO K., MIURA K., VEDA T. Correlation of gaseification rates of various coal measured by a rapid heating method in a steam atmosphere at relative low temperatures. **Fuel**, 65, 1516, 1986.

HITTLE, L., SHARKEY, A.G., HONALLA, M., PROCTOR, A., HERCULES, D.M., MORSI, B.I. Determination of sulfur forms on coal surfaces by X-ray spectroscopy. **Fuel.**, v. 72, n. 6, p. 771-773, 1993.

HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M.; Castro, S. C. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 5, n. 1, 1994.

HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M.G.B. Reduction of SO₂ on different carbons. **Carbon**, v. 40, p. 751-760, 2002.

HÜTTINGER, K. J. Reactivity of carbon towards water vapor and the influence of catalysts. **Carbon**, 86, 564, 1986.

JOSÉ, H.J. **Zür Reaktivität von Koksen aus Santa Catarina – Steinkohle, Brasilien, bei der vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid.** 1989. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – RWTH, Aachen.

JOSÉ, H.J.; HAMMER, H. In: ENCUESTRO LATINO AMERICANO DE INGENIERIA QUÍMICA, 356, 1994, Antofagasta/Chile. Anais

JOSÉ, H.J.; KUHNEN, N. Influência do tratamento ácido sobre a estrutura de carvões. In: 10° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, v. 2, 1994. Anais, ABEQ – Associação Brasileira de Engenharia Química. O novo modelo da indústria química, tecnologias limpas, qualidade e competitividade.

KAPLAN, S.; JANSEN, F.; MACHONKIN, M. **Applied Physics Letters**, v. 47, 1985.

KARR, C.J. **Analytical methods for coal and coal products.** New York: Academic Press, 1, 1978.

KEITH, L.M. Energy and Environmental: Acid Rain. **An Arbor Science**, Michigan, v. 2, 1982.

KELEMEN, S.R.; GORBATY, M.L.; GEORGE G.N.; KWIATEK, P.J. Reactivity of oxidized sulfur forms in coal. **American Chemical Society Division of Fuel Chemistry**, v. 36, p. 1213-1216, 1992.

KELLOG, H.H. Equilibria in the systems C-O-S and C-O-S-H as related to sulphur recovery from sulphur dioxide. **Mettal. Transactions**, v. 2, n. 8, p. 2161-2169, 1970.

KHAIRULIN, S.R.; ISMAGILOV, Z.R.; KERZHENTSEV, M.A. Direct selective oxidation of hydrogen sulfide to elementary sulfur-A process for geothermal steam purification. In: 2nd WORLD CONGRESS ON ENVIRONMENTAL CATALYSIS AND PARTIAL EXTENDED ABSTRACTS OF TOPICAL CONFERENCE # 1 ON ENVIRONMENTAL REACTION ENGINEERING AS PART OF TOPICAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL CATALYSIS AND REACTION ENGINEERING, 1998, **Abstracts**. American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting

KHARASH, N. **Organic Sulfur Compounds**. London: Pergamon Press, 1961.

KIMURA, I.Y. **Adsorção de corantes reativos por micro-esferas de quitosana**. 1998. Exame de Qualificação (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

KLINZING, G.E.; WALKER, P.L. Equilibrium studies of direct reduction of sulphur dioxide by coal. **Fuel**, v. 63, n. 10, p. 1450-1454, 1984.

KOHL, A.L.; NIELSEN, R.; Chapter 7: Sulfur Dioxide Removal. In: _____. **Gas Purification**. Houston/Texas, 5th ed., Gulf Publishing Company, Book Division, 1997.

KOHL, A.L.; NIELSEN, R. Sulfur Dioxide Removal. In: _____. **Gas Purification**. Houston/Texas, 5th ed., Gulf Publishing Company, Book Division, 1997. chapter 7.

KUZNETS, S. **Modern Economic Growth: Rate, Structure and Spread**. Yale University Press, 1966.

LAURENDAU, N. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. **Prog. Energy Comb. Sci.**, v. 4, p. 221-270, 1978.

LEDOUX, M.J.; HUU, C.P.; KELLER, N.; CROUZET, C.; SAVIN-PONCET, S.; NOUGAYRÈDE, J.B.; BOUSQUET, J. New catalysts and new processes based on SiC support for direct oxidation of H₂S into elemental sulfur. In: 2nd WORLD CONGRESS ON ENVIRONMENTAL CATALYSIS AND PARTIAL EXTENDED ABSTRACTS OF TOPICAL CONFERENCE # 1 ON ENVIRONMENTAL REACTION ENGINEERING AS PART OF TOPICAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL CATALYSIS AND REACTION ENGINEERING, 1998, **Abstracts**. American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting

LEE, Y. Y. Local air pollution problems in Korea. **Pure & Applied Chemistry**, v. 67, n. 8-9, p. 1453-1456, Aug/Sep, 1995.

