

# Emprego de isotermas de adsorção para estudar a capacidade de calcários em reação de sulfatação e determinar parâmetros cinéticos

Paula M. Crnkovic<sup>[1]</sup> (PQ), Ivonete Ávila<sup>[1]</sup> (PQ), Antonio M. dos Santos<sup>[1]</sup> (PQ)

[1] Av. Trabalhador São Carlense, 400. Departamento de Engenharia Mecânica, EESC- USP.

Palavras Chave: Isotermas de adsorção, calcário, SO<sub>2</sub>, termogravimetria, sulfatação

## Introdução

A adsorção de gás sobre uma superfície sólida é um tema importante e crítico nas ciências ambientais. O estudo deste fenômeno permite entender e tornar sua aplicação mais eficiente em processos industriais. As características da adsorção são geralmente entendidas em termos de equilíbrio (ponto de vista termodinâmico) e cinético. A partir das isotermas de adsorção, podem-se obter constantes de equilíbrio e então determinar parâmetros termodinâmicos e assim estabelecer a viabilidade de um processo em particular<sup>(1)</sup>. Muitos esforços têm sido feitos em desenvolver tecnologias para o controle de emissões de SO<sub>2</sub> proveniente de combustão, em especial, o processo gás-sólido (SO<sub>2</sub> em superfície de calcário calcinado - CaO). O mecanismo desta reação é descrito basicamente em duas etapas, primeiramente a reação é muito rápida e na seqüência se torna mais lenta devido ao bloqueio dos poros pelas camadas do produto formado (majoritariamente CaSO<sub>4</sub>). Por meio das isotermas de adsorção, que são relações de equilíbrio entre a concentração da fase gasosa e a concentração das partículas sorventes a uma dada temperatura, há a possibilidade de descrever quantitativamente o equilíbrio estabelecido neste processo. O objetivo deste trabalho é avaliar diferentes modelos de isotermas, tais como Langmuir, Freundlich, Temkin e Langmuir-Freundlich, para a reação SO<sub>2</sub>-CaO. A partir do modelo que melhor se adéque ao sistema, serão determinadas as constantes de equilíbrio (K) e cinética (k<sub>2</sub>). Para este estudo empregou-se a termogravimetria, um calcário calcítico e o gás SO<sub>2</sub> foi inserido dentro do forno em diferentes concentrações (entre 3,5 e 40%) em condição isotérmica a 850°C. Para cada concentração, foram obtidos diferentes ganhos de massa devido à sulfatação e os picos das curvas DTG foram usados para avaliar os modelos. De modo a estabelecer a adequação de cada modelo, utilizou-se o coeficiente de correlação R<sup>2</sup> das equações linearizadas.

## Resultados e Discussão

Entre os modelos estudados, o que melhor se adequou foi o de Langmuir-Freundlich no qual há um fator de heterogeneidade da superfície (n)<sup>(2)</sup> que para o calcário em questão foi determinado em 1,6. A observação desta adequação também pode ser feita por meio da comparação gráfica entre os

dados experimentais e as isotermas. Estes resultados estão mostrados na Figura 1

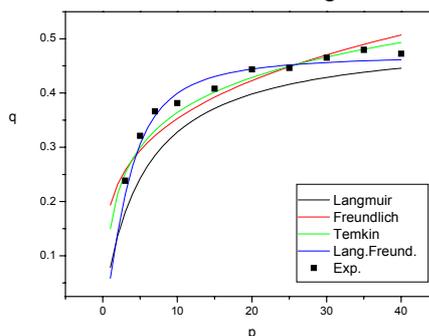


Figura 1: Modelos de isotermas para a adequação de dados experimentais do processo de sorção SO<sub>2</sub>-CaO

A partir da regressão linear do modelo que melhor se adequou determinaram-se as constantes de equilíbrio,  $K_{LP} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg min}^{-1}$  e  $k_2 = 5,07 \text{ mg min}^{-1}$ . A Equação 1 foi empregada nesta determinação:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_{LF} p^n} \quad (1)$$

Sendo  $v$  obtido experimentalmente (pico da curva DTG),  $p$  é a concentração do SO<sub>2</sub> inserido no forno,  $n$  o fator de heterogeneidade,  $k_2$  a constante cinética e  $K_{LP}$  a constante de equilíbrio obtida pelo modelo Langmuir-Freundlich.

## Conclusões

Por meio da termogravimetria e do modelo de isoterma mais adequado ao sistema, foi possível obter termos que permitem interpretar o controle de taxas de reação correspondente ao processo de difusão do gás dentro da partícula ( $k_2$ ) e a velocidade da reação ( $K$ ). A importância destes dados é que permitem avaliar sobre a capacidade do sorvente, interpretação do mecanismo da reação e consequentemente otimizar processos em que ocorre adsorção de SO<sub>2</sub> em partículas de calcários.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp (processo n. N. 04/06894-4, à Capes (processo PNP0034088) e ao laboratório de análise térmica do NETeF – EESC- USP.

<sup>1</sup>Sohn, S.; Kim, , Chemosphere, 58 (2005) 115-123.

<sup>2</sup>Chuncai, Y. Sep. Purif. Technol, 19, v.237, 2000, 239.