LEPSOE, R. Chemistry of sulphur dioxide reduction. Kinetics. **Ind. Eng. Chem**, v. 32, p. 910-918, 1940.

LEVENSPIEL O. **Engenharia das reações químicas**. 1976. v. 2, 298.

LISOVSKII, A; SHTER, G. E.; SEMIAT, R.; AHARONI, C. Adsorption of sulfur dioxide by activated carbon treated by nitric acid: II. Effect of preheating on the adsorption properties. **Carbon**, v. 35, n. 10-11, p. 1645-1648, 1997.

LISOVSKII, A; SEMIAT, R.; AHARONI, C. Adsorption of sulfur dioxide by activated carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO₂ and extractability of the acid formed. **Carbon**, v. 35, n. 10-11, p. 1639-1643, 1997.

LIU, W.; SAROFIM, A F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. **Appl. Catal. B.**, v. 4, 1994.

LUCA, S.J.; CASTRO, C.B.; IDE, C.N. Contaminação da chuva e da drenagem pluvial. **Ambiente**, v. 4, n 1, 1990.

MA, J.; FANG, M.; LAU, N. T. **J. Catal.**, v. 158, p. 271-278, 1996.

MACÁK, J.; PICK, P. **Erdol und kohle Erdgas-Petrochemie**, v. 26, p. 345-350, 1975.

MARCHON, B.; CARRAZZA, J.; HEINEMANN, H.; SOMORJAI, E.A. **Carbon**, v. 28, 1988.

MARSH, H. Carbon Materials. In: MARSH, H.; HEINTZ, E.A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Introduction to Carbon Technologies**. Editors H. Marsh, E.A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997. chapter 1.

MARTYNIUK, H.; WIECKOWSKA, J. The effect of coal rank and carbonization temperature on SO₂ adsorption properties of coal chars. **Fuel**, v. 76, n. 7, p. 563-565, 1997.

MATTSON, J.S., MARK, H.B. **Journal of Colloid Interface**, v. 75, p. 1149, 1969.

MENDES K.G.X. **Estudos da reatividade de coques de carvões catarinenses através da gaseificação com CO₂**. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MEUNIER J. **Vergassung Fester Brennstoffe und Oxydative Umwandlung von Kohlen-Wasserstoffen**. Weinheim: Verlag Chemie, 1962.

MIKHALOVSKY, S.V.; ZAITSEV, YU.P. Catalytic properties of activated carbons. I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1367-1374, 1997.

MOREIRA, R.F.P.M. **Estudos da formação de sulfeto de carbono e redução de dióxido de enxofre**. 1994. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MORRISON S.R. **The chemical physics of surfaces**. 2nd ed. Canadá: Plenum Press 1990.

MOULDER, J.F.; STICKLE, W.F.; SOBOL, P.E.; BOMBEN, K.D. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Ed. by Jill Chastain and Roger C. King Jr. Published by Physical Electronics, Inc. USA, 1993.

MULLIGAN, D. J.; BERK, J. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 28, 1989.

MULLIGAN, D. J.; BERK, J. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 31, 1992.

ORSINI, C.Q. Characteristics of fine coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil. **Atm. Environ.**, v. 20, n. 11, 1986.

OWEN, A.J.; SYKES, K.W.; THOMAS, D.J.D. Thermodynamics of carbono disulphide synthesis. **Trans. Faraday Soc.**, v. 47, p. 419-428, 1951.

OYA, A. High-Density Isotropic Graphites and Glassy Carbons: Japanese situation: production, properties and applications. In: MARSH, H.; HEINTZ, E.A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Introduction to Carbon Technologies**. Editors H. Marsh, E.A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997. chapter 13.

PAIK, S. C.; KIM, H.; CHUNG, J. S. The catalytic reduction of SO₂ to elemental sulfur whit H₂ or CO. **Catalysis Today**, v. 38, p. 193-198, 1997.

PALADINI, E.P. **Gestão da Qualidade no Processo - A qualidade na produção de bens e serviços**. São Paulo: Atlas, 1995.

PANAGIOTIDIS, T.; RICHTER, E.; JUNTGEN, H. Structural changes of an anthracite char during reaction with SO₂. **Carbon**, v. 26, n. 1, p. 89-95, 1988.

PANAGIOTIDIS, T. Kinetics of the reduction of sulfur dioxide using anthracite char. **Sci & Tech**, v. 41, n. 6, p. 239-246, 1988.

PEARCE, D.W.; TURNER, R.K. **Economics of Natural Resources and the environment**. New York: Harvester Wheatsheaf, 1990.

PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PREUNER, G.; SCHUPP, W. **Z. Physik. Chem.**, v. 68, p. 129-56, 1909.

PURI, R.B.; HAZRA, R.S. **Carbon**, v. 9, 1971.

RAO, T.R.; KUMAR, R. **Chemical Eng. Sci.**, v. 37, 1982.

RATCLIFFE, C.T.; PAP, G. Chemical reduction of sulphur dioxide to free sulphur with lignite and coal. 1. Steady-state reaction chemistry of volatile components. **Fuel**, v. 59, p.237-243, 1980.

REUCROFT, P.J.; KIM, J.Y. XPS study of catalysts and catalysts impregnated coal. **Preprints American Chemical Society Division of Fuel Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 756-763, 1992.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; MUNECAS, M.A. **J. Phys. Chem.**, v. 96, p. 2707, 1992.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon: structure, characterization, preparation and applications. In: MARSH, H.; HEINTZ, E.A; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Introduction to Carbon Technologies**. Editors H. Marsh, E.A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997. chapter 2.

SARLIS, J. D.; BERK, J. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, 1988.

SCHUMPETER, J.A. **Theorie der Wirtschaftlichen**. Berlin: Dunker & Humbolt, 1952.

SEMRAU, K. Chapter 1: Controlling the industrial process sources of sulfur oxides. In: PFEIFER, J.B. **Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes**. Washington/DC: Stanford Research Institute/Menlo Park Calif, Advances in Chemistry Series 139, American Chemical Society, p. 1, 1975.

SILLER, C.W. Carbon disulphide form sulphur dioxide and anthracite. **Ind. Eng. Chem**, v. 40, p. 1227-1233, 1948.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5th ed, Wiley: New York, 1991.

SOUZA, M.T.S. Rumo à prática empresarial sustentável. **Revista de Administração de Empresas**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 40-52, Jul/Ago, 1993.

STEINER, P.; JUNTGEN, H.; KNOBLAUCH, K. Chapter 15: Removal and reduction of sulfur dioxides from polluted gas streams. In: PFEIFER, J.B. **Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes**. Washington/DC: Foster Wheeler Corp./Livingston, Advances in Chemistry Series 139, American Chemical Society, p. 180-191, 1975.

STULL, D.R. Thermodynamics of carbon disulfide production. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 41, n. 9, 1968.

SUONINEN, E.J.; THOMAS, T.D.; ANDERSON, S.E.; RUNYAN, M.T.; UNGIER, L. An XPS-AES Study of gaseous xanthates and related sulfur-containing compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 35, p. 259-272, 1985.

SZEKELY, J. **Gas-solid reactions**. New York: Academic Press, 1976.

TAMON, H.; OKAZAKI, M. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics. **Carbon**, v. 34, n. 6, p. 741-746, 1996.

WALKER, P.L.J.; RUSIN KO, F.K.; AUSTIN, L.G. Gas reaction of carbon.

Advances in Catalysis, v. 11, 1959.

WARREN, B.E.; BURWELL, J.T. **J. Chem. Phys.**, v. 3, 1935.

WEN, W-Y. Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char, or graphite. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 22, n. 1, p. 1-28, 1980.

WESTMORELAND, P.R.; HARRISIN, D.P. **Environ. Sci. Technol.**, v. 7, 1976.

WIDMER, W.M. **O sistema de gestão ambiental (NBR ISO 14001) e sua integração com o sistema da qualidade (NBR ISO 9002)**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

WILSON, K.; HARDACRE, C.; BADDELEY, C.J.; LÜDECKE, J.; WOODRUFF, D.P.; LAMBERT, R.M. A spectroscopic study of the chemistry and reactivity of SO₂ on Pt{111}: reactions with O₂, CO and C₃H₆. **Surface Science**, v. 372, p. 279-288, 1997.

WILTOWSKI, T.; O'BRIEN, W.S. The reduction of sulfur dioxide with methane in the presence of a molybdenum catalyst. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENT, ENERGY AND SOCIETY, 1994, Schaumburg, Illinois.

WILTOWSKI, T. S.; SANGSTER, K.; O'BRIEN, W. S. Catalytic reduction of SO₂ with methane over molybdenum catalyst. **J. Chem. Tech. Biotechnol**, v. 67, p. 204-212, 1996.

WOLFGANG, K.; HUFFMAN, D. **Nature**, v. 347, 1990.

WOOD, B.J.; SANCIER, K.M. The mechanism of the catalytic gasification of coal char: A critical review. **Catal. Ver. Sci. Eng.**, v. 26, n. 2, p. 233-279, 1984.

ZAWADZKI, J. Infrared studies of SO₂ on carbons. I. Interaction of SO₂ with carbon films. **Carbon**, v. 25, n. 3, p. 431-436, 1987.

ZHU, T.; DREHER, A.; STEPHANOPOULOS, M.F. Direct reduction of SO₂ to elemental sulfur by methane over Ce(La)O_x – based catalysts. In: 2nd WORLD CONGRESS ON ENVIRONMENTAL CATALYSIS AND PARTIAL EXTENDED ABSTRACTS OF TOPICAL CONFERENCE # 1 ON ENVIRONMENTAL REACTION ENGINEERING AS PART OF TOPICAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL CATALYSIS AND REACTION ENGINEERING, 1998, **Abstracts**. American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting