UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE SO_2 EM SISTEMA DE LEITO FLUIDIZADO

Aluna: Sandra Helena Westrupp Medeiros

Orientador: Prof[a] Dr[a] Meuris Gurgel Carlos da Silva

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Junho de 2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

00017857

UNIDADE BC
N.º CHAMADA: T/UNICAMP
M467e
V. Ex.
TOMBO BC/ 46141
PROC. 16-392/01
C D X
PREÇO R$ 11,00
DATA 17-08-01
N.º CPD

CM00158855-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M467e

Medeiros, Sandra Helena Westrupp
Estudo da cinética de adsorção de SO_2 em sistema de leito fluidizado / Sandra Helena Westrupp Medeiros. -- Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientadora: Meuris Gurgel Carlos da Silva.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fluidização. 2. Adsorção. 3. Zeólitos. 4. Ar – Poluição. 5. Controle de poluição – Indústria. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Sandra Helena Westrupp Medeiros e aprovada em 25 de Junho de 2001 pela Banca Examinadora constituída pelos doutores:

Profª Drª Meuris Gurgel Carlos da Silva (Orientador)

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Profª Drª Arai Augusta Bernardez Pécora

Profª Drª Telma Teixeira Franco

Drª Ângela Mitsuyo Hayashi

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Sandra Helena Westrupp Medeiros e aprovada pela Comissão Julgadora em 25 de Junho de 2001.

Prof[a] Dr[a] Meuris Gurgel Carlos da Silva

Ao Luiz, Nely e Cris, pela confiança, amor e paciência sempre.

DEUS É BOM.

AGRADECIMENTOS

À Profª Meuris, pela oportunidade, orientação, compreeensão, paciência e amizade durante todos esses anos.

À FAPESP, pelo apoio financeiro a este trabalho.

Ao Sr. Levi, pela ajuda inestimável durante toda a montagem dos equipamentos experimentais e pela sua amizade.

À Ângela, pela grande amizade, auxílio e por ser uma excelente ouvinte.

À Wanda e Miriam, mais do que colegas de laboratório, amigas com quem sempre pude contar.

À Profª Lídia (in memoriam), pela amizade e pelos conhecimentos partilhados.

Aos colegas de laboratório, Jean, Daniela, Ronaldo, Samira, Antonio, Márcio, pela convivência fraterna e pelo auxílio sempre disponível.

Ao técnico Valmir, pela sua ajuda e pelo seu bom humor de sempre.

Ao pessoal do Laboratório da Faculdade de Engenharia Mecânica, em especial ao Zanaga, pelo empréstimo de equipamentos.

Ao Gilberto e Roberval, pelo apoio e bom humor dos últimos meses.

À todos aqueles, que direta e indiretamente, colaboraram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Dentre os diversos poluentes atmosféricos o dióxido de enxofre, SO_2, tem recebido atenção especial dos órgãos públicos governamentais mundiais devido à severidade de seus efeitos quer seja sobre as pessoas, os animais ou sobre a vegetação. Essa crescente preocupação tem levados os pesquisadores a buscar métodos mais eficientes de controle e emissão deste gás. Dentre os principais métodos, a separação de SO_2 de correntes gasosas através da utilização do processo de adsorção tem apresentado bom potencial de aplicação.

Neste trabalho, zeólita com alta razão SiO_2/Al_2O_3 foi utilizada como adsorvente no processo de remoção do SO_2 de uma corrente gasosa, tendo o ar como gás de arraste. Trata-se da *silicalita*, uma zeólita pertencente ao grupo pentasil, com estrutura do tipo MFI. O emprego desta peneira molecular deve-se basicamente a dois aspectos principais: primeiro, a sua característica hidrofóbica, uma vez que a presença de água atua como um forte competidor dos sítios ativos da maioria dos aluminosilicatos, geralmente hidrofílicos, e o segundo, à possibilidade de se trabalhar a baixas temperaturas.

O processo de adsorção de SO_2 foi realizado em um sistema experimental de leito fluidizado, empregando-se para a análise da eficiência de adsorção do SO_2 o método acidimétrico, ou método do peróxido de hidrogênio.

Os experimentos foram conduzidos através da técnica de Planejamento Fatorial Completo de Dois Níveis, através do qual pode-se determinar as condições de operação mais adequadas a serem empregadas, no caso inventário de massa de adsorvente igual a 16g e concentração inicial de SO_2 na corrente de alimentação igual a 2400ppm.

Dos resultados experimentais levantados pode-se construir curvas de ruptura ou de 'breakthrough', as quais forneceram os valores das capacidades de adsorção e de equilíbrio do processo. A isoterma de adsorção obtida foi bem ajustada pela equação de Freundlich e o cálculo das resistências a transferência de massa mostrou que a resistência à difusão no macroporo é dominante.

ABSTRACT

Among several atmospheric pollutants sulphur dioxide, SO_2, has been receiving special attention by world government public agencies due to the severity of its effects on the people, animals and vegetation. That growing concern has been taking the researchers to look for more efficient methods of emission control of this gas. Among those methods, the separation of SO_2 from gaseous currents through the use of the process of adsorption has been presenting good application.

In this work, zeolite with high SiO_2/Al_2O_3 ratio was used as adsorbent in the process of SO_2 removal from a gaseous stream, being air the inert carrier. This zeolite is named silicalite, a MFI structure of the pentasil group. The employment of this molecular sieve is due basically to two main aspects: first, its hydrophobic characteristic, once the presence of water acts as a strong competitor of the active sites of most of the aluminosilicates, usually hydrophilics, and second, to the possibility of working at low temperatures.

The adsorption process of SO_2 was done in an experimental system of fluidized bed, and the efficiency of SO_2 adsorption was detemined by the acidimetric method, or hydrogen peroxide method.

The experiments were conducted by the technique of Complete Factorial Planning of Two Levels, that permitted to determine the more appropriate operation conditions to this case, wich were the inventory of adsorbent as 16g and the initial concentration of SO_2 as 2400ppm.

With the experimental results obtained, breakthrough curves were plotted, which supplied the capacities of adsorption process. The isotherm obtained had a good agreement by the Freundlich equation and the values of the mass transfer resistance coefficients showed that the resistance to the diffusion in the macroporo was dominant.

ÍNDICE

RESUMO.....vi

ABSTRACT.....vii

LISTA DE TABELAS.....xi

LISTA DE QUADROS.....xiii

LISTA DE FIGURAS.....xiv

NOMENCLATURA.....xix

CAPÍTULO1: INTRODUÇÃO.....1

1.1. Motivação à pesquisa.....1

1.2. Objetivo.....4

1.3 Apresentação do Trabalho.....5

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA.....7

2.1. O Problema Ambiental.....7

2.2. Processos de Dessulfurização.....14

2.3. Sistemas de Contato Fluido-Sólido.....17

2.4. Adsorção.....24

2.4.1. Equilíbrio de Adsorção.....29

2.4.2. Cinética de Adsorção.....37

2.4.3. Dispersão Axial da Coluna de Adsorção.....41

2.4.4. Classificação de Sistemas de Adsorção.....43

2.4.5. Calor de Adsorção.....45

2.4.6. Adsorção de Dióxido de Enxofre.....46

2.4.7. Adsorventes Não-Catalíticos.....46

2.4.8. Adsorventes Catalíticos....49

2.5. Seleção do Adsorvente....52

2.5.1. O Adsorvente *Silicalita*....54

2.6. Planejamento Experimental (Quimiometria)....56

2.7. Metodologia de Análise de Dióxido de Enxofre....57

2.7.1. Método Colorimétrico....57

2.7.2. Método Iodométrico....58

2.7.3. Método do Peróxido de Hidrogênio (utilizado no presente trabalho)....58

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.... 65

3.1. Caracterização e Classificação do Adsorvente....65

3.1.1. Classificação....67

3.1.2. Análise de Propriedades Físicas e Químicas....68

3.1.3. Porosidade, Tamanho e Distribuição de Tamanho de Poros....69

3.1.4. Área Superficial....70

3.1.5. Massa Específica....71

3.1.6. Morfologia....71

3.2. Testes de Fluidodinâmica do Sistema Experimental....74

3.2.1. Instrumentação....74

3.3. Aferição do Medidor de Gás e do Rotâmetro para o Ar....77

3.4. Aferição do Rotâmetro para o Gás Dióxido de Enxofre....78

3.5. Procedimento para Titulação e Cálculo da Fração Molar de SO_2....80

3.6. Descrição do Sistema de Análise de SO_2....82

3.7. Padronização do Hidróxido de Sódio....85

3.8. Procedimento Experimental para os Testes de Adsorção....87

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES 91

4.1. Resultados do Estudo Fluidodinâmico 91

4.2. Resultados do Planejamento Experimental 96

4.2.1. Resultados do Planejamento Fatorial com Ponto Central – Análise Estatística 107

4.2.2. Conclusões do Planejamento Fatorial 118

4.3. Resultados dos Testes de Adsorção 118

4.3.1. Testes Experimentais do Processo de Adsorção 121

4.3.2. Comparação com resultados da literatura 132

4.3.3. Cálculo das Resistências a Transferência de Massa e do Coeficiente de Dispersão Axial do Sistema Experimental 137

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES 143

5.1. Conclusões 143

5.2. Sugestões 145

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 147

APÊNDICE A 157

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores padrão para os poluentes mais comuns segundo WHO (1999).....11

Tabela 2.2. Estimativa de emissão de alguns poluentes em 1996 para alguns países europeus {milhares de toneladas; exceto para CO_2 [milhões de toneladas]} (EPA, 2001)..11

Tabela 2.3. Estimativa da emissão de SO_2 nos Estados Unidos, segundo a National Air Pollution Control Administration, 1970 (Slack, 1971).....13

Tabela 2.4. Fatores e os valores respectivos a cada um dos níveis.....56

Tabela 2.5. Eficiências de absorção de dióxido de enxofre em solução de peróxido de hidrogênio (Leong et al., 1964).....60

Tabela 2.6. Teste experimental do método acidimétrico.....61

Tabela 3.1. Distribuição Granulométrica de uma Amostra de NaY.....67

Tabela 3.2. Distribuição Granulométrica de uma Amostra de Silicalita.....68

Tabela 3.3. Porosidade, Diâmetro e Volume dos Poros das Zeólitas.....70

Tabela 3.4. Área superficial das zeólitas.....70

Tabela 3.5. Massa Específica das zeólitas.....71

Tabela 3.6. Condições Iniciais dos Testes de Fluidização.....76

Tabela 3.7. Resultados da aferição do medidor de gás e do rotâmetro de ar.....78

Tabela 3.8. Valores obtidos nos testes de aferição do rotâmetro de SO_2.....80

Tabela 3.9. Valores da padronização de duas amostras de Hidróxido de Sódio.....86

Tabela 3.10. Parâmetros Fluidodinâmicos do Sistema Experimental.....87

Tabela 3.11. Fatores e valores dos níveis.....87

Tabela 4.1. Resultados dos testes experimentais de adsorção de acordo com o planejamento fatorial empregado.....97

Tabela 4.2 - Fatores e valores de cada um dos níveis para o novo planejamento.....108

Tabela 4.3. Matriz do planejamento fatorial com ensaios no ponto central.....109

Tabela 4.4. Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção com zeólita sem tratamento térmico e com ponto central.....110

Tabela 4.5. Análise da Variância (ANOVA) dos Ensaios com ponto central..... 112

Tabela 4.6. Resultados da primeira corrida, experimento (a).....121

Tabela 4.7. Resultados da segunda corrida, experimento (b).....122

Tabela 4.8. Resultados da terceira corrida, experimento (c).....122

Tabela 4.9. Resultados da quarta corrida, experimento (d)..... 122

Tabela 4.10. Resultados de adsorção para as condições do experimento envolvendo maior número de intervalos.....124

Tabela 4.11. Valores relativos à saída do efluente gasoso do sistema experimental.....128

Tabela 4.12. Valores dos relativos adsorção na partícula de adsorvente.....128

Tabela 4.13. Condições de operação de trabalhos encontrados na literatura e do presente estudo.....134

Tabela 4.14. Apresentação dos parâmetros referentes à partícula de adsorvente, ao fluido (ar), ao adsorbato (SO_2), ao leito, às equações, e seus respectivos valores.....141

Tabela 4.15. Resistências a transferência de massa do processo em estudo.....141

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1. Principais Fontes de Poluição e Principais Poluentes (Derísio, 1992).....8

Quadro 2.2. Comparação dos métodos alternativos de contato gás-sólido (Howard, 1989).....18

Quadro 2.3. Parâmetros da Adsorção Física e Adsorção Química (Ruthven, 1991).....26

Quadro 2.4. Aplicação de zeólitas como adsorventes (Gubulin, 1990).....28

Quadro 2.5. Resumo descritivo de processos de remoção de SO_2 segundo o adsorvente empregado.....52

Quadro 2.6 - Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste.....57

Quadro 3.1. Identificação e Composição da Amostra de Silicalita fornecida pela UOP.....66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Classificação de processos de remoção de SO_2 (Kohl e Reisennfeld, 1985)....16

Figura 2.2. Diagrama esquemático mostrando os regimes hidrodinâmicos da fluidização (Lim et al., 1995)....20

Figura 2.3. Diagrama dos regimes de fluidização (Yerushalmi et al., 1975)....21

Figura 2.4. Classificação de pós segundo Geldart (1986)....23

Figura 2.5. Isoterma de adsorção (Suzuki, 1990)....30

Figura 2.6. Apresentação dos seis tipos básicos de isotermas de adsorção segundo Brunauer (Webb e Orr, 1997)....32

Figura 2.7. Representação das resistências à transferência de massa em uma partícula de adsorvente poroso (macroporos e microporos) (Rodrigues e Kerkhof, 1997)....35

Figura 2.8. Esquema típico do modelo "Shrinking Core" (Kunii e Levenspiel, 1987)....47

Figura 2.9. Teoria dos grãos (Yates, 1983)....48

Figura 2.10. Estrutura de poro da silicalita (Shultz-Siebbel et al., 1982)....54

Figura 2.11. Esquema do analisador de dióxido de enxofre sugerido pelo "Code of Federal Regulation" (Tomaz, 1990)....62

Figura 3.1. Micrografia da zeolita NAY Ampliação – x 2000....72

Figura 3.2. Micrografia da zeolita NAY Ampliação – x 5000....72

Figura 3.3. Micrografia da Silicalita – Pellet Ampliação – x 2000....73

Figura 3.4. Micrografia da Silicalita – Pellet Ampliação – x 5000....73

Figura 3.5. Micrografia da Silicalita – Pó Ampliação – x 2000....73

Figura 3.6. Micrografia da Silicalita – Pó Ampliação – x 5000....73

Figura 3.7. Esquema do sistema experimental de leito fluidizado....74

Figura 3.7a. Esquema detalhado do leito fluidizado....75

Figura 3.8. Visão do rotâmetro de SO_2 (à direita da foto).....79

Figura 3.9. Esquema do sistema de borbulhadores para análise da absorção de SO_2.....83

Figura 3.10. Visão lateral do sistema de miniborbulhadores.....84

Figura 3.11. Visão dos miniborbulhadores e suas conexões com as rampas de Orsat.....84

Figura 3.12. Visão global da aparelhagem experimental completa.....85

Figura 4.1. Curvas de variação de pressão para seleção da placa distribuidora a ser utilizada.....92

Figura 4.2. Fluidodinâmica da partícula de d_p igual a 0,36 mm para todas as placas distribuidoras.....93

Figura 4.3. Fluidodinâmica da partícula de d_p igual a 0,46 mm para todas as placas distribuidoras.....93

Figura 4.4. Fluidodinâmica das partículas de d_p igual a 0,36 mm e 0,46 mm para a placa de aço inox dois.....94

Figura 4.5. Fluidodinâmica da placa distribuidora de vidro um, para todas as condições...94

Figura 4.6. Perfis da capacidade de adsorção da zeólita com o tempo, para as condições dos ensaios 2 e 6, conforme dados da Tabela 4.1.....98

Figura 4.7. Perfis da capacidade de adsorção da zeólita com o tempo, para as condições dos ensaios 1 e 5, conforme dados da Tabela 4.1.....99

Figura 4.8. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 10 minutos.....100

Figura 4.9. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 25 minutos.....100

Figura 4.10. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 12g.....101

Figura 4.11. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 20g.....101

Figura 4.12. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 2200 ppm.....102

Figura 4.13. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 4000 ppm.....102

Figura 4.14. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 10 minutos.....103

Figura 4.15. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 25 minutos.....103

Figura 4.16. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 12g.....104

Figura 4.17. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 20g.....104

Figura 4.18. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 2200 ppm.....105

Figura 4.19. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 4000 ppm.....105

Figura 4.20. Carta de Efeitos Padronizados para os ensaios com adsorvente sem tratamento térmico (STT).....106

Figura 4.21. Carta de Efeitos Padronizados para os ensaios com adsorvente com tratamento térmico (CTT).....107

Figura 4.22. Carta de Efeitos Padronizados para o processo de adsorção.....110

Figura 4.23. Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de adsorção.....111

Figura 4.24. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 10 minutos.....113

Figura 4.25. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 17,5 minutos.....114

Figura 4.26. Superfícies de respostas (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 25 minutos.....114

Figura 4.27. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 12g.....115

Figura 4.28. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 16g.....115

Figura 4.29. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 20g.....116

Figura 4.30. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 2200 ppm.....116

Figura 4.31. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 3100 ppm.....117

Figura 4.32. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 4000 ppm.....117

Figura 4.33. Modelo típico de uma curva de ruptura teórica (Tantet, 1993).....120

Figura 4.34. Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) uma zona de transferência de massa ampla.....120

Figura 4.35. Cinética de adsorção de SO_2.....123

Figura 4.36. Curvas de ruptura experimentais para o SO_2.....123

Figura 4.37. Curva de ruptura experimental para o SO_2.....124

Figura 4.38. Cinética de adsorção de SO_2.....125

Figura 4.39. Isoterma de adsorção.....129

Figura 4.40. Isoterma de adsorção de SO_2 ajustada pela equação de Langmuir.....130

Figura 4.41. Isoterma de adsorção de SO_2 ajustada pela equação de Freundlich.....131

Figura 4.42. Curva de ruptura obtida por Tantet (1993).....132

Figura 4.43. Curva de ruptura obtida por Chriswell e Gjerde (1982).....133

Figura 4.44. Curvas de ruptura obtidas por Deng e Lin (1998).....134

Figura 4.45. Isotermas de adsorção de SO_2 para três temperaturas, obtidas por Tantet (1993).....135

Figura 4.46. Ajuste de Freundlich da isoterma de adsorção de SO_2 a 50°C obtida por Tantet (1993).....136

Figura 4.47. Isotermas de adsorção de SO_2 obtidas por Deng e Lin (1995).....137

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

b : constante definida como o inverso da pressão parcial de SO_2 na fase fluida em equilíbrio com a fase sólida, na equação de Langmuir	$MmHg^{-1}$
C_{ig} ou C_o: concentração inicial de SO_2	ppm, mg/m^3
C_{SO2ads} = concentração de SO_2 adsorvida pelo material adsorvente	mg/m^3
CT_{SO2ads} = quantidade total de SO_2 adsorvido na fase sólida de acordo com o tempo de corrida no leito (mg SO_2)	mg
CP_{SO2ads} = quantidade de SO_2 adsorvido na fase sólida de acordo com o tempo de corrida em cada miniborbulhador (mg SO_2)	mg
d_i : diâmetro da peneira onde ficou retido o material	mm
$\overline{d}_p$: diâmetro da partícula de adsorvente	mm
D_c : difusividade intracristalina	cm/s^2
D_k : difusividade de Knudsen	cm/s^2
D_L : coeficiente de dispersão axial	cm/s^2
D_p : coeficiente efetivo de difusão no macroporo	cm/s^2
D_S : difusividade efetiva na superfície	cm/s^2
ΔG : energia livre superficial	Kcal/mol
ΔS : variação da entropia	Kcal/mol.K
ΔH : variação de entalpia molar	Kcal/mol
ΔU_0 : energia interna	Kcal/kg
F_{SO2} = fração molar de SO_2 na corrente gasosa de saída do leito (adimensional)	-

J : densidade local do fluxo de adsorbato no interior das partículas adsorventes	
k : coeficiente de transferência de massa efetivo global	s^{-1}
k_f : coeficiente de transferência de massa no filme externo	s^{-1}
K é a constante da lei de Henry	mg/g.mmHg
$m_{ftalato}$: massa de ftalato ácido de potássio	g
m_S = inventário de adsorvente	g
M_1 ou M_{SO2}: peso molecular do SO_2	gmol
M_2 : peso molecular do fluido (ar)	gmol
MQ_R média quadrática devido à regressão	-
MQ_r : média quadrática devido aos resíduos	-
MQ_{FAJ} : média quadrática devido à falta de ajuste	-
MQ_{EP} : media quadrática devido ao erro puro	-
n_T : número total de moles	mol
n_{SO_2} : número de moles de dióxido de enxofre	mol
N : normalidade da soda	N
p_S : pressão de saturação do adsorbato na temperatura do sistema	mmHg
p_{SO2} = pressão parcial de SO_2 na corrente gasosa de saída do leito	mmHg
P = pressão total do sistema	mmHg
$PM_{ftalato}$: peso molecular do ftalato ácido de potássio	g/mol
q : quantidade de SO_2 adsorvida por unidade de massa de adsorvente	mg/g
$\overline{q}$: concentração do sorbato na fase sólida	mg/g
q* : capacidade de equilíbrio	g sorbato/g adsorvente
q' : capacidade dinâmica	g sorbato/g

	adsorvente
q_m : cobertura da primeira camada	$mgSO_2/g$ adsorvente
q_S : capacidade máxima de adsorção do sistema adsorbato/adsorvente.	$mgSO_2/g$ adsorvente
q_{SO2ads} : quantidade de SO_2 adsorvida na fase sólida por unidade de massa de adsorvente	$mgSO_2/g$ adsorvente
Q : Vazão rotâmetro	l/h
Q_o : vazão da corrente gasosa	m^3/h
$Q_{máx}$: capacidade máxima de adsorbato na fase sólida	$mgSO_2/g$ adsorvente
Q_r : Vazão real do rotâmetro	l/h
$\bar{r}$: raio de poro da partícula	μm
r_c é o raio do cristal da partícula de adsorvente	μm
R : constante da lei dos gases	mmHg./g.K
Re_p : número de Reynolds para a partícula	-
R_p : raio da partícula	mm
Sc : número de Scmidt	-
Sh : número de Sherwood	-
t : tempo ((min ou s)	min
t' : tempo de breakpoint	min
t^* : tempo estequiométrico	min
T : temperatura do sistema	°C
v : velocidade do fluido	cm/s
V : volume da soda usada na titulação da solução	l
V_B : volume da soda utilizada na titulação em branco	l

V_m : volume molar de um gás ideal a 25°C e 1 atm	l/mol
V_G : volume do gasômetro	l
V_{MG} : Volume medidor de gás	l
V_R : Volume rotâmetro	l
$\underline{V}$ = volume molar da mistura à T e P de análise	cm^3/mol
V_T = volume de gás medido pelo gasômetro	l
V_{OH^-} : volume de hidróxido de sódio gasto na titulação	l
x_i : percentual de sólido obtido para cada faixa granulométrica	-
z : distância ao longo da altura do leito	cm

LETRAS GREGAS

ε_2', ε_1' : porosidade das placas distribuidoras de aço inox	-
ε_1, ε_2, ε_3, ε_4 : porosidade das placas distribuidoras de vidro sinterizado	-
ε : porosidade do leito	-
ε_p : porosidade da partícula de adsorvente	-
ρ : massa específica do SO_2	g/cm^3
ρ_p : massa específica da partícula	g/cm^3
ρ_f : massa específica do fluido (ar)	g/cm^3
θ = parâmetro que indica a fração de cobertura na superfície do adsorvente	-
μ : viscosidade do fluido (ar)	g/cm.s
Pe_∞, γ_1, β : parâmetros da equação 4.19	-
Ω_{12} : integral de colisão	Å
ε_{12}/k_BT e σ_{12} : constantes da força na função de Lennard-Jones	-
τ : fator de tortuosidade	

ξ : fator de eficiência da coluna -

ABREVIATURAS E SIGLAS

%ADS : porcentagem de SO_2 adsorvida no processo

CETESB : Companhia de Tecnologia em Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

EPA : Environmental Protection Agency

WHO : World Health Organization

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação a Pesquisa

O crescente nível da degradação ambiental mundial decorrente direta e indiretamente das atividades humanas trouxe a consciência de que os recursos naturais são finitos e que medidas imediatas de proteção e prevenção devem ser adotadas de forma a preservar a integridade desses recursos que conservam a vida na biosfera.

Dentre os problemas ambientais a poluição do ar é um dos mais graves e complexos, devido a necessidade em se considerar a dispersão dos poluentes na atmosfera e as reações fotoquímicas que acontecem entre eles.

Diversos órgãos públicos e agências governamentais mundiais têm se mobilizado no intuito de estabelecer técnicas e leis para se alcançar o monitoramento e controle da poluição ambiental. Este fato tem motivado um grande número de pesquisadores na busca de soluções viáveis e seguras visando a redução dos poluentes atmosféricos.

Dentre os poluentes atmosféricos que vem afetando significativamente o meio ambiente, o dióxido de enxofre merece atenção especial pelos efeitos nocivos que causam não somente ao ambiente como nos seres vivos.

Estudos visando a minimização da emissão de dióxido de enxofre vêm sendo desenvolvidos e apresentados desde 1850, os quais são conhecidos como processos de dessulfurização. Os processos de dessulfurização buscavam, inicialmente, a recuperação do enxofre pela possibilidade de seu aproveitamento como matéria-prima na produção de ácido sulfúrico, e diversas instalações industriais foram colocadas em operação. Contudo, na sua maioria, esses métodos geram descarte de resíduos sólidos sem valor comercial, que acabam por transformar o problema da poluição do ar em poluição do solo e das águas.

Este fato tem levado ao aperfeiçoamento e modificação dos métodos de dessulfurização com o intuito de se eliminar essa problemática.

Dentre essas tecnologias, o processo de remoção do dióxido de enxofre por adsorção em um sólido adsorvente tem encontrado bom potencial de aplicação. A utilização da adsorção com aplicação prática de suas propriedades para separação em grande escala e purificação de materiais de processos industriais é relativamente recente, e vem mostrando vantagens como um processo alternativo tanto do ponto de vista de custos como de seletividade para diversos processos, no caso, tratamento e purificação de efluentes gasosos.

A adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase gasosa, ou líquida, são seletivamente transferidos para a superfície de um adsorvente sólido, sem passar por uma reação química.

O desenvolvimento do processo de adsorção compreende o uso de um leito ou coluna de partículas granulares porosas ou permeáveis para a remoção seletiva de um componente valioso ou até mesmo sem valor, de uma alimentação gasosa ou líquida. O leito pode ser fixo ou fluidizado. Entretanto, o emprego de um leito fluidizado apresenta como vantagem, em relação ao leito fixo, um melhor contato gás-sólido, o que propicia um melhor coeficiente de transferência de massa . Um leito fluidizado é constituído de um leito de partículas sólidas com uma corrente de gás passando no sentido ascendente através das partículas a uma taxa elevada o suficiente para colocá-las em movimento.

A pesquisa do adsorvente, em geral, é o primeiro passo no desenvolvimento do processo de adsorção. Os adsorventes comerciais são, em geral, materiais microporosos que permitem a adsorção de gás, sendo constituídos por pequenos cristais com microporos no interior de uma partícula formando um sistema macroporoso. Como exemplo de adsorventes comerciais tem-se carvões minerais e vegetais, calcários, bauxitas calcinadas, óxidos de ferro, além dos adsorventes de estruturas porosas mais controladas como carvão ativado, zeólitas (sintéticas e naturais), sílica e alumina ativada.

A seleção de um adsorvente para um dado processo é um problema ainda complexo, e sua escolha está associada a sua seletividade, a capacidade e ao seu tempo de vida, que dependem, em princípio, da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção. Além disso, a

obtenção de dados precisos e confiáveis de equilíbrio e cinética para um sistema gás-sólido específico é imperativo para o projeto apropriado do processo de adsorção.

Os parâmetros de equilíbrio que permitem a estimativa da quantidade de fluido que será adsorvida dentro do ou no sólido quando este é submetido a um fluido adsorvível são comumente representados na forma de uma isoterma, a qual relaciona a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de sólido à pressão do fluido, para uma dada temperatura e par de adsorbato-adsorvente. Portanto, isotermas definem a capacidade de remoção do adsorvente para um dado adsorbato e, conseqüentemente, determinam o inventário de sólidos requerido e o tamanho da coluna.

Compreendido e modelado o equilíbrio entre os componentes da mistura deve-se, então, conhecer as resistências à transferência de massa na partícula do adsorvente, desde a transferência de massa na parte externa da partícula até a difusão nas regiões microporosas do material. A cinética da adsorção de um sorbato, em um sólido poroso, pode ser estudada considerando-se um conjunto de resistências à transferência de massa em série, quais sejam: a resistência no filme externo à partícula, a resistência à difusão intercristalina (macroporos) e a resistência à difusão intracristalina (microporos).

Neste processo, a escolha do material adsorvente tem importância fundamental no sucesso de um processo de adsorção. Dentre os inúmeros adsorventes encontrados no mercado, a zeólita do tipo silicalita tem sua importância por se tratar de uma peneira molecular com características hidrofóbicas, organofílicas, e apresentar grande estabilidade à maioria dos ácidos minerais e às condições oxidativas necessárias para sua regeneração. Além disso, sua estrutura cristalina apresenta características que viabilizam seu uso como adsorvente em processos de remoção de SO_2 de gases combustíveis.

Considerando que a realização de pesquisas experimentais exige planejamento adequado para otimizar seu desenvolvimento é que se sugere a utilização da Quimiometria, que consiste essencialmente na aplicação de técnicas estatísticas a fim de se planejar previamente um sistema a ser estudado. O planejamento detalhado de um experimento tem por objetivo extrair do sistema em estudo o máximo de informações relevantes para a solução do problema de partida, além de minimizar os custos operacionais.

A literatura apresenta vários métodos de análises químicas do dióxido de enxofre. Dentre eles, o método do peróxido de hidrogênio, que é um dos métodos mais utilizados

devido a sua simplicidade, baixo custo e boa resposta. As técnicas de análise de dióxido de enxofre baseadas neste princípio adotam a absorção do dióxido de enxofre em solução diluída de peróxido de hidrogênio, com concentração entre 1 a 3%. As principais diferenças estão na determinação do conteúdo iônico da solução resultante, isto é, na determinação do ácido sulfúrico.

1.2 Objetivo:

O presente trabalho tem por objetivo estudar um processo de remoção de dióxido de enxofre de uma corrente gasosa por adsorção, empregando-se um sistema de leito fluidizado para operação do processo e a zeólita silicalita como material adsorvente. Este estudo, de caráter fortemente experimental, compreende as seguintes etapas de trabalho:

- Determinação das condições fluidodinâmicas do sistema de leito fluidizado;
- Realização de um planejamento experimental, considerando-se as características fluidodinâmicas do equipamento e as físico-químicas do material adsorvente, para obtenção das condições de operação do processo de adsorção;
- Obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio do processo de adsorção dentro das condições experimentais empregadas, comparando-os com resultados da literatura, e
- Obtenção dos coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial do processo.

1.2.1 Apresentação do Trabalho

A apresentação dos resultados deste trabalho encontra-se descrita através dos seguintes capítulos:

Capítulo 1: Apresentação sucinta do tema de estudo e objetivo.

Capítulo 2: Revisão da literatura envolvendo a apresentação da problemática da poluição ambiental, o estudo dos processos de remoção de SO_2, em particular o deste trabalho, ou seja, o processo de adsorção de SO_2, o adsorvente, os parâmetros de processo e de operação, além da quimiometria e da metodologia de análise do gás.

Capítulo 3: Descrição dos materiais e métodos, com apresentação das análises da estrutura morfológica dos adsorventes utilizados, tais como área superficial, porosidade da partícula, massa específica. São descritos o sistema experimental, o procedimento e operação dos testes e ainda a metodologia de análise do gás.

Capítulo 4: Apresentação e interpretação dos resultados experimentais obtidos pelo estudo da fluidodinâmica do sistema, do planejamento experimental empregado e do processo de adsorção de SO_2, sendo utilizado a análise estatística visando determinar as melhores condições operacionais para o processo de adsorção estudado. É apresentada também uma comparação com dados da literatura e ainda a determinação dos coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial do processo.

Capítulo 5: Conclusão deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 6: Referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é realizada uma revisão da literatura, envolvendo a apresentação da problemática da poluição ambiental, o estudo dos processos de remoção de SO_2, em particular o deste trabalho, abordando o processo de adsorção de SO_2, o adsorvente, os parâmetros de processo e de operação, além da Quimiometria e da metodologia de análise do gás.

2.1. O Problema Ambiental

A poluição do ar é definida, em linhas gerais, como sendo a presença ou o lançamento à atmosfera de substâncias em concentrações suficientes para interferir na saúde e bem estar do Homem. O quadro 2.1 mostra um resumo dos principais poluentes atmosféricos e suas fontes de emissão (Derísio, 1992).

As emissões de poluentes atmosféricos podem classificar-se em:

- Antropogênicas: aquelas provocadas pela ação do homem (indústria, transporte, geração de energia, etc.).
- Naturais: causadas por processos naturais tais como emissões vulcânicas, processos microbiológicos, etc.

Quadro 2.1. Principais Fontes de Poluição e Principais Poluentes (Derísio, 1992).

FONTES		POLUENTES
ESTACIONÁRIOS	Combustão	Material particulado Dióxido e Trióxido de Enxofre Monóxido de carbono, Hidrocarbonetos e Óxidos de Nitrogênio
	Processo Industrial	Material Particulado (fumos, poeiras, névoas) Gases - SO_2, SO_3, HCl, Hidrocarbonetos, Mercaptanas, HF, H_2S, NO_x
	Queima de Resíduo Sólido	Material Particulado Gases - SO_2, SO_3, HCl, NO_x
	Outros	Hidrocarbonetos, Material Particulado
Móveis	Veículos Gasolina/Diesel, Álcool, Aviões, Motocicletas, Barcos, Locomotivas etc.	Material Particulado, Monóxido de Carbono, Óxidos de Enxofre, Óxidos de Nitrogênio, Hidrocarbonetos, Aldeídos, Ácidos Orgânicos
Naturais		Material Particulado - Poeiras Gases - SO_2, H_2S, CO, NO, NO_2, Hidrocarbonetos
Reações Químicas na Atmosfera Ex.: Hidrocarbonetos + Óxidos de Nitrogênio (luz solar)		Poluentes Secundários - O_3, Aldeídos, Ácidos Orgânicos, Nitratos, Orgânicos, Aerossol Fotoquímico etc.

Por outro lado, os poluentes gasosos podem ser classificados em:

- Primários: aqueles lançados diretamente na atmosfera, como resultado de processos industriais, gases de exaustão de motores de combustão interna, entre outros. Como exemplo temos os óxidos de enxofre (SO_X), os óxidos de nitrogênio (NO_X) e particulados.

- Secundários: produtos de reações fotoquímicas, que ocorrem na atmosfera entre os poluentes primários. Assim, por exemplo, temos a formação de ozônio estratosférico e de poliacetilnitrato (PAN), como resultado da reação dos óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos na atmosfera (Lora (b), 1996).

O fenômeno da poluição do ar é considerado muito mais complexo que o da poluição das águas visto que é necessário considerar também a dispersão dos poluentes na atmosfera e as reações fotoquímicas que acontecem entre eles (Lora (b), 1996).

Dentre os inúmeros poluentes atmosféricos que afetam o mundo, os gases sulfurosos, em particular os óxidos de enxofre, SO_x, têm recebido especial atenção pelos efeitos nocivos que causam ao meio ambiente.

Da grande quantidade do enxofre lançado à atmosfera, cerca de 70% é proveniente dos processos de combustão do carvão, óleo e outros combustíveis fósseis, nas formas de dióxido de enxofre (SO_2) e em menor quantidade, operações de fundição, extração da madeira, também produzem emissões significativas de dióxido de enxofre (acima de $14.6x10^6$ toneladas, em 1971) e compostos de enxofre como trióxido de enxofre (SO_3).

Além dos óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio também são lançados à atmosfera como resíduos gasosos da combustão. Estes dois gases, presentes simultaneamente em ambientes úmidos, formam o fenômeno conhecido por chuva ácida, identificada pela primeira vez em 1872, na grande área industrial da Inglaterra. O termo chuva ácida tem sido popularizado pela mídia em lugar de deposição atmosférica, termo este muito mais abrangente, pois na realidade as deposições ou precipitações ácidas podem ser na forma de chuva, neve ou até mesmo de materiais sólidos ou gasosos, que apresentem características ácidas (Lora(a), 1996). Em termos científicos, a chuva ácida possui valores de pH iguais ou menores que 5,6. Este valor de pH é resultante da presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (HNO_3). Estes dois ácidos originam-se das reações e interações que ocorrem na atmosfera entre os óxidos de nitrogênio (NO e NO_2), o dióxido de enxofre (SO_2) e outras espécies químicas resultantes de reações fotoquímicas (Lora(a), 1996).

A magnitude dos danos causados pela chuva ácida é significativa. Markhan (1994) considera que a chuva ácida, depois da poluição urbana, é o problema de poluição do ar que mais cresce no Sudeste Asiático. Na América do Sul, chuvas com pH de 4,7 têm sido registradas tanto em áreas urbanas e industrializadas quanto em regiões consideradas remotas. Assim, estudos relacionados com a química da precipitação na floresta amazônica têm mostrado que os valores de pH da chuva na região estão próximos daqueles observados em áreas das cidades do Rio de Janeiro e São Paulo (Lora (a), 1996). A queda contínua destas chuvas acidificam lagos e rios, matando peixes e outros seres aquáticos; nas florestas, as chuvas ácidas modificam as características do solo, podendo causar danos e até levar a morte à vegetação afetada; nas cidades, danificam construções históricas, como têm ocorrido na Europa, América do Norte e China; na saúde humana, estes gases provocam doenças respiratórias graves.

Atividades vulcânicas também são responsáveis pela produção da chuva ácida e se constituem em fontes naturais de emissão de gases sulfurosos. No entanto, por serem processos que fazem parte da natureza, ela própria se encarrega de eliminar suas conseqüências nocivas. O que ocorre nos dias atuais é um aumento desse fenômeno devido à causa não naturais, ou seja, devido ao grande desenvolvimento industrial mundial e em particular as emissões significativas de SO_2. No Japão, embora o problema não seja tão sério, muitos estudos foram iniciados no sentido de prevenir e modificar os processos de produção de energia por meio da queima de combustíveis fósseis. A emissão máxima de SO_2 no Japão é a menor do mundo: 0,04 ppm em 24 horas. Em seguida vem a América com 0,14 ppm em 24 horas e a Suécia, com 0,25 ppm em 24 horas.

Pelos padrões da EPA (Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A.), a máxima concentração de SO_2 na atmosfera, em média, é de 0,14 ppm em 24 horas conforme Benitez (1993). Segundo Resolução nº 3 de 26/09/90, emitido pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), níveis de SO_2 acima de 0,30 ppm em 24 horas merecem atenção quanto à sua concentração na atmosfera. Para níveis acima de 0,61 ppm em 24 horas pode-se considerar estado de alerta e níveis de 0,80 ppm são considerados casos agudos ao qual devem-se tomar medidas de emergência. Sabe-se ainda que a ausência de altas concentrações do dióxido de enxofre na atmosfera, por algum período, não significa que pouco ou nenhum tenha sido emitido, pois o mesmo pode ter sido convertido para sulfatos e ácido sulfúrico (Derísio, 1992).

A Organização Mundial da Saúde (WHO) e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) têm auspiciado um sistema global de monitoramento ambiental (GEMS) para monitorar a qualidade da água e do ar. A tabela 2.1 apresenta um resumo de valores padrão para os poluentes mais comuns segundo a WHO (1999), enquanto que a tabela 2.2 mostra a estimativa de emissão de alguns poluentes em 1996 para alguns países europeus (EPA,2001).

Embora muitas pesquisas estejam sendo realizadas no sentido de buscar fontes alternativas e limpas de energia, tais como: energia solar, energia eólica, energia proveniente da biomassa, entre outros, tem-se realizado, em paralelo, estudos destinados a "técnicas limpas" de obtenção de energia, como os processos de remoção de gases sulfurosos gerados durante a combustão.

Tabela 2.1. Valores padrão para os poluentes mais comuns segundo WHO (1999).

Poluente	Concentração Anual no Ar Ambiente ($\mu g/m^3$)	Valor padrão ($\mu g/m^3$)	Concentração na Qual os efeitos sobre a saúde começam a ser observados ($\mu g/m^3$)	Tempo Médio de Exposição
CO	500-7000	100 000 60 000 30 000 10 000	Não aplicável	15 min 30 min 1 hora 8 horas
Chumbo	0.01-2.0	0.5	Não aplicável	1 ano
NO_2	10-150	200 40	365-565	1 hora 1 ano
O_3	10-100	120	Não aplicável	8 horas
SO_2	5-400	500 125 50	1000 250 100	10 min 24 horas 1 ano

Tabela 2.2. Estimativa de emissão de alguns poluentes em 1996 para alguns países europeus {milhares de toneladas; exceto para CO_2 [milhões de toneladas]} (EPA, 2001).

País	SO_2	NO_x	COV	CH_4	CO	CO_2
Áustria	57	180	288	493	1125	NA
Bélgica	265	368	357	NA	1369	NA
Bulgária	1565	285	162	546	676	NA
Croácia	64	74	87	148	413	20
Rep. Tcheca	1043	476	313	632	977	142
Dinamarca	205	317	150	468	80	109
Finlândia	116	294	191	281	474	73
França	1136	1809	2833	3142	9755	366
Alemanha	1701	2080	2069	3939	7404	1013
Grécia	599	412	451	504	1470	101
Hungria	742	216	165	NA	801	74
Irlanda	162	133	114	811	338	40
Holanda	149	552	399	1359	995	209
Noruega	37	246	407	535	794	45
Polônia	2610	1272	844	2016	5332	NA
Federação Russa	2960	2719	2840	3457	10265	1653
Suécia	91	333	492	327	1193	69
Suíça	33	143	224	259	535	NA
Reino Unido	2223	2237	2255	4094	5511	654
Iugoslávia	478	63	NA	NA	NA	NA

NA = não disponível.

COV = Compostos Orgânicos Voláteis

O crescente consumo energético mundial, conseqüência direta do desenvolvimento e da modernização dos setores em geral, levou a um aumento no uso de combustíveis fósseis em processos geradores de energia. Entre os combustíveis fósseis mais comuns em processos de combustão estão o carvão e o xisto.

O carvão contém, de forma geral, cerca de 1 a 10% de enxofre total em sua constituição. Este por sua vez, apresenta-se como enxofre orgânico, na forma de tióis, e como enxofre inorgânico, na forma de Pirita (FeS_2) e Sulfato. No Brasil, o carvão representa cerca de 92% das fontes não-renováveis de energia e possui em sua composição cerca de 1,5 a 4,0% de enxofre. A concentração exata do SO_2 liberado no gás de combustão depende do teor de enxofre presente no combustível e das condições do processo de combustão (Hayashi,1996).

A preocupação crescente com a emissão desses gases tem mobilizado órgãos públicos e agências governamentais para a busca de soluções técnicas e legais que visem a redução de sua concentração na atmosfera. A preocupação principal está na quantidade de óxidos de enxofre que são emitidos. Em 1970, estimativas realizadas nos Estados Unidos revelaram uma emissão anual de cerca de 35.000.000 toneladas de SO_x. Embora outros países não tenham fornecido valores similares, sabe-se que em regiões industrializadas as emissões destes gases são pesadas, e aumentam a uma taxa crescente. Silcox et.al. (1984) estimou uma emissão anual de cerca de 65 milhões de toneladas, na década de 80, lançadas através de fontes industriais mundiais. A Tabela 2.3 mostra a distribuição e a estimativa da carga de SO_2 emitida à atmosfera nos Estados Unidos apresentada por Slack (1971). Essa tabela revela ainda que a maior fonte de emissão de SO_2 são as usinas termoelétricas.

Segundo a EPA (2001), com a ajuda de ações reguladoras, as emissões de SO_2 nos EUA provenientes das usinas termoelétricas foram reduzidas em 38% de 1990 a 1998. Contudo, elas ainda contribuem com 67% do total de emissão em 1998.

Tabela 2.3. Estimativa da emissão de SO_2 nos Estados Unidos, segundo a National Air Pollution Control Administration, 1970 (Slack, 1971).

	Emissão anual de SO_2 (milhões de tons)			
	1970	1980	1990	2000
Termoelétricas (carvão e óleo)	20,0	41,1	62,0	94,5
Outras combustões de carvão	4,8	4,0	3,1	1,6
Combustão de produtos de petróleo	3,4	3,9	4,3,	5,1
Fusão de minerais metálicos	4,0	5,3	7,1	9,6
Refinarias de petróleo	2,4	4,0	6,5	10,5
Outros	2,0	2,6	3,4	4,5
Total	36,6	60,9	86,4	125,8

No Brasil, dados referentes a emissão do dióxido de enxofre são relatados pela CETESB (2000), Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, órgão governamental do Estado de São Paulo. Nesse estado, o problema de poluição do ar por SO_2 foi originado devido ao consumo de óleos combustíveis com altos teores de enxofre. Assim, as medidas de controle se concentraram nos processos de combustão, responsáveis por mais de 74% de todo o SO_2 emitido na região metropolitana de São Paulo. A estratégia fundamental para o controle do SO_2 era a busca de combustíveis mais limpos, feita através de contatos com a Petrobrás e pela exigência de medidas de controle junto às indústrias. O padrão de emissão foi estabelecido em 20kg de SO_2 por tonelada de óleo queimado para fontes novas e 40kg de SO_2 por tonelada de óleo queimado para fontes existentes. As 363 maiores fontes de emissão do poluente foram atuadas pela CETESB e no prazo de 5 anos adequaram-se aos padrões. No restante do país, dados mais relevantes sobre a estimativa de emissão de SO_2 e de outros poluentes atmosféricos ainda não foram divulgados.

Visando minimizar os prejuízos causados pela emissão dos óxidos de enxofre, estudos vêm sendo desenvolvidos e apresentados desde 1850. Somente a partir de 1970 é que as primeiras instalações de dessulfurização foram implantadas, principalmente nos Estados Unidos e Japão. Em 1920, nos Estados Unidos, foi estabelecido o primeiro limite de descarga para o SO_2 em termos de nível de concentração na atmosfera de acordo com Silva (1994).

Quanto se tem conseguido avançar no combate à poluição do ar? Realmente, à exceção da drástica redução da concentração atmosférica de chumbo, devido à proibição de

sua utilização como aditivo da gasolina em muitos países, em relação aos outros poluentes muito há por fazer. Assim, nos EUA, em comparação com o nível correspondente ao ano de 1977, a concentração de ozônio, óxidos de nitrogênio e particulados foi reduzida somente 20%. A concentração de óxidos de enxofre e monóxido de carbono em 35% (Nebel e Wright, 1998). Esta problemática fez com que em junho de 1994, cerca de 30 nações assinassem um acordo sob a supervisão da Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa. Tal acordo prevê a redução das emissões de SO_2 de 60% - 80% de seus níveis de 1980, num intervalo de 1994 - 2010.

Atualmente, as concentrações de dióxido de enxofre e material particulado suspenso estão diminuindo nos países desenvolvidos, enquanto que as de NO_x e ozônio permanecem constantes ou mesmo aumentando. Nos países em desenvolvimento, entretanto, o aumento do tráfego e de suas emissões juntamente com as emissões industriais têm elevado as concentrações de SO_2, NO_x, O_3 e de material particulado suspenso.

Considerando a natureza do problema, a preservação ambiental exige que os processos de combustão sejam eficientes quanto ao aproveitamento dos combustíveis e que as emissões de poluentes sejam minimizadas, destacando-se significativamente a necessidade de remoção de gases sulfurosos, que vem sendo viabilizada através de estudos de processos de dessulfurização.

2.2. Processos de Dessulfurização

A necessidade de remoção de enxofre tem em vista dois aspectos principais:

- Ambiental: controlar as emissões de óxidos, para controle e preservação do meio ambiente.
- Econômico: recuperar o enxofre, uma vez que se constitui em uma matéria-prima básica em muitos processos industriais.

Existem três formas significativas de reduzir a emissão de poluentes à atmosfera, como em processos de combustão, visando diminuir a formação das espécies poluentes ou mesmo de promover sua destruição durante o processo gerador de energia:

- Limpeza do próprio combustível antes da queima;
- Limpeza dos produtos da combustão,

- Modificação do processo de combustão

Os processos de dessulfurização, como mencionado anteriormente, datam de 1850, quando o interesse principal era a recuperação do enxofre pela possibilidade de seu aproveitamento como matéria - prima na produção de ácido sulfúrico. Inicialmente foram propostos processos, tais como: a lavagem em água, o uso de íons metálicos como catalisador, a oxidação catalítica e adsorção seca, a lavagem com suspensões de cálcio, os processos duplo-alcalinos, a lavagem com solução de amônia. Através de trabalhos de revisão dos processos de remoção de SO_2 realizados por Davis (1972) e Kyte (1981), os processos foram classificados em processos úmidos e secos, de acordo com o valor comercial dos produtos. Pode-se ainda considerar a recuperação ou não dos adsorventes ou absorventes, reclassificando assim os processo em regenerativos e não regenerativos. Os processos regenerativos envolvem o fenômeno da absorção em soluções ou sais. Os métodos não regenerativos são mais econômicos e incluem a adsorção do gás em compostos alcalinos, com descarte de produto sólido, sem valor comercial (da Silva, 1994).

Kohl e Reisennfeld (1985) realizaram uma revisão abrangente dos processos mais utilizados, classificando-os de acordo com o passo inicial da remoção do SO_2, como apresentada na figura 2.1.

Os processos de remoção de dióxido de enxofre podem ainda ser classificados, de um modo mais resumido, em quatro categorias distintas, segundo Kwong e Meissner (1995):

- absorção por soluções regeneráveis ou não
- adsorção em leito sólido
- conversão direta a enxofre
- conversão direta a ácido sulfúrico

Atualmente, dentre os processos de maior interesse estão aqueles que ocorrem pela reação entre um adsorvente e o gás SO_2, destacando-se o processo de adsorção em leito fluidizado, cuja eficiência de remoção é uma função das características físicas e químicas do adsorvente e do mecanismo de adsorção sob os aspectos termodinâmicos e cinéticos da reação, visando sempre a melhor eficiência de remoção do gás SO_2.

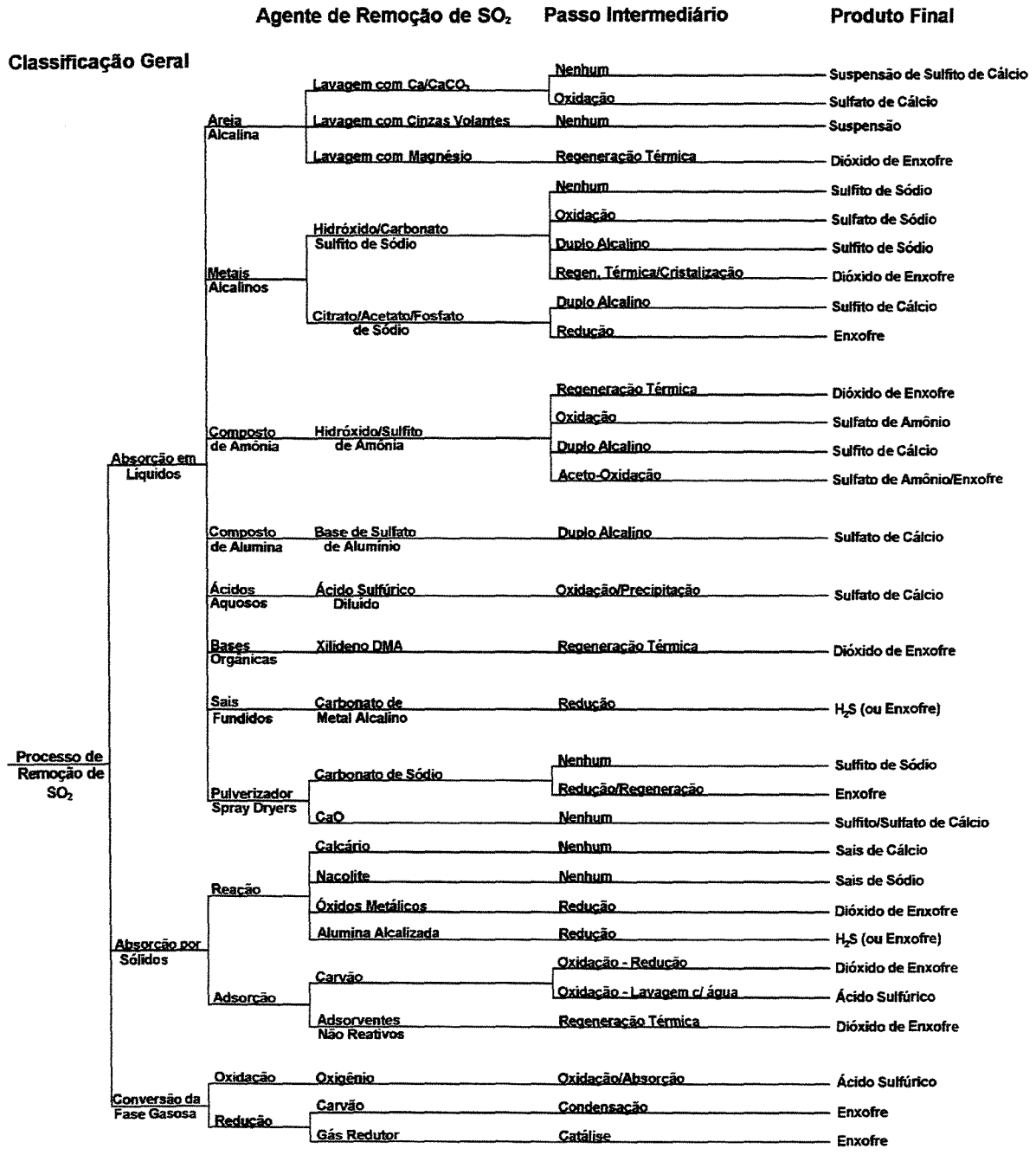


Figura 2.1: Classificação de processos de remoção de SO_2 (Kohl e Reisennfeld, 1985).

As variáveis de maior influência sobre o processo de dessulfurização por adsorção em leito sólido são:

- tipo de adsorvente
- granulometria das partículas do adsorvente
- quantidade (dosificação do adsorvente)
- altura do leito e velocidade de fluidização
- temperatura e pressão (Lora (c), 1996).

2.3. Sistemas de Contato Fluido-Sólido

Um grande número de processos industriais envolve contato e interação entre sólidos e fluidos (sejam gases ou líquidos). Alguns exemplos são a combustão, a gaseificação de combustíveis sólidos, a secagem de partículas, entre outros. De uma forma geral, pode-se dizer que os princípios usados para colocar fluidos e sólidos em contato, seja qual for o processo, são similares.

Conceitualmente, o modo mais fácil de desempenhar tais processos é fazer com que o fluido escoe através de um leito de partículas sólidas, percolando através dos interstícios entre as partículas. Além desta forma, existem outras maneiras de se promover o contato de um fluido com a superfície de partículas sólidas, sendo que suas vantagens e desvantagens são características de cada uma delas. A definição sobre a mais adequada para uma dada necessidade nem sempre é simples e depende das restrições, incluindo as econômicas e as vantajosas, com as quais o processo deve ser executado. O quadro 2.2 apresenta, resumidamente, as vantagens e desvantagens dos métodos mais usuais conforme o estudo de Howard (1989).

Quadro 2.2. Comparação dos métodos alternativos de contato gás-sólido (Howard, 1989).

Método	Vantagens	Desvantagens
Leitos Fixos	• alta conversão contanto que o controle da distribuição de gás e temperatura seja boa (não fácil); • longo tempo de residência do gás; • vazões altas através de leitos confinados à custa de uma maior queda de pressão.	• baixa velocidade do gás - grande tamanho do reator; • somente partículas grandes; • gradientes de temperatura excessivos e grandes áreas de transferência de calor necessárias para reações exotérmicas; • perigo de sinterização e obstrução do reator; • disponível somente para processos em batelada; • não uniformidade do produto.
Leitos Fluidizados	• bom contato gás-sólido; • boa mistura de partículas; • temperatura uniforme e controle do processo resultando em qualidade uniforme dos produtos; • elevados coeficientes de transferência de calor do leito para superfície; • pode usar uma maior faixa de tamanho de partículas; • facilidade de transporte dos sólidos para dentro e para fora do reator.	• queda de pressão e aumento da força de extração necessário; • erosão do recipiente e tubos e produção de finos pelo atrito; • elutriação de finos pode limitar o desempenho; • refluxo de gás pode ser excessivo; • segregação das partículas.
Leito em Contra-Corrente com Sedimentação Livre	• simplicidade de construção; • força de extração baixa; • pode operar com gases sujos.	• dependente de meios seguros de dispersão de partículas através da seção do duto; • tempo de residência da partícula não uniforme através da seção do duto; • distribuição da velocidade do gás não uniforme; • faixa de tamanho de partículas pequena; • recipiente grande por unidade de vazão mássica de sólidos ou por unidade de taxa de calor.

Continuação do Quadro 2.2.

Método	Vantagens	Desvantagens
Leitos de Jorro	• boa agitação das partículas que são muito grosseiras ou não uniformes para boa fluidização; • colisões entre as partículas inibe a aglomeração destas; • movimento cíclico regular dos sólidos; • o jorro pode ser usado para prevenir a defluidização local; • secadores de leito de jorro – barato - mecanicamente simples.	• queda de pressão alta, particularmente no início; • atrito das partículas se os tempos de residência da partícula forem longos ou se as partículas forem frágeis; • limitado a partículas relativamente grandes; • possibilidade de erosão.
Transportador em Fase Densa com Fluxo Transversal	• pequena área transversal do duto para o transporte de sólidos; • distribuição de temperatura uniforme; • elutriação relativamente baixa; • alta conversão; • grande capacidade térmica para o transporte de calor.	• segregação de partículas; • velocidade máxima do gás limitada à velocidade de mínima fluidização; • baixos coeficientes de transferência de calor; • faixa de tamanho de partículas pequena.

Dos métodos apresentados no quadro 2.2, o de leito fluidizado é o mais flexível e o mais amplamente utilizado. Segundo Gomezplata e Kugelman (1976) algumas das características mais desejáveis que um leito fluididizado deve apresentar são:

1. Um movimento de sólido vigoroso, boa mistura e temperatura homogênea do sólido; as propriedades tendem a se tornar uniformes no leito.

2. A taxa de transferência de calor entre o leito fluidizado e as superfícies de aquecimento é aumentada substancialmente acima do que seria somente para um gás e superfícies de transferência.

3. A grande área de superfície das partículas sólidas torna o leito fluidizado desejável para transferência de massa e reações químicas envolvendo interfaces gás-sólido.

4. A habilidade de gerar correntes, com boa dinâmica de fluxo, é a maior vantagem. Neste aspecto o leito fluidizado assemelha-se a um leito de fluido.

Um leito fluidizado é um leito de partículas sólidas com uma corrente de gás passando no sentido ascendente através das partículas a uma taxa alta o suficiente para colocá-las em movimento.

Os sistemas de leito fluidizado têm apresentado grande desenvolvimento científico, tecnológico e comercial nos últimos anos devido ao potencial que representam para suprir as necessidades energéticas. A rapidez do avanço tem gerado uma necessidade crescente de informações para sua utilização adequada e de forma eficiente, considerando os recursos, as características e a capacitação de cada país.

Alguns dos avanços feitos nos últimos anos foi relativo a caracterização dos diferentes regimes de fluxo e a predição das transições entre eles. Geralmente, faz-se uso da aplicação da analogia com o escoamento gás-líquido em duas fases na busca de um entendimento dos regimes hidrodinâmicos nos sistemas gás-sólido de acordo com Grace (1986). Os regimes hidrodinâmicos de importância são mostrados de forma esquemática e simplificadamente na figura 2.2 de acordo com o estudo de Lim et al. (1995).

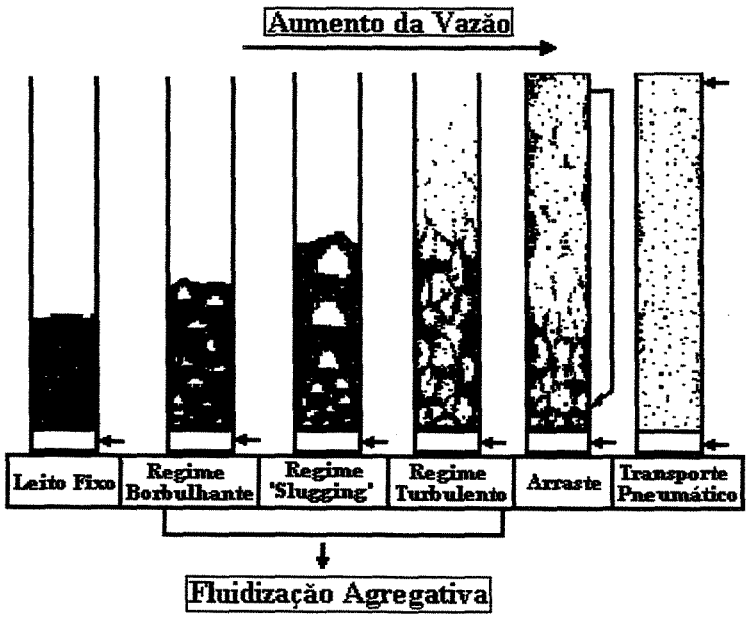


Figura 2.2. Diagrama esquemático mostrando os regimes hidrodinâmicos da fluidização (Lim et al., 1995).

Yerushalmi et al. (1975) apresentaram um diagrama ilustrativo dos diversos regimes existentes na fluidização, levando-se em consideração a velocidade superficial do gás e a fração volumétrica dos sólidos, conforme se pode observar pela figura 2.3, a qual mostra que aumentos na velocidade superficial do gás no sistema em condição de leito fixo, leva a redução na fração de sólidos no leito. Quando esta velocidade ultrapassa a velocidade terminal das partículas os sólidos caem acentuadamente; neste ponto o leito se encontra em fluidização turbulenta. Portanto, o parâmetro usual para indicar se um leito está fluidizado ou não é a velocidade na qual o fluido passa em direção ascendente através de um leito de partículas livres.

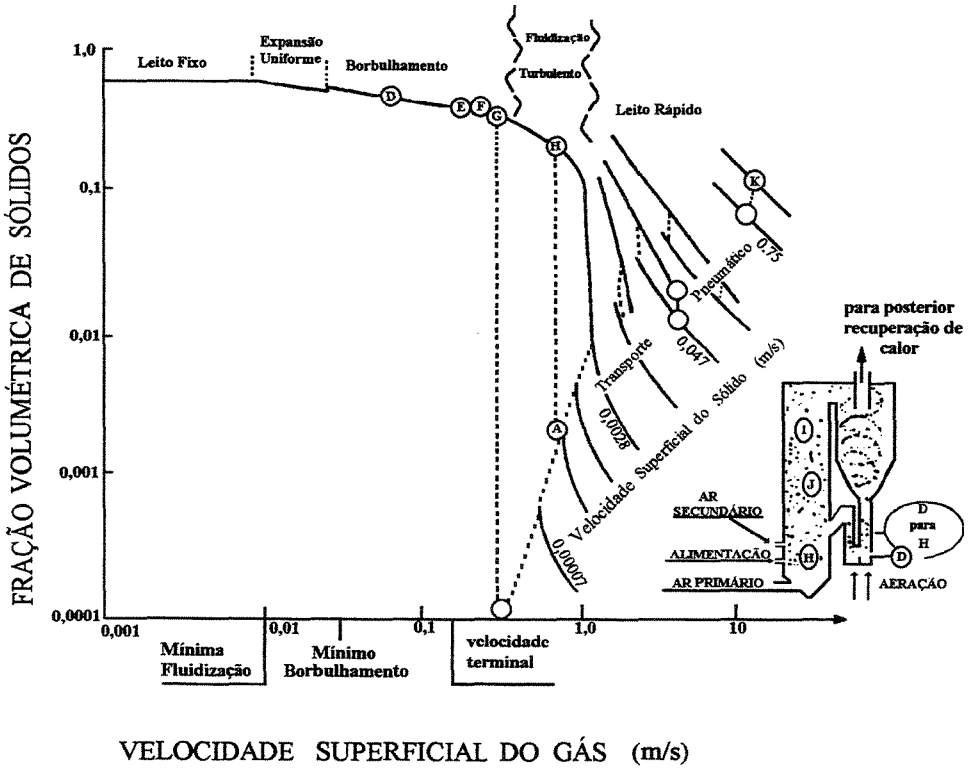


Figura 2.3. Diagrama dos regimes de fluidização (Yerushalmi et al., 1975).

Aumentando-se ainda esta velocidade, o leito atinge a condição de fluidização rápida que se caracteriza pelo arraste da maioria dos sólidos do leito; nesta situação a fração

de sólidos cai bruscamente. Para velocidades superficiais de gás elevadas ocorre o transporte pneumático, no qual os sólidos são arrastados em fase diluída.

Os regimes de fluidização em ordem decrescente de concentração de sólidos são:

- Regime de leito expandido ou particulado situado entre a velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) e a velocidade de mínimo borbulhamento (u_{mb});
- Regime borbulhante ou leito fluidizado borbulhante, ou convencional;
- Regime de fluidização rápida ou transporte em fase densa, e
- Regime diluído ou transporte em fase diluída.

Geldart (1986), apresentou um estudo da classificação de partículas adequadas a fluidização e para outros sistemas fluidodinâmicos onde verificou que os pós que possuem maior distribuição de tamanho de partículas fluidizam mais satisfatoriamente do que aqueles em que a faixa de tamanhos é bem estreita. O termo "mais satisfatoriamente" é função de operações com menores flutuações de pressão, menos vibração no leito e menor tendência em se atingir o regime "slugging". O resultado deste estudo pode ser observado na figura 2.4, onde ρ_p é a massa específica da partícula (g/cm^3), ρ_f é a massa específica do fluido (g/cm^3) e $\overline{d}_p$ é o diâmetro da partícula.

Contudo, não se pode discutir o efeito de distribuição de tamanho de partículas isoladamente, visto que a qualidade da fluidização é afetada por outras propriedades intrínsecas das partículas, tais como a densidade e a coesividade intrapartículas, conforme Wang e Li (1995).

De acordo com a maioria dos trabalhos publicados, partículas grossas levam ao "slugging" e maior flutuação de pressão do que partículas menores, e isto é atribuído a produção de bolhas grandes.

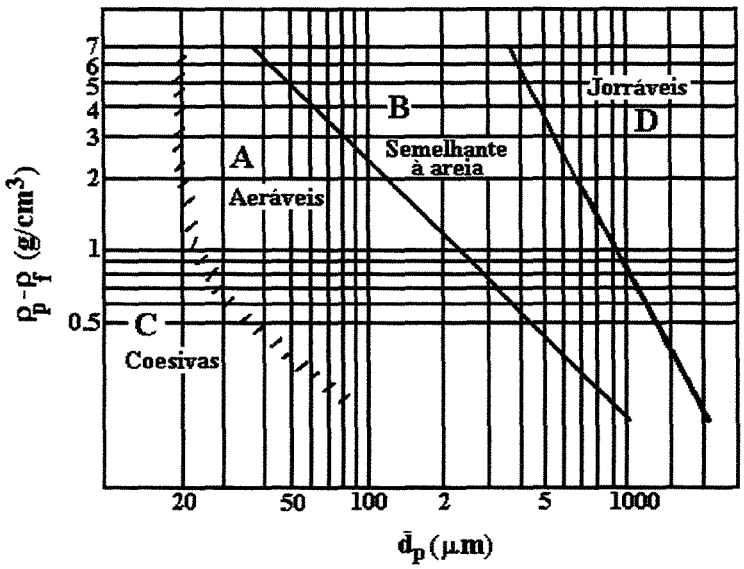


Figura 2.4. Classificação de pós segundo Geldart (1986).

Para se estudar o comportamento dinâmico do leito é importante a utilização de modelos a frio, como os desenvolvidos por Glicksman (1984, 1988), Horio et al. (1989), Glicksman et al. (1991) e Grewal et al. (1991) onde foram observados que os parâmetros adimensionais que governam a dinâmica de leitos fluidizados são: nº de Archimedes, nº de Froude, a razão da densidade fluido/partícula, a razão da altura do leito/diâmetro da partícula, a razão do diâmetro do leito/diâmetro da partícula, a esfericidade da partícula, a razão do fluxo mássico de sólidos pelo produto da densidade da partícula com a velocidade superficial do gás, bem como a distribuição de tamanho das partículas e a geometria do leito. Uma boa aproximação do comportamento dinâmico do modelo a frio em relação ao quente é assegurada quando todas as quantidades adimensionais do primeiro modelo são iguais ao valores respectivos do modelo a quente (Silva, 1994).

Muito se tem escrito sobre o fenômeno de bolhas em leitos fluidizados nas últimas três décadas. Um bom entendimento da hidrodinâmica de bolhas é necessário para se entender fenômenos associados às bolhas, tais como a mistura de sólidos e segregação, conversão da reação, transferência de calor e massa, erosão dos tubos na transferência de calor e o arraste de partículas nos leitos operados no regime borbulhante de acordo com o trabalho de Lim et al. (1995).

As características de tamanho, velocidade, formas e fluxo das bolhas são parâmetros significativos na hidrodinâmica do regime borbulhante. Estas propriedades têm sido extensivamente medidas por vários métodos. Os métodos e as determinações experimentais podem ser encontrados em diversos trabalhos, como os de Davidson et. al.(1985) e Geldart (1986).

O presente trabalho será realizado em leito fluidizado borbulhante, que corresponde ao regime de fluidização que apresenta grande diferença entre as massas específicas do sólido e do fluido. Uma vantagem deste regime é que proporciona um bom contato sólido-fluido, o que garante uma boa eficiência de remoção nos processos de adsorção de SO_2.

2.4. Adsorção

A adsorção é um processo de separação onde componentes de uma fase gasosa ou líquida são seletivamente transferidos para a superfície de um adsorvente sólido, sem passar por uma reação química. A adsorção é um fenômeno físico espontâneo, ocorrendo, pois, com diminuição da energia livre superficial (ΔG). Como a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula na fase fluida, a mudança de entropia na adsorção (ΔS) é necessariamente negativa. Pela equação (2.1) impõem-se que a variação de entalpia molar (ΔH) seja negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico (Cavalcante Jr., 1998).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.1}$$

No fenômeno da adsorção, nas condições de pressão e temperatura do sistema no qual ocorre, um dos componentes materiais deve ser necessariamente uma fase sólida (o adsorvente) e a outra uma fase fluida (o adsortivo). Não se verifica qualquer miscibilidade entre as fases. Verifica-se, no entanto, que a interface de separação entre elas torna-se a sede de uma fonte de atração entre o adsorvente e alguma(s) da(s) espécie(s) química(s) presente na fase fluida (o adsorbato) (Gubulin, 1990).

O desenvolvimento do processo de adsorção compreende o uso de um leito ou coluna de partículas granulares porosas ou permeáveis para a remoção seletiva de um componente valioso ou de um sem valor, de uma alimentação gasosa ou líquida. O leito pode ser fixo ou fluidizado. A composição da alimentação e a vazão podem ser constantes ou variáveis (McKetta, 1993).

A adsorção pode ser classificada ainda em adsorção física ou fisissorção, e adsorção química ou quimissorção.

A adsorção física, que constitui o princípio de vários processos de separação e purificação, é um fenômeno reversível não-específico e normalmente ocorre deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas (na ordem de 5-10 Kcal/mol) se comparadas àquelas liberadas na adsorção química. Os processos de separação de componentes de misturas por adsorção normalmente baseiam-se na adsorção física, dada a sua reversibilidade, que facilita a recuperação dos componentes adsorvidos.

Na adsorção química ocorre transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida e uma ligação química é efetivamente formada, sendo a fase adsorvida distribuída em forma de uma monocamada sobre a superfície do sólido. É um fenômeno de alta especificidade, ocorrendo com a liberação de energia comparável àquela envolvida numa reação química (50-100 kcal/mol). Os princípios dos mecanismos estudados em catálise heterogênea baseiam-se na teoria da adsorção química. (Gubulin, 1990; Azevedo, 1993; Cavalcante Jr, 1998).

Um resumo das diferentes características da adsorção física e da adsorção química está mostrado no quadro 2.3 (Ruthven, 1991). Convém observar a possibilidade de que a mesma substância sofra inicialmente, em condições de baixas temperaturas, somente adsorção física sobre um dado adsorvente e, com elevação da temperatura, após vencer a energia de ativação requerida, passe a um processo de adsorção química.

Quadro 2.3. Parâmetros da Adsorção Física e Adsorção Química (Ruthven, 1991).

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção	Baixo, < 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação ($-\Delta H$)	Alto, > 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação ($\Delta H_{ads}=\Delta H_{reação}$)
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada, sem dissociação das espécies adsorvidas	Monocamada, pode ocorrer dissociação
Faixa de temperatura	Somente significante a temperaturas relativamente baixas	Possível sobre uma ampla faixa de temperatura
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora a polarização do adsorbato possa ocorrer	Transferência de elétron conduz a formação de ligação entre adsorbato e a superfície
Reversibilidade	Rápida, reversível, não ativada	Ativada, pode ser vagarosa e irreversível

As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do sorbato, (ou adsorbato), e podem ser classificadas em três tipos (Tantet, 1993):

1. Forças de dispersão-repulsão (Van der Waals): estas forças dependem diretamente da capacidade de polarização da molécula. Elas são independentes da temperatura, assim como da distribuição de carga elétrica específica nas moléculas do adsorbato;

2. Forças eletrostáticas (polarização, dipolo e quadripolo): estas são dependentes da temperatura. Elas se tornam significativas somente quando as moléculas do adsorbato possuem momentos dipolo e quadripolo permanentes,

3. Forças de interação sorbato-sorbato: estas são notáveis somente em multicamadas.

A adsorção pode executar muitas separações impossíveis ou impraticáveis pela maioria das técnicas familiares, tais como a destilação, absorção e sistemas com base em membranas. Sua importância tem se intensificado em processos e aplicações ambientais, entre outros. Um número significativo de novas aplicações têm se tornado possíveis pelos avanços na própria tecnologia de adsorção (Knaebel, 1995).

A utilização da adsorção com aplicação prática de suas propriedades para separação em grande escala e purificação de materiais de processos industriais é relativamente recente, e vem mostrando vantagens como um processo alternativo tanto do ponto de vista de custos como de seletividade para diversos processos, no caso, tratamento e purificação de efluentes gasosos. A evolução desta técnica em nossos dias tem sido significativa, sobretudo em função da utilização de material sintético na preparação do adsorvente. Com efeito, a "zeólita" vem desempenhando um importante papel para o futuro dos processos de adsorção e também nos processos envolvendo reações químicas complexas (Gubulin, 1990).

A pesquisa do adsorvente, em geral, é o primeiro passo no desenvolvimento do processo de adsorção. A seleção de um adsorvente para um dado processo é um problema ainda complexo, e sua escolha está associada a sua seletividade, a sua capacidade e ao seu tempo de vida, que dependem, em princípio, da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção. A seletividade cinética é medida pela razão das difusividades intracristalinas ou dos microporos para componentes a serem considerados, de acordo com as propriedades físicas destes (Knaebel, 1995).

Os adsorventes comerciais são, em geral, materiais microporosos que permitem a adsorção de gás, sendo constituídos por pequenos cristais com microporos no interior de uma partícula formando um sistema macroporoso. Como exemplos de adsorventes comerciais têm-se carvões minerais e vegetais, calcários, bauxitas calcinadas, óxidos de ferro, além dos adsorventes universalmente conhecidos como carvão ativado, zeólitas (sintéticas e naturais), sílica-gel e alumina ativada (Rodrigues e Kerkhof, 1997).

O desenvolvimento mais recente das zeólitas sintéticas, ou silicatos de alumínio cristalinos, com tamanho de poros bem definido pela própria estrutura cristalina e forma catiônica, tornou possível o seu uso crescente em separações cada vez mais específicas. O

quadro 2.4 apresenta um resumo de algumas das aplicações mais importantes das zeólitas comerciais (Gubulin, 1990).

A descrição da adsorção em um sólido poroso necessita não somente de uma compreensão do comportamento de equilíbrio, mas também do fenômeno de transferência de calor e massa, podendo-se assumir em princípio, que o equilíbrio instantâneo à superfície da partícula está associado à cinética de adsorção que é controlada pela difusão intrapartícula e/ou resistência de transferência de calor.

Quadro 2.4. Aplicação de zeólitas como adsorventes (Gubulin, 1990).

Tipo	Forma Catiônica	Diâmetro Efetivo do Canal (Å)	Aplicações
4^A	Na	3,8	Remoção de CO_2 do gás natural
5^A	Ca	4,4	Separação n-parafina/separação do ar
3^A	K	2,9	Secagem de gases
13X	Na	8,4	Purificação de H_2 ("Psa")
X	Ca Sr, Ba, K	8,0 8,0	Remoção de mercaptanos Separação de xilenos
Y	Na K	8,0 8,0	Separação de xilenos Separação de xilenos
Mordenita	Ag/H	7,0	Remoção de I e Kr de gases nucleares
Silicalita	-	6,0	Remoção de orgânicos da água
ZSM-5	Na	6,0	Separação de xilenos

Os adsorventes comerciais oferecem, na sua maioria, duas resistências difusionais distintas à transferência de massa, a resistência no microporo dos cristais do adsorvente e a resistência difusional no macroporo. A importância relativa destas resistências depende da razão das constantes do tempo difusional que variam fortemente com as condições do sistema. A constante de tempo, por sua vez, depende das características físicas e químicas dos adsorventes para confirmar a resistência controladora da reação (Dogu, 1981).

Pode-se depreender que a obtenção de dados precisos e confiáveis de equilíbrio e cinética para um sistema gás-sólido específico é determinante para o projeto apropriado do processo de adsorção. Com isso, são apresentados, de forma sucinta, alguns fundamentos do equilíbrio e da cinética da adsorção na partícula de adsorvente, bem como os principais conceitos envolvidos.

2.4.1. Equilíbrio de Adsorção

Como em qualquer equilíbrio de fases, a distribuição do sorbato entre a fase adsorvida e a fase fluida (depois de atingido o equilíbrio) é governada pelos princípios da termodinâmica. Dado um sorbato em fase fluida (gás ou líquido) e um sólido poroso (por exemplo, uma zeólita), existe uma relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido, a uma dada temperatura e pressão, na forma apresentada pela equação 2.2.

$$\frac{Massa\ adsorvida}{Massa\ de\ adsorvente} = f(P,T) \tag{2.2}$$

onde P é pressão e T é temperatura.

O equilíbrio de adsorção depende de vários fatores tais como (Azevedo, 1993):

- Natureza do sólido (sítios ativos, distribuição de poros, entre outros),
- Natureza do adsorbato (dipolos induzidos e permanentes, forma e tamanho molecular, entre outros).

Os parâmetros de equilíbrio permitem a estimativa da quantidade de fluido que será adsorvida dentro do ou no sólido quando este é submetido a um fluido adsorvível. Este tipo de informação é comumente representado na forma de uma isoterma, a qual relaciona a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de sólido à pressão do fluido, para uma dada temperatura e par de adsorbato-adsorvente. Portanto, isotermas definem a capacidade do adsorvente para um dado adsorbato e, consequentemente, determinam o inventário de sólidos requerido e o tamanho da coluna (Hufton e Danner, 1991).

Embora algumas tentativas tenham sido feitas para estimar teoricamente os dados de equilíbrio de adsorção, utilizando técnicas de Monte Carlo e dinâmica molecular (June et al., 1990), a determinação experimental das isotermas é, ainda, um primeiro e fundamental passo em qualquer estudo de um novo sistema sorbato/adsorvente.

A baixas concentrações, toda isoterma de adsorção deve aproximar uma forma linear (lei de Henry) com uma inclinação limite constante, dada pela relação da equação 2.3:

$$q = K.c \tag{2.3}$$

A figura 2.5 ilustra uma representação gráfica de uma isoterma, correspondente a equação 2.3, a uma determinada temperatura T (Suzuki, 1990).

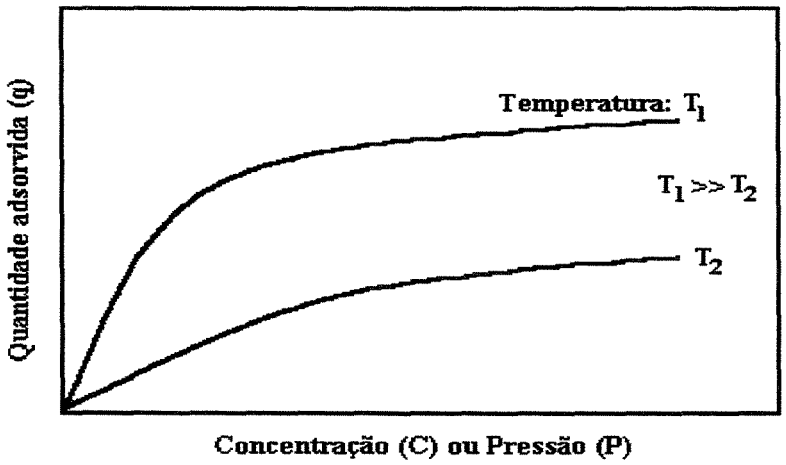


Figura 2.5. Isoterma de adsorção (Suzuki, 1990).

A constante de Henry (K ou K'), como qualquer constante de equilíbrio termodinâmico, deve obdecer à relação de vant'Hoff, representada pela equação 2.4, onde as constantes de equilíbrio termodinâmico encontram-se relacionadas com as diferenças na energia interna ou na entalpia entre os estados adsorvido e fluido da molécula do sorbato. Da equação 2.4 pode-se verificar que a dependência da constante de equilíbrio K com o inverso da temperatura poderá fornecer uma estimativa do calor de adsorção de um dado sistema.

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta U_0}{RT^2} \tag{2.4}$$

onde K é a constante da lei de Henry; ΔU_0 é a energia interna; T a temperatura e R a constante da lei dos gases.

A lei de Henry para adsorção, embora muito útil para estimativa de entalpias de adsorção a baixas concentrações, torna-se obviamente inadequada com o aumento das concentrações na fase adsorvida, uma vez que é possível prever um limite de saturação para a adsorção de qualquer componente em um dado adsorvente.

As isotermas possuem formatos diferentes de acordo com o mecanismo de adsorção, que depende exclusivamente da natureza do sólido e do fluido. Uma classificação qualitativa das isotermas de equilíbrio normalmente observadas experimentalmente foi apresentada por Brunauer, conforme pode ser visto na figura 2.6 (Webb e Orr, 1997):

- A isoterma do tipo 1 é característica de adsorventes que possuem poros extremamente pequenos, sendo a mais comum de todas;
- As do tipo 2 e 3 indicam tanto adsorventes não-porosos como adsorventes tendo poros relativamente grandes, ou seja, há grande variação no tamanho de poros;
- A isoterma do tipo 4 sugere a formação de duas camadas adsorvidas;
- A do tipo 5 resultam de condições onde as atrações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações sorbato-superfície,
- A isoterma do tipo 6, apresentada mais recentemente, indicativa de um sólido não-poroso com uma superfície quase que completamente uniforme, é bastante rara.

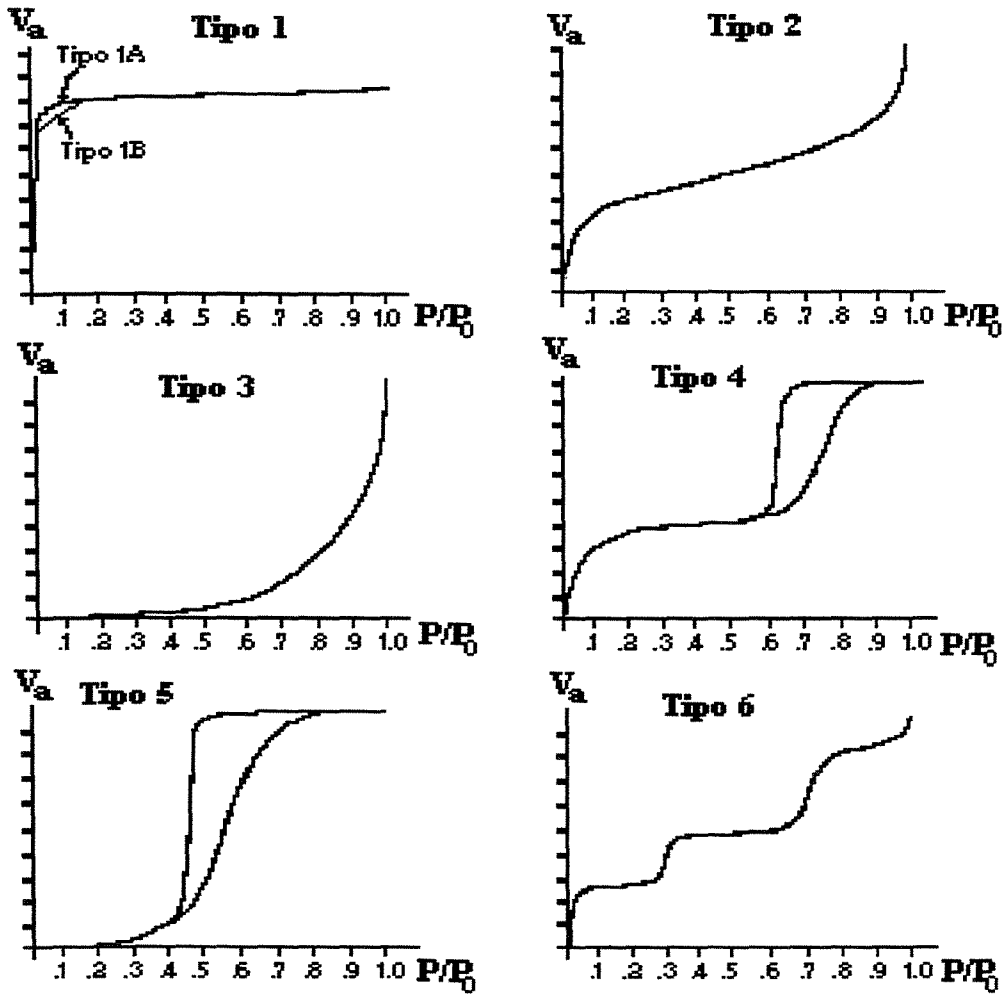


Figura 2.6. Apresentação dos seis tipos básicos de isotermas de adsorção segundo Brunauer (Webb e Orr, 1997).

Três dos principais modelos teóricos de isotermas de adsorção: Langmuir, BET e Freudlich são apresentados a seguir.

a) Modelo de Langmuir

Para cobrir toda a faixa de concentrações até a saturação da fase sólida, o modelo mais simples utilizado para representar a adsorção em monocamada é o modelo clássico de Langmuir, equação 2.5, que normalmente representa bem as isotermas do tipo 1. Este tipo

de isoterma é característica de sólidos microporosos que possuem uma superfície externa relativamente pequena, como é o caso de carvões ativados microporosos, peneiras moleculares zeolíticas e alguns óxidos porosos (Azevedo, 1993).

$$\theta = \frac{q}{q_S} = \frac{bp}{1+bp} \tag{2.5}$$

sendo

θ = parâmetro que indica a fração de cobertura na superfície do adsorvente

p = pressão parcial do adsorbato na fase fluida

b = constante de Langmuir

q = concentração na fase adsorvida

q_S = capacidade máxima de adsorção do sistema adsorbato/adsorvente

O modelo de Langmuir pressupõe a existência de um número bem definido e localizado de sítios de adsorção vizinhos. A isoterma de Langmuir, para baixas concentrações, reduz-se à lei de Henry, conforme se pode verificar na pela equação 2.6 (Cavalcante Jr., 1998).

$$\lim_{p \to 0}\left(\frac{q}{p}\right) = b.q_S = K' \tag{2.6}$$

sendo K′ a constante da equação da lei de Henry.

b) Modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller)

O modelo apresentado por Brunauer e colaboradores para adsorção em multicamadas, observado em adsorventes macroporosos, considera as seguintes suposições:

- Cada molécula da primeira camada oferece um sítio para as camadas subsequentes;

- As moléculas da segunda camada em diante, que se encontram em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado;

- A entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção, e
- A entalpia das camadas subsequentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização de adsorbato.

Este modelo é representado pela equação 2.7:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b(p/p_S)}{(1-p/p_S)(1-p/p_S+bp/p_S)} \tag{2.7}$$

onde q_m representa a cobertura da primeira camada e p_S é a pressão de saturação do adsorbato na temperatura do sistema (Cavalcante Jr, 1998).

A equação de BET raramente é usada para correlacionar dados de adsorção devido, principalmente, a complexidade envolvida em sua formulação matemática, apesar de representar bem o comportamento de adsorventes como a alumina e a sílica-gel (Yang, 1987). Sua importância reside no fato de ser usada para a determinação da área específica de materiais porosos, pelo acompanhamento da adsorção de nitrogênio líquido sob condições controladas, que é a base do método padronizado intitulado 'método BET' (Cavalcante Jr, 1998).

c) Modelo de Freundlich

Representa uma equação empírica para uma isoterma proposta por Boedecker e popularizada por Freundlich (Oscik, 1982), mostrada na equação 2.8:

$$q = Kc^n \tag{2.8}$$

Esta expressão não tem significado físico, mas pode ser muito útil para caracterizar um sistema em que a faixa de concentração é pequena e, particularmente, para soluções diluídas. Seus parâmetros, n e K, podem ser obtidos plotando-se lnq versus lnc (ou ln p para um sistema sólido-gás).

2.4.2. Cinética de Adsorção

O transporte de massa que ocorre na rede de poros de um adsorvente durante a adsorção é normalmente considerado um processo difusivo e os dados cinéticos podem frequentemente ser correlacionados em termos de um coeficiente efetivo de difusão, D_p, definido analogamente à primeira Lei de Fick da difusão, conforme mostrado na equação 2.9 (Azevedo, 1993).

$$J = -\varepsilon_p D_p(c) \frac{\partial c}{\partial x} \tag{2.9}$$

onde J é a densidade local do fluxo de adsorbato no interior das partículas adsorventes, c é a sua concentração local, D_p é o coeficiente efetivo de difusão no poro e ε_p é a porosidade do adsorvente.

A cinética da adsorção de um sorbato, em um sólido poroso, pode ser estudada considerando-se um conjunto de resistências à transferência de massa em série, quais sejam: a resistência no filme externo à partícula, a resistência à difusão intercristalina (macroporos) e a resistência à difusão intracristalina (microporos), conforme ilustrado na figura 2.7.

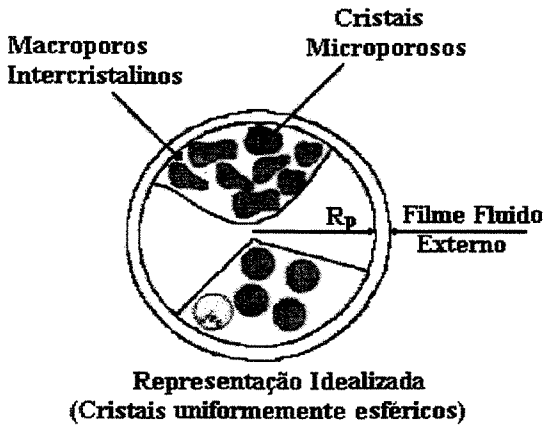


Figura 2.7. Representação das resistências à transferência de massa em uma partícula de adsorvente poroso (macroporos e microporos) (Rodrigues e Kerkhof, 1997).

Na região do macroporo, o adsorbato pode difundir-se por vários mecanismos, entre os quais a difusão molecular, a difusão de Knudsen, a difusão na superfície e o fluxo "Poiseuille". Normalmente, em sistemas em fase líquida, a difusão molecular domina o processo difusivo enquanto que para sistemas em fase gasosa a difusão de Knudsen e a difusão na superfície são geralmente mais importantes. Finalmente, para adsorventes microporosos, a resistência à difusão nos microporos é, na maioria dos casos, a mais importante e responsável pela seletividade de forma usualmente associada aos diversos tipos de zeólitas. Na região intracristalina, as diferentes interações moleculares entre os vários sorbatos e a estrutura do microporo podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies. Nesta região os efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos são dominantes e a difusão de Knudsen já não é mais tão relevante (Cavalcante Jr, 1998).

a) Difusão nos Macroporos

A difusão nos macroporos pode ocorrer, por diferentes mecanismos:

1. Difusão molecular
2. Difusão de Knudsen
3. Difusão na superfície
4. Fluxo Poiseuille

Estes mecanismos são bem compreendidos e a predição pode ser feita uma vez que a estrutura de poro é conhecida (Tantet, 1993). Quando o diâmetro do poro é grande em relação ao caminho livre médio das moléculas, a difusão molecular é geralmente predominante. À medida que diminui o tamanho do poro, aumenta a quantidade relativa de choques das moléculas com as paredes e aumenta a importância da difusão de Knudsen. A difusão na superfície só é normalmente significativa em sistemas gasosos, em baixas temperaturas.

Em sistemas líquidos a difusão molecular é quase sempre dominante. Entretanto, em sistemas gasosos todos os quatro mecanismos podem contribuir e sua importância varia amplamente, dependendo do sistema e de suas condições (Rodrigues e Kerkhof, 1997).

A difusividade no macroporo, D_P, está baseada na área da seção transversal e é menor que a difusividade (D) em um poro cilíndrico regular devido à orientação aleatória e a variação nos diâmetros dos poros. Estes efeitos são considerados pelo fator de tortuosidade τ (Tantet, 1993), de acordo com a equação 2.10:

$$D_p = \frac{D}{\tau} \tag{2.10}$$

O fator de tortuosidade, τ, é uma constante empírica que caracteriza tanto a forma como a orientação dos poros, e seu valor geralmente varia de 2 a 5, sendo um valor médio igual a 3 usualmente empregado (Ruthven, 1984).

- Difusão Molecular

A difusão molecular, D_m, envolve colisões entre moléculas de gás no interior do fluido e é dominante em poros relativamente largos e a altas pressões. Para mistura binária, a difusividade molecular é dada pela equação 2.11 de Chapman-Enskog, a qual está baseada na teoria cinética.

$$D_m = \frac{0{,}00185T^{3/2}(1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{P\sigma_{12}^2\Omega_{12}(\varepsilon_{12}/k_BT)} \tag{2.11}$$

onde M_1 e M_2 são os pesos moleculares dos dois gases, P é a pressão total em atmosferas, Ω_{12} é a integral de colisão e é função de kT/ε, ε e σ são as constantes da força na função potencial de Lennard-Jones e k é a constante de Boltzmann.

- Difusão de Knudsen

A difusão de Knudsen, D_k, ocorre quando as moléculas do gás colidem com a parede do poro muito mais freqüentemente do que entre si. Ela é dominante em poros pequenos e a baixa temperatura. A difusividade de Knudsen em um poro cilíndrico reto pode ser estimada da teoria cinética, conforme a equação 2.12.

$$D_k = 9700\bar{r}\sqrt{T/M} \tag{2.12}$$

onde $\bar{r}$ é o diâmetro médio do macroporo, expresso em cm (Tantet, 1993). Para gases, D_k independe da pressão e tem uma dependência mais tênue com a temperatura, se comparado à difusão molecular.

Pode haver uma região intermediária onde tanto a difusão molecular como a de Knudsen são significantes. Nestes casos, um sistema de resistências em série pode ser aplicado para encontrar uma difusividade global equivalente, na forma da equação 2.13.

$$\frac{1}{D_p} = \tau\left(\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m}\right) \tag{2.13}$$

Esta expressão é válida somente quando ocorre contradifusão equimolar ou no caso de um sorbato infinitamente diluído em um transportador inerte. Contudo, esta expressão é muitas vezes usada para estimar a importância relativa de ambos os mecanismos uma vez que a expressão rigorosa é complexa e requer conhecimento dos fluxos de ambos os componentes (Rodrigues e Kerkhof, 1997).

- Difusão na Superfície

A difusão na superfície somente se torna significante quando o fluxo dentro da camada adsorvida na superfície é comparável com o fluxo na fase gasosa dentro do poro. Isto é possível somente se a camada adsorvida tiver uma espessura apreciável, que por sua vez requer adsorção significativa e temperatura não muito distante do ponto de ebulição das espécies consideradas (Tantet, 1993).

Uma dificuldade na determinação dos valores de difusividades na superfície é que a difusão no gás, seja molecular ou Knudsen, está sempre presente. Uma forma de medir a difusão na superfície considera que, em altas temperaturas, praticamente só existe difusão na fase gasosa, porque a quantidade adsorvida é muito pequena. Assim, por extrapolação de

medidas a altas temperaturas, torna-se possível isolar o efeito da difusão no gás do efeito da difusão na superfície (Tantet, 1993 e Cavalcante Jr, 1998).

Normalmente, a difusão na superfície torna-se mais significante nos poros pequenos, quando D_k é predominante. A contribuição da difusão na superfície para a difusividade global, naturalmente, também dependerá do equilíbrio de adsorção. Considerando equilíbrio linear, tem-se a equação 2.14 (Cavalcante Jr, 1998):

$$D = D_k + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) K D_S \tag{2.14}$$

onde ε_p é a porosidade da partícula de adsorvente, K é a constante da lei de Henry e D_S é a difusividade efetiva.

- Fluxo Poiseuille

Este corresponde à contribuição do fluxo forçado através de poros sob a influência de um gradiente de pressão. Ele é significativo somente em poros grandes a altas pressões (Tantet, 1993). O valor do coeficiente de difusão correspondente a este fluxo é dado pela equação 2.15:

$$D = \frac{P.r^2}{8\mu} \tag{2.15}$$

onde r é o raio do poro, μ é a viscosidade do fluido e P é a pressão do sistema.

Kärger e Ruthven (1992) mostram que, para a difusão de ar à temperatura ambiente e pressão atmosférica, esta contribuição ao fluxo total só se torna significativa para poros acima de 2000Å de diâmetro. Já para pressões da ordem de 10 atm, a contribuição de Poiseuille ao fluxo total é significativa mesmo para poros com somente 200 Å de diâmetro.

b) Difusão no Microporo

Para adsorventes microporosos, a resistência à difusão nos microporos é, na maioria dos casos, a mais importante e responsável pela seletividade; isto é usualmente associado aos diversos tipos de zeólitas. Na região intracristalina, as diferentes interações moleculares entre os vários sorbatos e a estrutura do microporo podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies. Nesta região os efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos são dominantes e a difusão de Knudsen já não é mais tão relevante. As moléculas movimentam-se de sítio a sítio em um processo ativado, sendo, portanto, tal fenômeno fortemente dependente da temperatura e da concentração do adsorbato (Tantet, 1993; Cavalcante Jr, 1998).

c) Resistência ao Filme Externo

Cada partícula no leito é cercada por uma subcamada laminar através da qual ocorre a transferência de massa por difusão molecular. A espessura desta camada e, portanto, o coeficiente a transferência de massa, é determinada pelas condições hidrodinâmicas. As taxas de transporte são geralmente correlacionadas usando-se uma expressão de taxa linear padrão, conforme apresentada pela equação 2.16.

$$J = k_f \left(c - c^*\right) \tag{2.16}$$

onde J é a densidade local do fluxo de adsorbato no interior das partículas adsorventes, k_f é o coeficiente de transferência de massa, c é a concentração do adsorbato na fase gasosa e c* é a concentração do adsorbato na fase gasosa em equilíbrio com a concentração do adsorbato na fase sólida.

Os coeficientes de transferência de massa experimentais são equacionados em termos de correlações adimensionais usando-se o número de Sherwood, conforme demonstrado pela equação 2.17:

$$Sh = \frac{k_f \left(2R_p\right)}{D_m} = f\left(Re_p, Sc\right) \tag{2.17}$$

onde R_p é o raio da partícula adsorvente, k_f é o coeficiente de transferência de massa, D_m é o coeficiente de difusão molecular, Re_p é o número de Reynolds da partícula e Sc é o número de Schmidt.

Para sistemas onde o número de Reynolds é baixo, Wakao e Funazkri (1978) sugerem a seguinte expressão da equação 2.18; e as definições dos parâmetros são dadas pelas equações (2.19) e (2.20).

$$Sh = 2.0 + 1.1\, Sc^{1/3}\, Re_p^{0.6} \tag{2.18}$$

sendo

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f\, D_m} \tag{2.19}$$

$$Re_p = \frac{\rho_f\, v\, \varepsilon \left(2R_p\right)}{\mu} \tag{2.20}$$

onde D_m é o coeficiente de difusão molecular, ρ_f é a massa específica do fluido, μ é a viscosidade do fluido, ε é a porosidade do leito, R_p é o raio da partícula de adsorvente e v é a velocidade superficial do fluido.

2.4.3. Dispersão Axial da Coluna de Adsorção

Quando um fluido escoa através de um leito de partículas existe uma tendência de que ocorra uma dispersão axial. Qualquer tipo de dispersão é indesejável por contribuir para a redução da eficiência de separação (Ruthven, 1984).

O balanço de massa de um fluxo através de uma coluna de adsorção pode ser representado por um modelo de fluxo pistonado ('plug flow') axialmente disperso, conforme mostrado na equação 2.21 (Tantet, 1993):

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(v c) + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = 0 \qquad (2.21)$$

onde D_L é o coeficiente de dispersão, c é a concentração do sorbato na fase gasosa, v é a velocidade intersticial do fluido, z é a distância ao longo da altura do leito, t é o tempo, $\overline{q}$ é a concentração do sorbato na fase sólida e ε é a porosidade do leito.

Em sistemas gasosos dois mecanismos principais contribuem para a dispersão axial, a difusão molecular e mistura turbulenta. Uma expressão para o coeficiente de dispersão que considera estes dois mecanismos é mostrada na equação 2.22:

$$D_L = \gamma_1 D_m + \gamma_2 2R_p v \qquad (2.22)$$

onde $\gamma_1 = 0{,}45 + 0{,}55\varepsilon$, e $\gamma_2 = 0{,}5$, são parâmetros constantes da equação 2.22.

A equação 2.22 corresponde a dados em regiões completamente turbulentas, mas em regiões intermediárias no número de Reynolds, a dispersão se torna maior. Para estes sistemas, em que um fluxo completamente turbulento não é alcançado, costuma-se empregar a seguinte expressão sugerida por Edwards e Richardson (1968):

$$\frac{D_L}{2vR_p} = \gamma_1 \frac{D_m}{2vR_p} + 1/\left(Pe_\infty\left(1 + \beta\gamma_1 \frac{D_m}{2vR_p}\right)\right) \qquad (2.23)$$

onde $\gamma_1 = 0{,}73$ e $\beta = 13{,}0$ são parâmetros constantes da equação 2.23 e $Pe_\infty = 2{,}0$ é o valor limite do número de Peclet para número de Reynolds alto.

Contudo, para leitos muito pequenos, a não uniformidade das partículas no leito pode aumentar a dispersão axial efetiva. Deve-se ter em mente, portanto, que a dispersão em colunas de tamanho em escala de laboratório é muitas vezes maior do que a predita.

2.4.4. Classificação de Sistemas de Adsorção

O comportamento dinâmico de um sistema de adsorção pode ser classificado de acordo com a natureza da frente de transferência de massa e com a complexidade do modelo matemático necessário para descrever o sistema. Essa natureza é determinada somente pela forma das relações de equilíbrio enquanto que a complexidade do modelo matemático depende do nível de concentração, da escolha da equação da taxa e da escolha do modelo de fluxo. A seguinte classificação é apresentada para sistemas de adsorção (Ruthven, 1984):

❶ Natureza da relação de equilíbrio

(a) Isoterma linear, com comportamento dispersivo. Soluções analíticas geralmente podem ser encontradas para resposta degrau ou pulso.

(b) Isoterma favorável, onde a frente de concentração se aproxima de uma forma padrão constante. Soluções analíticas para o perfil padrão constante assintótico são facilmente obtidas, mas uma solução analítica geral para a curva de ruptura ou resposta pulso somente é possível em uns poucos casos.

(c) Isoterma desfavorável, com comportamento dispersivo. Freqüentemente observada durante a dessorção de uma espécie facilmente adsorvida. Soluções analíticas geralmente não são possíveis.

❷ Isotérmico ou Quase Isotérmico

(a) Isotérmico; a resistência a transferência de massa pode ser desprezada. A propagação da frente de concentração é devida inteiramente a dispersão axial e a resistência a transferência de massa. Esta é a situação comum de um único componente adsorvível presente a baixa concentração em um carregador inerte.

(b) Quase isotérmico; a transferência de calor entre o sólido e o fluido é devagar o suficiente para provocar um crescimento adicional da frente de concentração embora a transferência de calor entre a coluna e o ambiente seja rápida o suficiente para prevenir a formação de uma frente térmica distinta e associada a zona secundária de transferência de massa.

❸ Nível de concentração dos componentes adsorvíveis

(a) Sistemas traço; o componente adsorvível está presente somente a baixa concentração em um carregador inerte. Mudanças na velocidade do fluido através da zona de transferência de massa são desprezadas.

(b) Sistemas não-traço; as espécies adsorvíveis estão presentes em níveis de concentração suficientemente elevados para causar uma variação significativa na velocidade do fluido através da zona de transferência de massa.

❹ Modelo do fluxo

(a) Fluxo pistonado (plug flow); a dispersão axial é desprezada de forma que o termo $-D_L\ \partial^2 c / \partial z^2$ pode ser retirado da equação 2.21, reduzindo-a a uma equação hiperbólica de primeira ordem.

(b) Fluxo pistonado (plug flow) disperso; a dispersão axial é significativa de modo que o termo $-D_L\ \partial^2 c / \partial z^2$ deve ser mantido na equação 2.21.

❺ Complexidade do modelo cinético

(a) Resistência à transferência de massa desprezível. Equilíbrio instantâneo é assumido em todos os pontos da coluna.

(b) Resistência à transferência de massa individual: dois modelos podem ser empregados, uma expressão da taxa linear, na qual o coeficiente da taxa é um coeficiente de transferência de massa efetivo global (parâmetro agregativo), ou um modelo de difusão, em que a resistência à transferência de massa dominante é a difusão intrapartícula, sendo descrita pela equação de difusão com condições de contorno associadas.

(c) Duas resistências à transferência de massa: resistência ao filme externo mais a difusão intrapartícula, ou duas resistência difusionais internas (macroporo e microporo).

(d) Três resistências à transferência de massa: a resistência ao filme externo mais as duas resistências difusionais intrapartícula (macroporo e microporo). Tal modelo é suficientemente geral para fornecer uma descrição real de quase todos os sistemas na prática.

2.4.5. Calor de Adsorção

Como já foi dito anteriormente, a adsorção física é sempre um processo exotérmico. Quando uma molécula é adsorvida sobre uma superfície, ela perde pelo menos um grau de liberdade e a entropia de adsorção é, portanto, negativa. Para que a adsorção seja significativa deve haver um decréscimo da energia livre do sistema; ou seja, o calor de adsorção deve ser negativo (exotérmico) e a adsorção será menos favorável a altas temperaturas. De acordo com a isoterma ideal de Langmuir o calor de adsorção deve ser independente da cobertura, mas esta exigência é raramente satisfeita nos sistemas reais porque os efeitos de heterogeneidade da superfície e da interação adsorbato-adsorbato são geralmente significativos.

O calor limitante de adsorção ou calor de adsorção (ΔH_0) a baixa cobertura pode ser obtido da equação 2.24, plotando-se lnK contra 1/T e medindo-se a inclinação ($\Delta U_0/R$):

$$\Delta H_0 = \Delta U_0 + RT \tag{2.24}$$

As isotermas de adsorção a várias temperaturas permitem uma estimativa da variação da entalpia de adsorção com o grau de cobertura da fase adsorvida (q), por meio da equação 2.25 de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_q = \frac{-\Delta H_s}{RT^2} \tag{2.25}$$

onde, se considerarmos ΔH_S independente da temperatura, tem-se a equação 2.26:

$$\ln P = constante - \left(\Delta H_s / RT\right) \tag{2.26}$$

O calor de adsorção pode ainda ser estimado diretamente a partir dos potenciais energéticos envolvidos com a adsorção (energias de dispersão-repulsão, energias eletrostáticas, etc.), o que é ilustrado detalhadamente por Ruthven (1984). Entretanto, a

previsão destes cálculos ainda é bastante limitada pelo pouco conhecimento normalmente disponível sobre a condição real das superfícies ao nível molecular.

2.4.6. Adsorção de Dióxido de Enxofre

O dióxido de enxofre pode ser tanto fisissorvido, ou seja, alto momento dipolo: 1,6 unidades Debye, alta polaridade, como quimissorvido (caráter ácido). Geralmente, ambos os fenômenos ocorrem. Entretanto, tem-se observado no caso de emprego de zeólitas com baixa porcentagem de alumínio em sua estrutura, o que significa remoção da maioria dos cátions e diminuição da força dos sítios básicos, o SO_2 é somente fisissorvido. Este fato sustenta o conceito de que a quimissorção é devida a forte basicidade do oxigênio na presença de cátions e alumínio (Tantet, 1993). Segundo Harvey (1970), a adsorção do dióxido de enxofre aparentemente ocorre principalmente através dos poros com a capacidade de adsorção aumentando devido à diminuição do tamanho médio do grão.

Na maioria dos processos de remoção de SO_2 por adsorção, tanto o mecanismo de reação como o efeito da estrutura física e química não são ainda bem compreendidos. Nas últimas décadas têm sido dirigidos esforços para proposição de modelos de adsorção em sistemas mono e multicomponente para gases e a ser estendido para líquidos.

2.4.7. Adsorventes Não-Catalíticos

No caso de adsorvente não catalítico, como calcários e bauxitas, além dos parâmetros físicos e químicos, o fenômeno da difusão e transferência de calor são fatores determinantes no estudo do processo de adsorção (Dogu,1981) e (Silva, 1994).

Atualmente, os processos de remoção de SO_2 que utilizam adsorventes não catalíticos vêm sendo amplamente estudados como uma tecnologia limpa aplicada diretamente aos processos geradores de energia, sendo o calcário o mais comumente empregado devido a sua disponibilidade, baixo custo e abundância no mercado.

Diversas pesquisas têm sido conduzidas direcionadas para a análise dos parâmetros cinéticos envolvidos na reação gás-sólido não catalítica que interferem no grau de conversão do SO_2 no processo de adsorção.

Alguns autores propõem o modelo "Shrinking Core" mostrado no esquema da figura 2.8, para o estudo de reações gás - sólido não catalíticas. Este modelo propõe que a difusão no interior do sólido reativo é tão lenta que a zona de reação fica restrita a uma fina camada que avança da superfície ao interior da partícula (Kunii e Levenspiel, 1987).

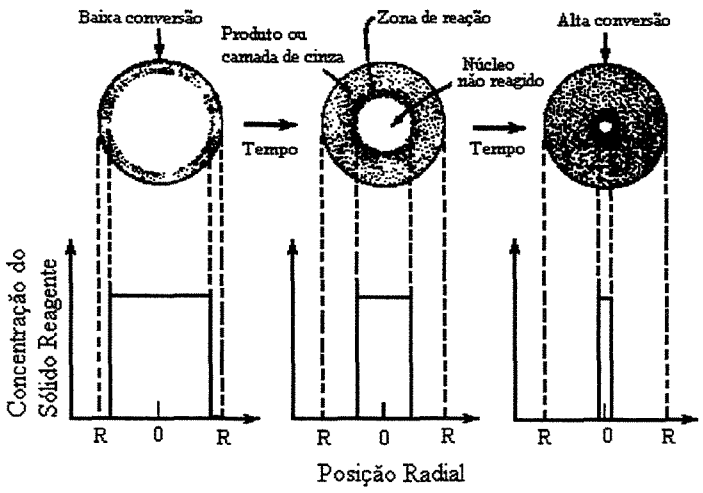


Figura 2.8. Esquema típico do modelo "Shrinking Core" (Kunii e Levenspiel, 1987).

Pesquisadores como Hartman e Coughlin (1976), Yates (1983), Rao (1996) e Martensson e Bjerle (1996) utilizando em seus trabalhos calcário como adsorvente, consideram que a estrutura de poros do sólido calcinado torna a "Teoria dos grãos" mais apropriada para o estudo da sulfatação, uma vez que esta teoria assume que as partículas calcinadas são compostas de grãos reativos, separados por poros através dos quais ocorre a difusão do gás, como apresentado na Figura 2.9.

Com o andamento da reação, forma-se uma camada de produto sobre os grãos e a difusão do gás torna-se mais difícil. Em casos onde a reação leva a um aumento grande do volume molar do sólido, atinge-se um ponto onde a resistência à difusão é tão forte que o gás não consegue penetrar no material ainda não reagido, e a reação cessa. Comparando-se dados obtidos a partir dessa teoria, com dados obtidos experimentalmente, foi observada uma boa concordância entre os resultados.

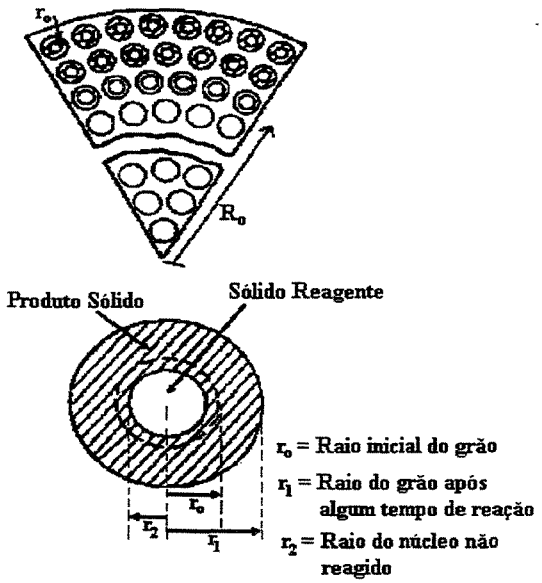


Figura 2.9. Teoria dos grãos (Yates, 1983).

Bramer (1988), Khan e Gibbs (1991) e Newby e Keairns (1991), sugeriram o modelo de formação de camadas para explicar o mecanismo de penetração do SO_2 no interior das partículas de CaO, em leitos fluidizados.

Para Borgwardt, Bruce e Blake (1987), a taxa de reação de partículas de CaO com SO_2 é influenciada por dois processos principais:

- difusão do gás através dos espaços intergranulares;

- reação na superfície do grão;

Este último processo pode ser dominado pela reação química ou pela difusão na camada de produto.

Rubiera et al. (1991) propôs um modelo para descrever o comportamento cinético da reação CaO - SO_2. Foram consideradas a transferência de massa do SO_2, a difusão do SO_2 dentro da partícula e a reação química, verificando-se que para partículas maiores que 0,5 mm a transferência de massa torna-se importante.

Na sulfatação, há uma diminuição da taxa de reação devido ao fechamento dos poros, indicando com isso uma certa dependência entre mecanismo controlador e a

estrutura do poro, que por sua vez, estão relacionados às propriedades físicas e químicas do $CaCO_3$ utilizado como adsorvente, e aos parâmetros operacionais, como a temperatura de calcinação (Hartamn e Coughlin, 1974; Dogu, 1981; Simons et. al., 1987).

2.4.8. Adsorventes Catalíticos

A partir do processo de dessulfurização da Shell, maior atenção tem sido dada à utilização de adsorventes catalíticos em processos regenerativos a seco para a remoção do SO_2 de gases combustíveis, dentre os quais o mais utilizado é o $Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Conforme os trabalhos desenvolvidos por Dautzenberg, Nader e Ginneken (1971), Pollack et al. (1988), Centi et al. (1990), Centi et al. (1992) e Yoo, Kim e Park (1994), as vantagens destes processos devem-se à ocorrência de reação química entre o SO_2 e o aceptor óxido metal e que apresentam as seguintes características, de acordo com Deng e Lin (1995):

- O processo é auto controlável, sem gerar outros resíduos;
- O gás combustível não precisa ser resfriado e aquecido para a dessulfurização;
- Materiais úmidos não são manuseados e as exigências de entrada de água são mínimas, e
- SO_2 e NO_X podem ser removidos simultaneamente.

A vantagem da utilização do $Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$ como adsorvente é devida, segundo Dautzenberg, Nader e Ginneken (1971), a duas únicas características:

1. Forma sulfato com SO_2 e oxigênio a uma temperatura praticável
2. O sulfato pode ser convertido à mesma temperatura para o metal, através de um gás redutor, liberando o enxofre convertido como SO_2.

Pesquisas recentes têm revelado que o suporte de alumina representa um papel importante no mecanismo de sulfatação. Com esta consideração, Yoo, Kim e Park (1994) estudaram a característica de sulfatação da alumina, através da determinação dos efeitos da temperatura, carga de CuO e adição de NaCl sobre a eficiência de remoção de SO_2.

McCrea et al. (1970) desenvolveram um adsorvente a seco de SO_2 composto por óxido de cobre impregnado em alumina UOP (Universal Oil Products Co.). Este adsorvente tem força física excepcional e pode ser regenerado a temperaturas relativamente baixas com

baixo consumo de metano. Um número suficiente de ciclos de adsorção-regeneração foi realizado para demonstrar sua estabilidade química e física.

Contudo, a taxa de adsorção sobre o óxido de cobre é baixa, sendo esta afetada pela concentração do cobre sobre o suporte e pela temperatura. Assim, é necessário um reator caro e perdas maiores de pressão podem ocorrer. Entretanto, estas desvantagens podem ser reduzidas por pequenas modificações para tornar o gás combustível disponível na mesma temperatura de regeneração.

Gollakota e Chriswell (1988) examinaram as propriedades da silicalita, um tipo de zeólita, sob condições típicas de gases de combustão. As características de adsorção foram avaliadas como uma função de vários parâmetros como: temperatura, pressão, vazão, concentração da alimentação, os quais são necessários para o projeto de um adsorvedor. Além disso, para remoção de SO_2 de gases de combustão quentes, este processo, se completamente desenvolvido, também tem o potencial de se tornar um processo adicional a um sistema FGD (Flue Gas Desulfurization) existente em uma usina elétrica. Neste estudo, as curvas "breakthrough", ou curvas de ruptura, foram modeladas baseadas na equação de Bohart e Adams.

Com relação aos parâmetros relacionados à capacidade de adsorção da silicalita, os autores chegaram às seguintes conclusões:

1) Efeito da pressão: o aumento da pressão reduz o tempo de residência;

2) Efeito da temperatura: a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura na faixa de 25-350^{0}C - adsorção física provavelmente predomina sobre a adsorção química;

3) Com relação à concentração da alimentação, observaram que a capacidade de adsorção diminui com a diminuição desta concentração,

4) Com relação ao tamanho da partícula, seu efeito sobre a capacidade de adsorção é marginal; entretanto, um aumento no tamanho da partícula reduziu o tempo de residência do leito. Portanto, é preferível usar partículas pequenas para obter a remoção de SO_2 máxima antes da regeneração.

Chriswell e Gjerde (1982) determinaram a capacidade de adsorção da silicalita usando um gás combustível simulado contendo 543 ppm (v/v) de SO_2 sob pressão atmosférica e na faixa de temperatura de 0-150^{0}C. Observaram que a silicalita removeu

quase 100% do SO_2 sob as condições estudadas. A capacidade foi observada ser fortemente dependente da concentração de SO_2 no gás de alimentação, ou seja, um aumento na concentração de SO_2, na condição ambiente, aumenta a capacidade de adsorção. Esses autores também verificaram que a silicalita remove SO_2 de gases combustíveis reais, e que os maiores componentes destes gases, tais como nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono e vapor d'água, não interferem na capacidade de adsorção de SO_2 pelo silicalita.

Pollack et al. (1988) realizaram pesquisas sobre a estrutura ainda desconhecida dos adsorventes CuO/alumina, utilizando diversas técnicas, entre elas, a de raio-X, difração eletrônica e susceptibilidade magnética visando determinar características inerentes a um bom adsorvente/catalisador.

Centi et al. (1992) apresentam um estudo da cinética de reação de SO_x, onde vários modelos cinéticos, baseados em reações paralelas ou consecutivas de formação de duas espécies sulfatadas unidas aos sítios de Cu ou Al, foram comparados. Neste estudo, foram considerados modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, com os seguintes parâmetros:

- fator pré-exponencial;
- energia de ativação;
- constantes da taxa, e
- concentração inicial dos sítios livres de Al.

Deng e Lin (1995) propuseram um método sol-gel de preparação do adsorvente $Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$, que apresenta vantagens sobre o adsorvente preparado pelo método convencional, tais como:

- maior área específica;
- maior volume de poro;
- distribuição uniforme do tamanho do mesoporo, e
- propriedades de separação do CO_2 promissoras.

Diaf et al. (1994) e Diaf e Beckman (1995) investigaram a capacidade seletiva de remoção de gases ácidos, tais como o CO_2, SO_2 e NO_x, de adsorventes poliméricos com grupos amino funcionais lineares e cruzados, termicamente reversíveis, através do método TGA. Contudo, as informações apresentadas tratam basicamente de resultados qualitativos.

O quadro 2.5 apresenta um resumo descritivo de processos de remoção de SO_2, classificados de acordo com o tipo de agente de remoção empregado.

Quadro 2.5. Resumo descritivo de processos de remoção de SO_2 segundo o agente de remoção empregado.

Adsorvente	Descrição do Processo
Calcário	Reação simultânea de SO_2 com calcário e oxidação pelo ar do sulfito resultante a sulfato resulta em um "**slag**" que requer remoção adequada. A reação pode ocorrer dentro do forno ou no lavador do gás combustível
Absorção de Sulfito	Um método de solução para concentração do SO_2 diluído via formação de bissulfito, cristalização e regeneração térmica. Nenhuma redução ou oxidação na etapa de solução
Óxido de Magnésio	Essencialmente, um processo de concentração usando MgO como um coletor, seguido pela regeneração e produção de uma corrente de SO_2
Catalítico	Aceita corrente de gás SO_2 diluída quente melhor do que alta concentração de SO_2 para a alimentação da planta ácida
Dióxido de Manganês	SO_2 é inicialmente concentrado e oxidado a sulfato metálico, seguido pela regeneração do MnO_2 e produção de sulfato de amônio
Lavagem de Amônia	Absorção e concentração de SO_2 e ar em solução de amônia produz bissulfito e tiossulfato, os quais então formam sulfato, água e enxofre
Sal Fundido	SO_2 diluído é concentrado pela absorção em sal fundido como sulfito, e então reduzido a sulfeto e, portanto, a H_2S.
Carvão Ativado	Todos os métodos dependem das forças adsortivas de várias formas de carvão ativado para primeiro concentrar e então catalisar a oxidação de SO_2 para SO_3 para a produção de ácido ou sulfato. Leitos fluidizados, fixos e em escoamento- pistão têm sido empregados
Óxido de Cobre/Alumina	Neste processo ocorre a oxidação do SO_2 para SO_3 , catalisada pelo cobre, a formação de sulfatos de cobre e/ou alumínio e a regeneração do adsorvente

2.5. Seleção do Adsorvente

A combustão em leito fluidizado (FBC) é uma técnica para produzir energia na maioria dos carvões muito promissora. Uma das vantagens desta técnica está na remoção

"in situ" do enxofre, liberado durante a combustão do carvão, pela alimentação de adsorventes tais como calcário ou dolomita com o carvão. Nas condições da combustão, de 850°C e 100kPa, o calcário é facilmente convertido a óxido de cálcio (CaO). Junto com o dióxido de enxofre removido, resultam produtos como o gesso. Entretanto, como este adsorvente gasto será descarregado principalmente no mar ou usado no solo num futuro próximo, o problema original de poluição do ar é transformado em um problema de acúmulo de resíduo, embora não tóxico, ao meio ambiente conforme Wolff et al. (1993).

A utilização multicíclica pela regeneração dos minerais seria uma alternativa atrativa, pois reduz a quantidade de resíduo sólido a requerer disposição. A utilidade de partículas de adsorvente sulfatadas regeneradas dependerá dos seguintes aspectos:

1. A reatividade do adsorvente que permanece após a regeneração.
2. A habilidade do adsorvente em resistir ao atrito.
3. A possibilidade de regenerar o adsorvente a temperaturas relativamente baixas.
4. A habilidade de produzir um gás de saída rico em SO_2 durante a regeneração do adsorvente.

O calcário e a dolomita não possuem estas características. A decomposição térmica do sulfato de cálcio não é considerada um processo viável, pois temperaturas acima de 1200° C são necessárias para obter uma concentração suficientemente alta de SO_2 no gás de saída. A estas temperaturas, cinza e rocha sulfatada se fundem e formam escórias inúteis. A regeneração redutiva do calcário e dolomita sulfatados ocorre somente a temperaturas relativamente altas (acima de 1100° C). A temperaturas mais baixas a formação de CaS é favorecida. Durante a sulfatação e regeneração cíclica, a atividade de captura do enxofre do calcário e da dolomita diminui rapidamente com o número de ciclos. Além disso, a resistência dos adsorventes naturais ao atrito é pobre e a aglomeração pode ocorrer no regenerador segundo Montagna et al. (1977). Um problema extra em se usar estes adsorventes é que a reatividade, capacidade e resistência ao atrito variam amplamente e depende fortemente da origem geológica do material conforme Harvey (1972), Borgwardt et al. (1987) e Wen e Ishida (1973). Isto dificulta uma boa predição do comportamento do adsorvente num sistema de leito fluidizado de acordo com Wolff et al. (1993).

Com base nas considerações levantadas no estudo dos adsorventes não catalíticos e catalíticos apresentado nos itens 2.4.7 e 2.4.8 optou-se pela utilização de um adsorvente

catalítico, a *silicalita*. A seguir, é apresentado um estudo relativo ao adsorvente selecionado.

2.5.1. O Adsorvente *Silicalita*

A silicalita é uma peneira molecular (*molecular sieve*) hidrofóbica, pertencente ao grupo das zeólitas pentasil, sintetizada primeiramente por Flanigen et al. (1978).

Trata-se de um polimorfo de dióxido de silício (SiO_2), ou seja, uma sílica cristalina microporosa com um tipo topológico de estrutura tetraédrica, similar a zeólita ZSM-5. Parte de sua estrutura cristalina contém poros com diâmetro de 6 Å, os quais ocupam 33% do volume do cristal. A Figura 2.10 apresenta a estrutura de poro da silicalita cujo arranjo tetraédrico contém uma fração grande de anéis de cinco membros composta por silício e oxigênio. O material apresenta ainda um sistema tridimensional de canais de intersecção definidos por anéis de oxigênio com 10 membros nas três direções segundo estudos realizados por Flanigen et al. (1978), Shultz-Siebbel et al. (1982), Ma e Lin (1985) e Deng e Lin (1995).

Como a silicalita é composta inteiramente por sílica, não apresenta as propriedades de troca iônica típicas das outras peneiras moleculares convencionais, tais como os aluminosilicatos, e ainda, por não conter essencialmente nenhum sítio de alumínio (hidrofílico) ou cátion que possa gerar campos de gradientes fortes, é que a silicalita exibe seu caráter hidrofóbico conforme Flanigen et al. (1978) e Gollakota e Chriswell (1988).

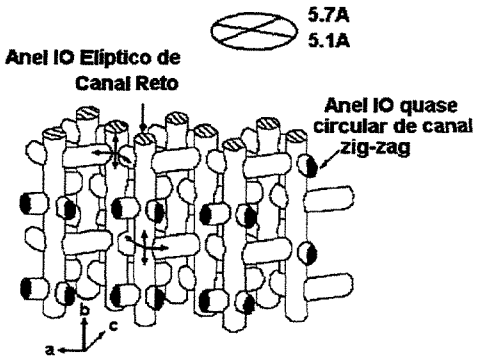


Figura 2.10. Estrutura de poro da silicalita (Shultz-Siebbel et al., 1982).

As principais características físico-químicas da silicalita segundo Flanigen et al. (1978), Shultz-Siebbel et al. (1982), Gollakota e Gjerde (1988) e Deng e Lin (1995), são:

- densidade igual a 1,7 g/cm^3 e índice de refração de 1,39;
- estabilidade térmica: somente a partir de 1100°C passará a se degradar em um vidro;
- estabilidade à maioria dos ácidos minerais, mas se decomporá vagarosamente em soluções básicas;
- maior estabilidade sob condições oxidativas necessárias para a regeneração do que os outros adsorventes de SO_2, tais como o carvão ativado;
- estrutura relativamente frágil: a quebra das partículas da silicalita poderá ocorrer sob agitação excessiva;
- hidrofobicidade, e
- organofilicidade.

Uma das formas de sintetizar a silicalita é através de uma mistura contendo sílica, íons hidroxila e cátions alquilamônia, a qual é cristalizada hidrotermicamente em um sistema fechado, resultando em uma estrutura cristalina de sílica ao redor de cada íon alquilamônia. Este material é então calcinado no ar para produzir a estrutura de poro aberto chamada silicalita. A silicalita cristalina produzida deste modo está na forma de partículas de aproximadamente 5-20 μm de tamanho, e é chamada de silicalita não ligada de acordo com Shultz-Siebbel et al. (1982). Entretanto, a silicalita comercial contém pequenas quantidades de grupos hidroxil defeituosos e é formulada com um ligante não hidrofóbico, geralmente argilas aluminosilicatas, para formar partículas maiores como observado por Chriswell e Gjerde (1982), Shultz-Siebbel et al. (1982) e Gollakota e Chriswell (1988).

A principal aplicação da silicalita advém de suas características hidrofóbicas e organofílicas, sendo utilizada para adsorver seletivamente moléculas orgânicas polares e não-polares na presença de água, conforme os trabalhos de Flanigen et al. (1978), Shultz-Siebbel et al. (1982) e Ma e Lin (1985). Além disso, o fato de seus canais terem uma seção transversal quase circular de cerca de 5 Å de diâmetro, amplo o suficiente para adsorver moléculas de SO_2, as quais possuem um diâmetro de cerca de 3,7 Å, viabilizou o uso da silicalita como adsorvente em processos de remoção de SO_2 de gases combustíveis.

2.6. Planejamento Experimental (Quimiometria)

A Quimiometria, uma subdivisão recente da Química, consiste essencialmente na aplicação de técnicas estatísticas a fim de se planejar previamente um sistema a ser estudado. O planejamento detalhado de um experimento tem por objetivo extrair do sistema em estudo o máximo de informações relevantes para a solução do problema de partida, além de minimizar os custos operacionais. A falta de planejamento pode ser, muitas vezes, a causa do insucesso de uma investigação segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (1995). No Anexo A encontra-se um estudo mais detalhado sobre o planejamento experimental.

Considerando-se as informações do Anexo A, o presente trabalho tem por objetivo, ao fazer uso da Quimiometria, avaliar quantitativamente a influência das variáveis controladas sobre a resposta de interesse bem como suas possíveis interações através de um planejamento fatorial completo e, a partir daí, otimizar quantitativamente a resposta por meio da aplicação da metodologia de superfícies de resposta (RSM).

As variáveis a serem controladas neste sistema, e que passarão a ser chamadas simplesmente de fatores, não necessitaram de prévia triagem mediante a realização de um planejamento fracionário, pois elas foram determinadas através da pesquisa em diversas referências bibliográficas como em Chriswell e Gjerde (1982), Shultz-Sibbel et al. (1982), Gollakota e Gjerde (1988) e Deng e Lin (1995), entre outros.

Em seguida foi realizado o estudo do planejamento fatorial completo, em detalhe no Anexo A. A tabela 2.4 apresenta os valores e seus respectivos fatores a cada um dos dois níveis de estudo e o quadro 2.6 mostra o procedimento para a montagem das matrizes.

Tabela 2.4. Fatores e os valores respectivos a cada um dos níveis

Fatores	**Níveis**	
	(-)	(+)
1- Concentração de SO_2 na corrente de entrada (ppm)	2200	4000
2- Quantidade de adsorvente (g)	12	20
3- Tempo de Adsorção (min)	10	25

Quadro 2.6 - Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste.

Ensaio \ Fator	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Para o cálculo dos efeitos, acrescenta-se a esta matriz de planejamento, uma coluna com as respostas obtidas em seus respectivos ensaios. As respostas de interesse neste trabalho são: a capacidade de adsorção de SO_2 (mg/g de adsorvente). A realização dos ensaios em duplicata permite o cálculo do erro experimental associado à obtenção das respostas individuais.

2.7. Metodologia de Análise de Dióxido de Enxofre

A literatura apresenta diversos métodos de análises químicas do dióxido de enxofre, sendo que alguns apresentam várias técnicas, baseadas no mesmo princípio, propostas por diferentes autores (Jutze e Tabor, 1963; Hocheiser et al., 1966; Beard, 1972). A seguir são apresentados os princípios básicos dos principais métodos existentes na literatura e a motivação da escolha do método utilizado e a técnica apresentada na literatura para este método.

2.7.1. Método Colorimétrico

O dióxido de enxofre presente na mistura gasosa é removido e concentrado através da absorção em solução de tetramercurato de sódio (II) 0,1 M. Esta reação, representada pela reação (2.1), provoca a formação de bissulfito mercurato (II), que é estável e não volátil. A determinação do dióxido de enxofre isolado é identificada pela cor violeta

avermelhada produzida quando a mistura de 6% de ácido clorídrico com 0,04% de p-rosanilina em solução aquosa e formaldeído 2% são adicionados à amostra (Leithe, 1971).

$$[HgCl_4]^{2-} + 2SO_2 + 2H_2O \longrightarrow [Hg(SO_3)_2]^{2-} + 4Cl^- + 4H^+ \qquad (2.1)$$

A máxima absorção colorimétrica é de 560nm, e a cor é independente da temperatura e estável por várias horas. O método é sensível para 0,005 a 0,2 ppmv de dióxido de enxofre com 38,2 litros de gás em contato com 10,0 ml de solução absorvedora. A única interferência é provocada pela presença de dióxido de nitrogênio (Leithe, 1971).

2.7.2. Método Iodométrico

O método iodométrico (Leithe, 1971; Tomaz, 1990) consiste basicamente na determinação do tempo necessário para a descoloração de uma solução de iodo, iodeto de potássio e usando amido como indicador, através da qual é borbulhado o gás contendo o dióxido de enxofre a ser analisado, a uma vazão adequada. A cor azul inicial da solução indica a presença de iodo e amido na solução. A descoloração da solução indica que todo iodo da solução foi consumido pelo dióxido de enxofre.

O método iodométrico não é direto e, portanto precisa de curva de calibração do tipo tempo para descoloração versus concentração de dióxido de enxofre, e deve ser obtido experimentalmente.

2.7.3. Método do Peróxido de Hidrogênio (utilizado no presente trabalho)

O método do peróxido de hidrogênio (Leithe, 1971; Tomaz, 1990) ou simplesmente, método acidimétrico, baseia-se na oxidação do dióxido de enxofre pelo peróxido de hidrogênio para formar o ácido sulfúrico, conforme a reação (2.2) abaixo.

$$H_2O_2 + SO_2 \longrightarrow H_2SO_4 \qquad (2.2)$$

As técnicas de análise de dióxido de enxofre baseadas neste princípio adotam a absorção do dióxido de enxofre em solução diluída de peróxido de hidrogênio, com concentração entre 1 a 3%. As principais diferenças estão na determinação do conteúdo iônico da solução resultante, isto é, na determinação do ácido sulfúrico.

Para a determinação do ácido sulfúrico são empregadas técnicas de condutimetria, gravimetria pela precipitação de sulfato de bário, titulometria do íon sulfato com perclorato de bário, titulometria do íon hidrogênio com soda padronizada e a medida da redução da absorbância da luz provocada pela remoção do íon bário do complexo bário-toranol pelo íon sulfato (Leithe, 1971).

Este método foi selecionado para utilização neste trabalho dentre os métodos apresentados na literatura por ser o mais simples e o mais empregado. Os principais fatores que influenciaram na escolha deste método foram:

- O método é absoluto e, portanto, não necessita de calibração;
- O método é muito simples, tanto no que diz respeito ao princípio em que está baseado, como no aspecto construtivo;
- O método não exige equipamentos sofisticados;
- É um método de análise acumulativo, e se apoia na alta eficiência da absorção de dióxido de enxofre nas condições estabelecidas (Tomaz, 1990).

a) Princípio do Método Acidimétrico

O método do peróxido de hidrogênio apresenta muitas referências na literatura para a determinação de dióxido de enxofre na atmosfera.

A mistura gasosa contendo o dióxido de enxofre é absorvida por uma solução diluída de peróxido de hidrogênio. O dióxido de enxofre é oxidado para ácido sulfúrico pelo peróxido de hidrogênio, produzindo dois moles de íons hidrogênio e um do íon sulfato, para cada mol do dióxido de enxofre absorvido.

A quantificação do dióxido de enxofre pode ser feita através da determinação da concentração dos íons hidrogênio ou dos íons sulfato formados, ou então, pela determinação do conteúdo iônico total da solução de análise.

A titulometria é comumente utilizada devido à rapidez, à excelente precisão e à necessidade de poucos equipamentos para sua aplicação.

Na análise do íon hidrogênio utiliza-se a titulação com solução padronizada de hidróxido de sódio (Tomaz, 1990). Se, alternativamente, deseja-se titular os íons sulfato, bário e chumbo podem ser empregados. A condutometria também pode ser empregada, pois fornece uma medida do conteúdo iônico total da solução. Há uma variação do conteúdo iônico da solução devido à absorção e oxidação do dióxido de enxofre pela solução de peróxido de hidrogênio. Vários equipamentos automáticos usando esta técnica foram desenvolvidos e são citados na literatura (Jutze e Tabor, 1963; Beard, 1972).

b) Eficiência e Interferências do Método

Leong et al. (1964) apresentaram um estudo da eficiência da absorção de dióxido de enxofre pela solução de peróxido de hidrogênio.

A eficiência de absorção foi verificada submetendo-se várias misturas gasosas de composições conhecidas à absorção pela solução de peróxido de hidrogênio. Titulando-as com hidróxido de sódio padronizada 0,001N e usando vermelho de metila como indicador, foram observadas as eficiências mostradas na Tabela 2.5.

Neste trabalho, foram realizados alguns testes com este método com utilização de uma mistura gasosa de composição conhecida (0,51 + 0,02)% de dióxido de enxofre, com excelente performance. Os resultados da análise obtidos com o método em discussão são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.5. Eficiências de absorção de dióxido de enxofre em solução de peróxido de hidrogênio (Leong et al., 1964).

Fração de SO_2 (ppmv)	Eficiência de absorção (%)
42	100,0
166	98,8
520	98,4
866	98,2

Tabela 2.6. Teste experimental do método acidimétrico.

0,5228%		
0,5093%	➔ ➔ ➔	média = 0,5135%
0,5060%	➔ ➔ ➔	desvio padrão = 0,009%
0,5225%		
0,5060%		

Segundo o "Code of Federal Regulation – USA" (Tomaz, 1990), o método tem aplicação com o mínimo detectável em torno de 3,4 mg de SO_2/m^3 (ou 1,3ppmv) e com o limite máximo de 80.000 mg SO_2/m^3 (ou 3,05% v/v).

As possíveis interferências são devido à amônia livre, cátions solúveis em água, fluoretos e trióxido de enxofre.

O borbulhamento da solução de isopropanol 80% elimina as interferências do trióxido de enxofre dos cátions solúveis em água e dos fluoretos (Tomaz, 1990). A amônia interfere na análise de dióxido de enxofre pela reação com este para formar sulfito particulado, e pela reação com o indicador, nas condições propícias do analisador. Esta interferência pode ser evitada com o borbulhamento do gás em uma solução de ácido fosfórico 40%, para a retenção da amônia, sem absorver o dióxido de enxofre.

- Técnica apresentada na literatura

A Figura 2.11 mostra esquematicamente o analisador de dióxido de enxofre sugerido pelo "Code of Federal Regulation – USA", em seu método de n^0. 6 (Tomaz, 1990).

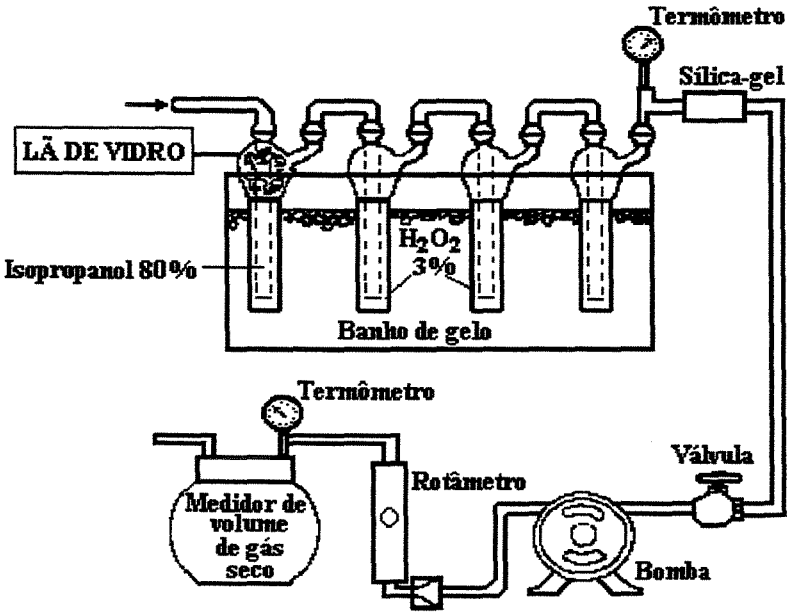


Figura 2.11. Esquema do analisador de dióxido de enxofre sugerido pelo "Code of Federal Regulation" (Tomaz, 1990).

A mistura gasosa a ser analisada é submetida a um conjunto de quatro miniborbulhadores em série imersos em um banho de gelo. O primeiro borbulhador contém 15ml de isopropanol 80% e tem o objetivo de eliminar as interferências dos cátions solúveis em água, fluoretos e trióxido de enxofre. Os segundo e terceiro borbulhadores contém, cada um, 15ml de solução de peróxido de hidrogênio 3% para a absorção total de SO_2. O quarto borbulhador opera vazio, e tem a função de reter as gotas de solução que são eventualmente arrastadas pelo gás.

Um termômetro é colocado à saída dos borbulhadores para medição da temperatura. Após a secagem dos gases em um leito de sílica-gel, os gases seguem para uma bomba a vácuo com uma válvula para o controle do fluxo do sistema, o qual é medido por um rotâmetro. Um tanque vazio é empregado em série para atenuar as flutuações de vazão do sistema.

A absorção de dióxido de enxofre com este equipamento dura cerca de 20 minutos com uma vazão de 1Nl/min. O volume de gás analisado é, portanto, em torno de 20 litros, e deve ser precisamente medido pelo medidor de gás seco (dgm).

Como o volume de gás analisado é fornecido diretamente, resta determinar a quantidade do soluto, dióxido de enxofre, que foi absorvido pela solução de peróxido de hidrogênio 3%, para que seja possível o cálculo da composição de gás.

As soluções dos últimos três borbulhadores, contendo o soluto íon sulfato, são misturadas e diluídas até 100ml. A seguir várias alíquotas de 20ml dessa solução são tituladas com solução de perclorato de bário ou com hidróxido de sódio padronizados. A titulação fornece o número de moles íons sulfatos referentes à absorção do volume de gás analisado.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a descrição dos materiais e métodos, com apresentação das análises da estrutura morfológica dos adsorventes utilizados, tais como área superficial, porosidade da partícula, massa específica. São descritos o sistema experimental, o procedimento e operação dos testes e ainda a metodologia de análise do gás.

3.1. Caracterização e Classificação do Adsorvente

Conforme estudos anteriores apresentados no capítulo 2, o material selecionado para ser utilizado como adsorvente no presente trabalho é a zeólita "silicalita". As principais características da silicalita que determinaram a sua escolha foram:

- estabilidade térmica: somente a partir de 1100°C passará a se degradar em vidro;
- estabilidade à maioria dos ácidos minerais, mas se decompõe lentamente em soluções básicas;
- maior estabilidade sob condições oxidativas necessárias para a regeneração do que os outros adsorventes de SO_2, tais como o carvão ativado;
- hidrofobicidade.

A silicalita foi cedida pela UOP (EUA), sendo sua identificação e composição, fornecida pela UOP, apresentada no quadro 3.1. Foi adquirida também, junto a Union Carbide do Brasil, uma zeólita do tipo NaY, mais barata e em quantidade superior a da silicalita, visando a sua utilização para os estudos preliminares.

A zeólita NaY se difere basicamente da silicalita por apresentar uma quantidade superior de óxido de alumínio em sua composição, o que torna sua característica hidrofílica maior, condição não desejável aos processos de remoção de SO_2. Como estas zeólitas apresentam características físicas suficientemente semelhantes às da silicalita a ser utilizada neste trabalho, optou-se pelo emprego do material brasileiro (zeólita NaY) na determinação dos parâmetros fluidodinâmicos necessários à operação do sistema experimental resguardando-se, assim, a silicalita para os estudos da cinética de adsorção de SO_2, uma vez que a quantidade de material obtida desta última foi limitada.

Quadro 3.1. Identificação e Composição da Amostra de Silicalita fornecida pela UOP.

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO	
Nome do produto: Molecular Sieve Type HISIV 3000	
Nome químico: Sodium Aluminosilicate	Sinônimo: Zeólita
Nome comercial: MOLSIV® High Sílica Zeolites	
2. COMPOSIÇÃO DO PRODUTO	
Compostos	**% peso**
Óxido de Silício	<100
Óxido de Alumínio	<10
Óxido de Sódio	<5
Óxido de magnésio	<5
Água	<5

A seguir, são apresentados os resultados dos testes de classificação e caracterização das zeólitas realizados neste trabalho.

3.1.1. Classificação

As amostras de adsorvente adquiridas foram classificadas de acordo com a sua granulometria com o auxílio de peneiras do tipo Tyler. Esta informação permite identificar em qual dos grupos de pós (A e B) as partículas se enquadram, segundo a classificação de Geldart (1986), conforme figura 2.4, e que promovem um melhor contato gás-sólido em sistema fluidizado.

Os resultados da distribuição granulométrica de uma amostra do material, ou seja, o diâmetro da peneira onde ficou retido o material (d_i), a quantidade (m_S) e o percentual (x_i) de sólido obtido para cada faixa granulométrica, bem como os valores dos diâmetros das partículas (d_p) de cada faixa estão apresentados na tabela 3.1.

Os valores apresentados na tabela 3.1 indicam que a maior proporção granulométrica dos materiais encontra-se no limite entre os grupos A e B.

Tabela 3.1. Distribuição Granulométrica de uma Amostra de NaY.

d_i (mm)	m_S (g)	X_i (%)	d_p (mm)
< 0,044	15,45	3,09	-
0,044 - 0,053	15,0	3,0	0,0485
0,053 - 0,075	23,5	4,7	0,064
0,075 - 0,105	42,05	8,41	0,09
0,105 - 0,150	47,15	9,43	0,1275
0,150 - 0,210	116,6	23,32	0,18
0,210 - 0,250	71,45	14,29	0,23
0,250 - 0,420	116,15	23,23	0,335
0,420 - 0,5	15,3	3,06	0,46
> 0,5	37,35	7,47	-

Esta classificação granulométrica serviu para a seleção das partículas a serem empregadas no estudo das condições fluidodinâmicas do processo, em que a zeólita NaY foi utilizada. Com as condições do processo fluidodinâmico estabelecidas, determinou-se que a melhor faixa de diâmetro de partícula que deveria ser empregado era de 0,25 a 0,36

mm, conforme pode ser visto no capítulo 4. Desta forma, foi realizada a distribuição granulométrica para a silicalita, sendo os resultados mostrados na tabela 3.2. De acordo com a tabela 3.2 tem-se o valor do diâmetro médio de Sauter da partícula de silicalita a ser utilizado no processo de adsorção de SO_2, qual seja, $\bar{d}_p$ igual a 0,310 mm, sendo 70% de partículas na faixa de 0,30-0,35 mm e 30% na faixa de 0,25-0,30 mm.

Tabela 3.2. Distribuição Granulométrica de uma Amostra de Silicalita.

d_i (mm)	m_S (g)	X_i (%)	d_p (mm)
< 0,21	250	50,0	-
0,250 - 0,30	75	15,0	0,275
0,30 - 0,35	175	35,0	0,325

3.1.2. Análise de Propriedades Físicas e Químicas

Praticamente todas as propriedades macroscópicas do meio poroso são influenciadas, em menor ou maior escala, pela estrutura do adsorvente, a partir de seus parâmetros mais significativos, dentre eles:

- Porosidade;
- Tamanho e distribuição de tamanho de poros;
- Área superficial específica;
- Massa específica
- Estrutura morfológica
- Distribuição e tamanho das partículas (descrito na seção anterior).

Os parâmetros citados, bem como as qualidades de superfície externa e a composição química do adsorvente são fatores que afetam fortemente a capacidade, seletividade, regenerabilidade, cinética, compatibilidade e custo num processo de adsorção.

3.1.3. Porosidade, Tamanho e Distribuição de Tamanho de Poros

A porosidade é definida como a fração de volume aparente da amostra porosa que é ocupada pelos poros ou espaços vazios. Em valor numérico, varia entre zero e 1, dependendo do tipo de estrutura porosa envolvida.

Existem três tipos de poros (Hayashi, 1996):

- Poros interligados: são aqueles que formam uma fase contínua dentro da estrutura porosa;
- Poros isolados: são aqueles que se encontram sem ligação uns com os outros. Estes não contribuem para o transporte de matéria através de seus espaços vazios,
- Poros inertes: são interligados apenas de um lado. Embora possam ser penetrados pela matéria, contribuem muito pouco para o processo.

A distribuição de tamanho de poros é uma propriedade que indica a fração de espaços vazios dentro de uma partícula ocupada por microporos ($dp < 20Å$), mesoporos ($20Å \leq dp < 500Å$) e macroporos ($dp \geq 500Å$). As dimensões dos poros influenciam tanto a capacidade como a cinética, embora as relações sejam complexas (Knaebel, 1995).

Existem diversos métodos experimentais utilizados para determinar a porosidade, sendo atualmente o mais usual o método de intrusão de mercúrio. O porosímetro de intrusão de mercúrio define o tamanho médio dos poros, a distribuição de tamanho de poros e a densidade aparente. Esta técnica é aplicável à materiais de poros cujo tamanho varia de 3nm até 300μm.

A análise da estrutura do poros através desta técnica é baseada na medição do volume de mercúrio que é forçado para dentro dos poros da amostra, como função da pressão. A pressão para qual este fenômeno ocorre é inversamente proporcional ao diâmetro dos poros. Atribuídos valores corretos para a tensão superficial do mercúrio e o ângulo de contato interfacial, o diâmetro do poro a qualquer pressão pode ser determinado.

A análise de porosidade ou porosimetria das amostras das zeólitas adquiridas foi realizada na Central de Análises Químicas do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP, através do Porosímetro de Mercúrio - Micromeritics Poresizer 9320 V2.04, e posteriormente determinadas no Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de

Engenharia Química da UNICAMP (DTF/FEQ/UNICAMP). Os resultados estão apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3. Porosidade, Diâmetro Médio e Volume dos Poros das Zeólitas (IQ).

Zeólita	Diâmetro Médio dos Poros (μm)	Porosidade da Partícula	Volume dos Poros (mL/g)
Silicalita	0,097	0,54	0,814
NaY	0,099	0,57	0,899

3.1.4. Área Superficial

Trata-se da área de superfície intersticial de espaços vazios (ou poros), tanto por unidade de massa, como por unidade de volume do material poroso.

A área superficial é especialmente importante porque determina a capacidade de adsorção do material. Geralmente, os valores de áreas de superfície variam de 5 a 3000 m^2/g. Em princípio, quanto maior a área específica, maior será a capacidade de adsorção do adsorvente.

A análise da área superficial das amostras adquiridas foram realizadas no equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics, do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA/DTF/FEQ/UNICAMP), local de realização do presente trabalho. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3.4. Área Superficial das zeólitas

Zeólita	*Área Superficial (m^2/g)*
Silicalita	306,7928
NaY	251,9940

3.1.5. Massa Específica

A massa específica é uma propriedade típica de toda matéria, correspondente a razão entre a massa e o volume de uma determinada matéria. Contudo, quando precisamente medida, a massa específica revela muito sobre a composição de uma liga, fornece informação com a qual mantém-se um processo sob controle e entre outras. Existem três tipos de massa específica associada aos pós:

- Massa específica absoluta, também denominada de massa específica verdadeira, que exclui tanto os poros das partículas quanto os espaços interpartículas;
- Massa específica aparente, que inclui os poros mas exclui os espaços interpartículas,
- Massa específica "bulk", que inclui os poros e os espaços interpartículas.

A análise da massa específica das duas amostras de adsorvente também foi requisitado junto à Central de Análises Químicas do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP, e posteriormente no DTF/FEQ/UNICAMP. Os resultados são apresentados na tabela 3.5. Tais análises foram medidas através do método do picnômetro – Micromeritics Multivolume Picnometer 1305.

Tabela 3.5. Massa Específica das zeólitas (IQ).

Zeólita	*Massa Específica Aparente* (g/cm^3)
Silicalita	2,298
NaY	2,082

3.1.6. Morfologia

A análise da morfologia das amostras foi realizada por meio da microscopia eletrônica – Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM – T3001. Esta técnica é utilizada principalmente para o estudo da topografia superficial de materiais sólidos. O tamanho da amostra deve ser menor que 10 cm.

Seu princípio de funcionamento consiste na incidência de um feixe de elétrons na superfície de um material, ocorrendo então interação, reflexão e absorção destes elétrons, emissão de elétrons secundários, raio-x, geração de calor e forças eletromotrizes. Cada um destes efeitos transmitidos a um sistema receptor como o microscópio de varredura, fornece um tipo de informação sobre a espécie estudada.

O procedimento da análise compreende os seguintes passos: fixação da amostra no porta amostra do microscópio; metalização para tornar a amostra condutora de elétrons; colocação da amostra no equipamento sob vácuo; observação e fotografias. No presetne trabalho foi utilizado ouro para a metalização, que foi depositado sobre a superfície a ser analisada formando uma camada de metal de cerca de 25Å.

Os resultados destes testes estão apresentados nas figuras de 3.1 a 3.6, podendo-se observar visualmente a característica porosa do meio adsorvente, para duas ampliações, ou seja, 2000 vezes e 5000 vezes.

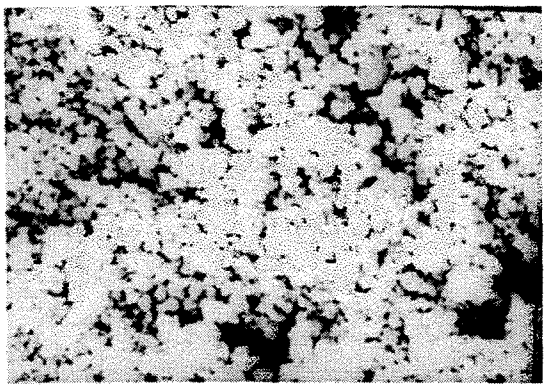


Figura 3.1. Micrografia da zeólita NAY

Ampliação – x 2000

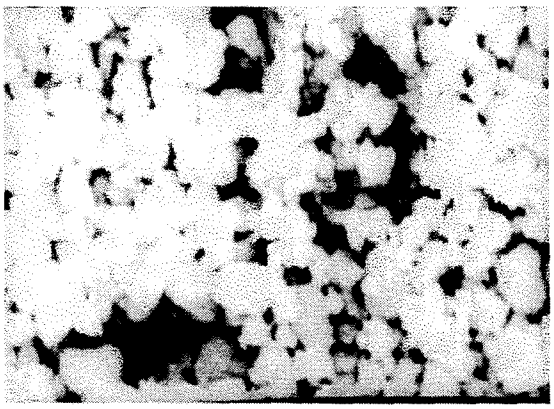


Figura 3.2. Micrografia da zeólita NAY

Ampliação – x 5000

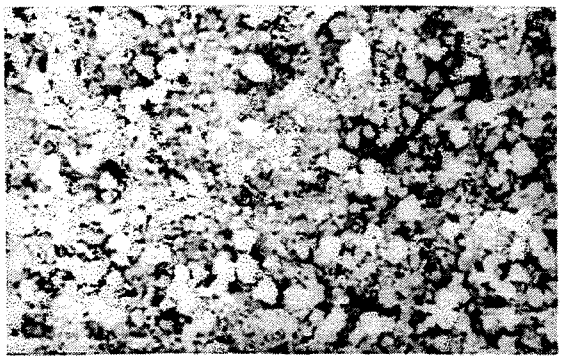


Figura 3.3. Micrografia da Silicalita - Pellet

Ampliação – x 2000

Figura 3.4. Micrografia da Silicalita - Pellet

Ampliação – x 5000

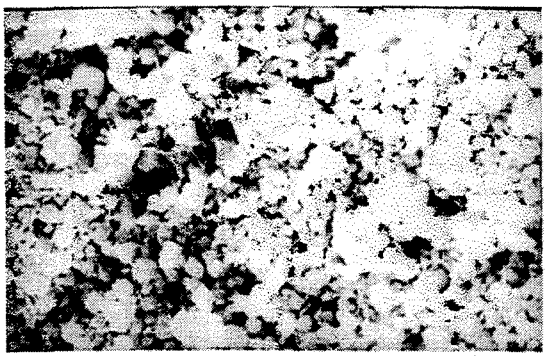


Figura 3.5. Micrografia da Silicalita - Pó

Ampliação – x 2000

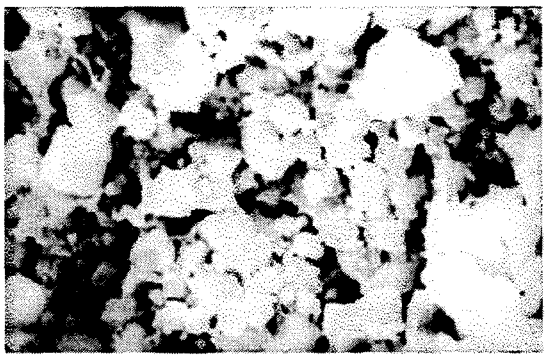


Figura 3.6. Micrografia da Silicalita - Pó

Ampliação – x 5000

Embora os resultados das propriedades físicas intrapartícula tenham apresentado valores distintos, observou-se que para determinadas propriedades a zeólita NaY apresentava valores maiores ou menores que o da silicalita, contribuindo assim para que as propriedades físicas externas das partículas fossem similares. Verificou-se em testes preliminares de fluidização que, no caso destes materiais zeolíticos, praticamente não ocorreu mudança no comportamento fluidodinâmico entre os dois tipos de zeólitas. Com isso, os resultados dos testes da fluidodinâmica, aqui apresentados, corresponde ao da

zeólita NaY e que será utilizado como dados preliminares de fluidodinâmica nos testes de remoção de SO_2 com a silicalita.

3.2. Testes de Fluidodinâmica do Sistema Experimental

3.2.1. Instrumentação

O diagrama esquemático do sistema experimental de leito fluidizado empregado neste trabalho para os testes de adsorção de SO_2 em regime de fluidização, é apresentado nas Figuras 3.7 e 3.7a, sendo 50 cm a altura da coluna de leito fluidizado (LFB) e 3,0 cm seu diâmetro interno.

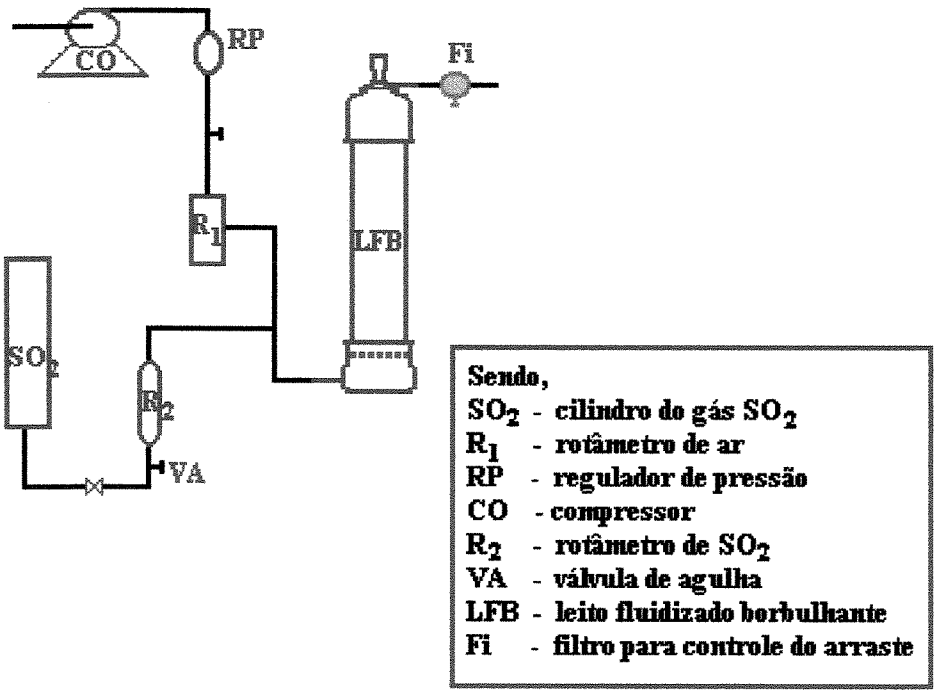


Figura 3.7. Esquema do sistema experimental de leito fluidizado.

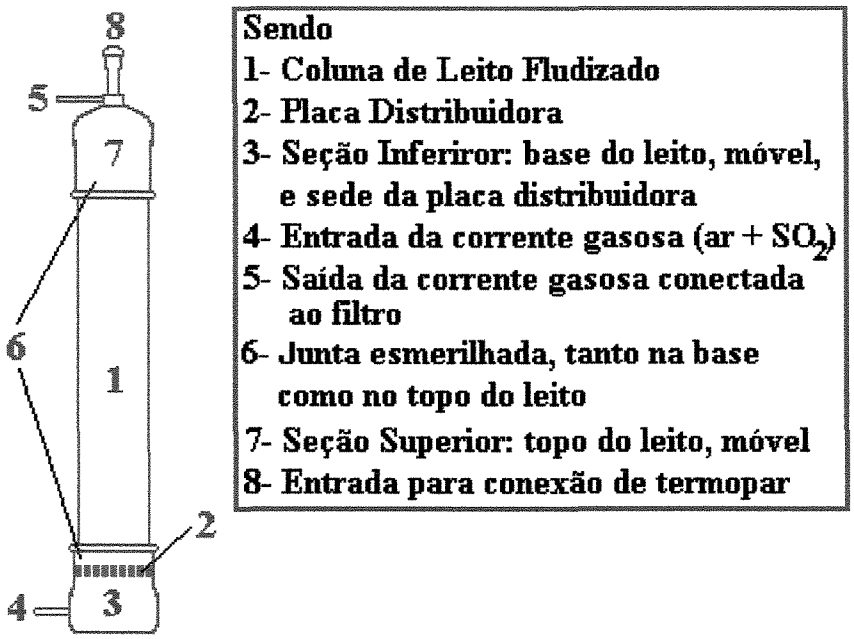


Figura 3.7a. Esquema detalhado do leito fluidizado.

Os testes de fluidodinâmica foram realizados com três diâmetros de partículas (d_p) e duas alturas do leito, variando-se o tipo de placa distribuidora de gás. No total foram utilizadas seis placas, sendo duas de aço inox perfuradas (657 e 1204 furos de 0,5 mm de diâmetro cada) e quatro de vidro sinterizado (placas porosas), cujas porosidades seguem a seguinte ordem de magnitude:

- Placa distribuidora de vidro

$\varepsilon_1 > \varepsilon_3 > \varepsilon_4 > \varepsilon_2$, sendo

$\varepsilon \rightarrow$ porosidade da placa de vidro

1, 2, 3, 4 $\rightarrow$ numeração de placas

- Placa distribuidora de aço inox

$\varepsilon_2' > \varepsilon_1'$, sendo

$\varepsilon' \rightarrow$ porosidade da placa de aço inox

1, 2 $\rightarrow$ numeração de placas

Foram efetuadas seis corridas para cada placa distribuidora. As condições iniciais dos testes encontram-se na tabela 3.6, onde o inventário de sólido apresentado corresponde a altura no leito.

Tabela 3.6. Condições Iniciais dos Testes de Fluidização.

Diâmetro de Partícula (mm)	Condição	Altura no Leito Fixo (cm)	Inventário de Sólido (g)
0,255	1	2,1	12
	2	3,5	20
0,36	1	2,3	12
	2	3,7	20
0,46	1	2,3	12
	2	3,6	20

As medidas de vazão do ar foram obtidas através de um rotâmetro e as de quedas de pressões em um manômetro conectado à base do leito, logo abaixo da placa distribuidora. Antes de se iniciar as medidas experimentais, foram levantadas curvas de perda de carga para cada uma das placas distribuidoras.

As medidas de vazão e queda de pressão do leito foram realizadas em cada uma das condições da tabela 3.6, para cada uma das placas distribuidoras. Inicialmente, era tomada a medida da altura de leito fixo que, como podemos observar pela tabela 3.6, era aproximadamente a mesma em cada uma das duas condições (menor e maior); em seguida o ar era alimentado gradativamente até que o leito se expandisse e entrasse em regime de fluidização. A condição limite era a ocorrência de arraste dos sólidos. Algumas combinações do conjunto diâmetro da partícula/altura de leito/placa distribuidora não permitiram a realização dos testes, visto que as partículas eram arrastadas em condição de baixas vazões, não sendo possível estudar o comportamento fluidodinâmico. Em geral, essa situação ocorreu com as partículas de menores diâmetros.

O inventário de material sólido utilizado era separado, pesado, peneirado e reutilizado nos testes com as outras placas de forma a garantirmos o mesmo tipo de sólidos

em todas as medições com um mesmo diâmetro de partícula e permitir o estudo do efeito do atrito sobre a quebra e diminuição do diâmetro médio após sua utilização no leito.

3.3. Aferição do Medidor de Gás e do Rotâmetro para o Ar

A necessidade de se determinar com maior precisão o volume de mistura de gás que passa pelo sistema de análise do dióxido de enxofre, e que tem por objetivo determinar a fração de SO_2 retida no sólido adsorvente, levou ao emprego de um medidor de gás, exigindo com isso sua aferição. Conjuntamente foi realizada a aferição do rotâmetro de ar.

Os testes para aferição do volume mostrado pelo medidor de gás e pela vazão apresentada no rotâmetro foram realizados com um gasômetro previamente calibrado, da marca H. Wohlgroth & C^{0} L10CV, pertencente à Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. A entrada do rotâmetro foi conectada a uma linha de ar comprimido e sua saída ligada ao medidor, que por sua vez estava conectado ao gasômetro.

O seguinte procedimento foi efetuado para aferição do medidor de gás:

- abertura da linha de ar e ajuste da vazão do rotâmetro para 100 l/h;
- cronometragem do tempo a partir da marca inicial do ponteiro do gasômetro até o volume total de 20l;
- determinação do valor inicial do volume apresentado no medidor de gás no tempo zero e do valor do volume ao se completar os 20l do gasômetro;
- determinação do tempo gasto para o ponteiro do gasômetro completar 20l;
- determinação do volume do medidor correspondente ao volume de gás passado pelo gasômetro (20l) e do volume correspondente à vazão ajustada no rotâmetro,
- repetição das etapas acima para as vazões de ar de 120 l/h, 140 l/h, 160 l/h, 180 l/h e 200 l/h.

Esses valores de vazão correspondem à faixa de operação de fluidização do sistema experimental. Os resultados obtidos nos testes estão apresentados na tabela 3.7.

Tabela 3.7. Resultados da aferição do medidor de gás e do rotâmetro de ar.

Vazão rotâmetro -Q (l/h)	100	120	140	160	180	200
Tempo - t (min)	9,87	8,53	7,40	6,45	5,77	5,10
Volume gasômetro - V_G (l)	20	20	20	20	20	20
Volume medidor de gás - V_{MG} (l)	20,6	20,7	20,5	20,7	20,7	20,7
Volume rotâmetro - V_R (l)	16,4	17,06	17,9	17,2	17,3	17
Vazão real do rotâmetro – Q_r (l/h)	121,6	135	156,5	186	208	235

Pode-se observar por estes resultados que o medidor de gás encontra-se bem aferido, uma vez que a diferença em torno de 700ml com relação ao gasômetro deve-se ao volume interno do mesmo. Entretanto, os valores apresentados pela escala do rotâmetro de ar estão defasados 17% em média em relação aos valores do gasômetro.

Dada a necessidade em se determinar com precisão o volume de mistura de gás que passará pelo sistema de absorção para análise de SO_2, o teste revelou que o medidor de gás empregado atende às condições desejadas para este trabalho.

3.4. Aferição do Rotâmetro para o Gás Dióxido de Enxofre

Devido à baixa vazão de operação da fluidização e a necessidade de operar com baixíssimas concentrações de entrada de SO_2 no sistema experimental foi utilizado um rotâmetro semelhante a uma pipeta graduada, sendo necessário efetuar sua calibração para atender às exigências do processo. A figura 3.8 apresenta uma visão do rotâmetro de SO_2, localizado à direita do rotâmetro convencional.

Procedeu-se, então, à aferição do rotâmetro, com o objetivo de determinar a correlação da graduação da escala do rotâmetro com a concentração de SO_2. A calibração foi realizada conectando-se à saída do leito uma proveta graduada de 1000ml, preenchida com 800 ml de peróxido de hidrogênio 3%, e mantida em banho de gelo. A conexão foi feita através de uma rolha de borracha perfurada, contendo duas hastes de vidro: a primeira possuindo um comprimento próximo ao da proveta, tendo em sua ponta inferior uma placa de vidro sinterizada para aumentar a distribuição do gás contendo SO_2 e propiciar sua

melhor absorção pelo peróxido de hidrogênio; a segunda mais curta para permitir a saída do gás após a operação, e estando esta conectada ao medidor de gás para determinar o volume da mistura durante o tempo de operação. Uma vez montada a aparelhagem, foram efetuadas corridas de absorção da mistura ar+SO_2, correspondentes aos pontos 5, 10, 20 e 30 do rotâmetro, com um tempo de duração de 30 minutos. Ao término de cada corrida a solução de peróxido de hidrogênio era transferida para um balão volumétrico de 1000ml, tendo seu volume completado com água destilada. Após a diluição procedia-se à titulação de uma alíquota da solução com soda padronizada e determinava-se a fração molar de SO_2 presente. Com isso, pode-se aferir o valor da concentração de SO_2 que passava pelos pontos selecionados do rotâmetro e cujos resultados encontram-se na tabela 3.8. O procedimento de titulação e os cálculos referentes à obtenção da fração molar de SO_2 são descritos no próximo item.

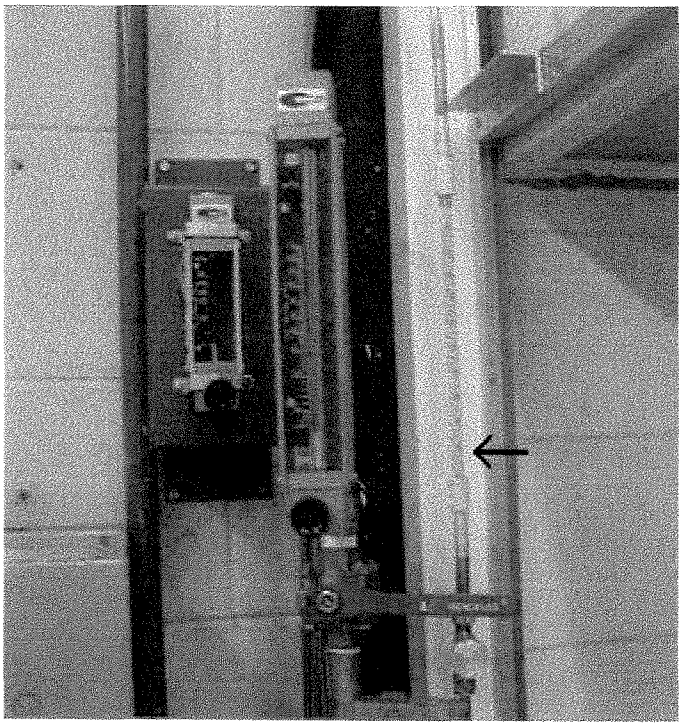


Figura 3.8. Visão do rotâmetro de SO_2 (à direita da foto).

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Tabela 3.8. Valores obtidos nos testes de aferição do rotâmetro de SO_2.

Pontos da escala do Rotâmetro	Fração Molar de SO_2	Concentração de SO_2 (ppm)
5	0,0022	2.200
10	0,004	4.000
20	0,01	10.000
30	0,016	16.000

Pelos resultados apresentados, optou-se pelo uso da faixa de concentração de SO_2 correspondente aos pontos 5 e 10 do rotâmetro, pois são os valores que se encontram dentro das condições do processo de adsorção estudado.

3.5. Procedimento para Titulação e Cálculo da Fração Molar de SO_2

A solução de peróxido de hidrogênio, após o teste experimental, pode ser denominada de 'solução H_2O_2/H_2SO_4', uma vez que o número de moles do soluto SO_4^{2-} presente nesta solução é o mesmo do dióxido de enxofre absorvido a partir do volume de gás analisado.

O procedimento para titulação da solução H_2O_2/H_2SO_4 seguiu as seguintes etapas:

- Tomava-se três alíquotas de 50 ml da solução e transferia-se para três erlenmeyers de 250 ml;
- Adicionava-se três gotas de indicador vermelho de metila a cada erlenmeyer,
- Procedia-se a titulação com hidróxido de sódio 0,1N padronizado (conforme indicado no item 3.5).

Posteriormente era realizada uma titulação em branco para determinar o efeito da acidez da solução de peróxido de hidrogênio 3%, com procedimento semelhante ao exposto anteriormente, e cujo volume de soda usado era descontado do volume obtido na titulação da solução H_2O_2/H_2SO_4.

Com a determinação do volume de hidróxido de sódio 0,1N empregado procedia-se ao cálculo da fração de dióxido de enxofre (F_{SO_2}) presente na mistura gasosa empregando-se a equação (3.1):

$$F_{SO_2} = \frac{\textit{número de moles de } SO_2}{\textit{número de moles total}} = \frac{n_{SO_2}}{n_T} \tag{3.1}$$

O número total de moles (n_T) é calculado pela equação (3.2):

$$n_T = \frac{Q\,t}{\underline{V}} = \frac{V_T}{\underline{V}} \tag{3.2}$$

sendo,

Q = vazão da mistura gasosa no analisador (cm^3/min)

t = tempo de análise (minutos)

$\underline{V}$ = volume molar da mistura à T e P do processo (cm^3/mol)

V_T = volume total de gás medido pelo gasômetro

O número de moles de dióxido de enxofre (n_{SO_2}) foi calculado a partir dos volumes obtidos nas titulações, a partir da equação (3.3):

$$n_{SO_2} = 20\,N\,(V - V_B)/2 \tag{3.3}$$

sendo,

N = normalidade da soda (N)

V = volume da soda usada na titulação da solução (l)

V_B = volume da soda utilizada na titulação em branco (l)

Como as titulações foram realizadas com alíquotas de 50 ml da solução de 1000ml, e com isso cada alíquota representa a vigésima parte da quantidade total de soluto na solução H_2O_2/H_2SO_4 tem-se, portanto, o valor de correção 20 na equação (3.3).

Com as equações 3.1, 3.2 e 3.3 chega-se a uma expressão geral, equação (3.4), que fornece o cálculo da fração molar de dióxido de enxofre por este método de análise:

$$F_{SO_2} = \frac{20\,\underline{V}\,N\,(V - V_B)}{2\,V_T} \tag{3.4}$$

A medida de concentração em termos de fração molar é transformada para unidades de ppm pela multiplicação de um fator igual a 10^6, e de ppm para mg/m^3, no caso do SO_2, dividindo-se o valor por um fator igual a 0,382, o qual está relacionado ao peso molecular do SO_2 (Lodge Jr., 1989; Cooper e Alley, 1994).

3.6. Descrição do Sistema de Análise de Dióxido de Enxofre

O método de análise de dióxido de enxofre, apresentado no item 2.7, sofreu algumas modificações visando sua adaptação às condições deste trabalho.

A primeira alteração deveu-se a não existência de interferentes no processo, uma vez que somente ar e dióxido de enxofre fazem parte da corrente gasosa, o que possibilitou a troca do borbulhador com isopropanol por mais um com peróxido de hidrogênio 3%.

Com o objetivo de se otimizar a operação e análise do processo de adsorção do dióxido de enxofre no leito fluidizado de zeólita, foi instalado um sistema de quatro conjuntos de miniborbulhadores ligados em paralelo a duas rampas de vidro do tipo Orsat de quatro vias, conforme pode ser observado na figura 3.9. Cada conjunto era composto por quatro tubos de ensaio de vidro temperado de 22mm de diâmetro e 200mm de comprimento, conectados em série, três deles preenchidos com peróxido de hidrogênio 3% e o último vazio para reter quaisquer gotículas de solução que pudessem ser arrastadas. Cada miniborbulhador era fechado com rolha de silicone e os quatro estavam conectados entre si por dois tubos de aço inox 1/8", cujo arranjo pode ser melhor visualizado na figura 3.10. Nesta figura, o tubo de aço que entrava em contato com a solução de peróxido em

cada miniborbulhador apresentava uma ponteira de PVC perfurada, com o propósito de distribuir as bolhas de gás possibilitando sua melhor absorção. O sistema completo de miniborbulhadores era mantido em um banho de gelo durante cada corrida, acondicionado em um recipiente de isopor. As conexões entre os miniborbulhadores e as rampas eram feitas com mangueiras de silicone flexível. A rampa de entrada no sistema de análise era ligada à saída do leito, e a rampa de saída deste sistema era ligada a um rotâmetro e este a um medidor de gás ou gasômetro. Pela figura 3.11 pode-se observar os miniborbulhadores conectados com as rampas de Orsat. Já a figura 3.12 apresenta uma visão global da aparelhagem experimental completa.

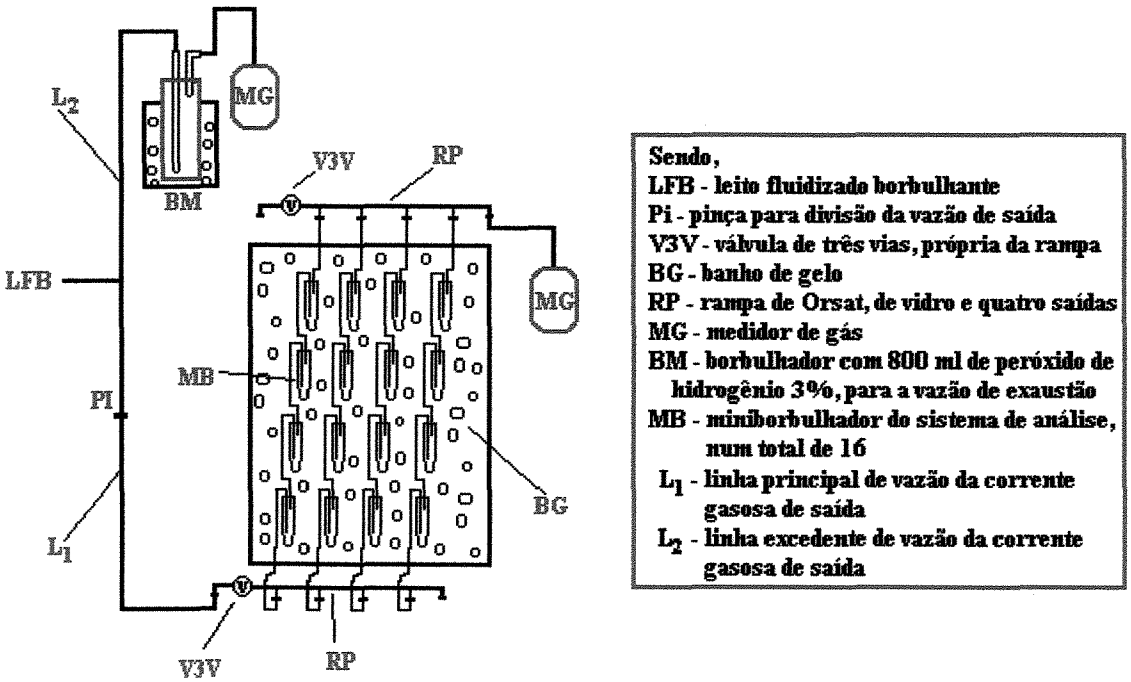


Figura 3.9. Esquema do sistema de borbulhadores para análise da absorção de SO_2.

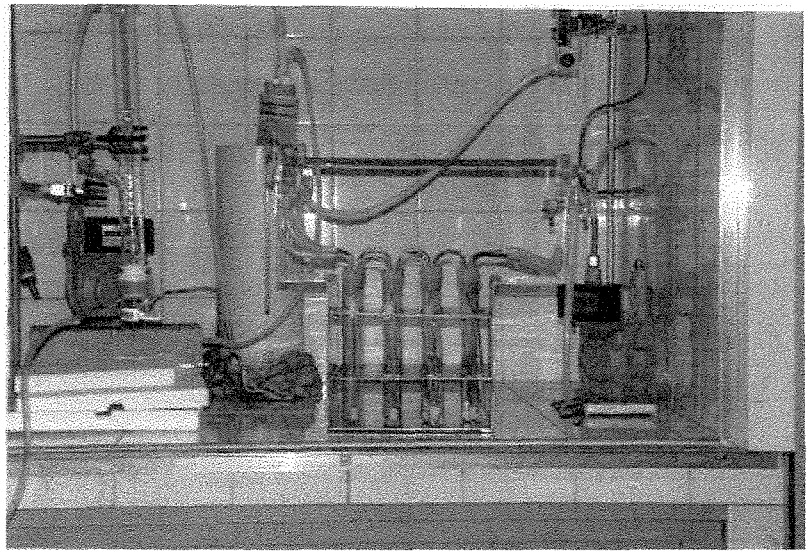


Figura 3.10. Visão lateral do sistema de miniborbulhadores.

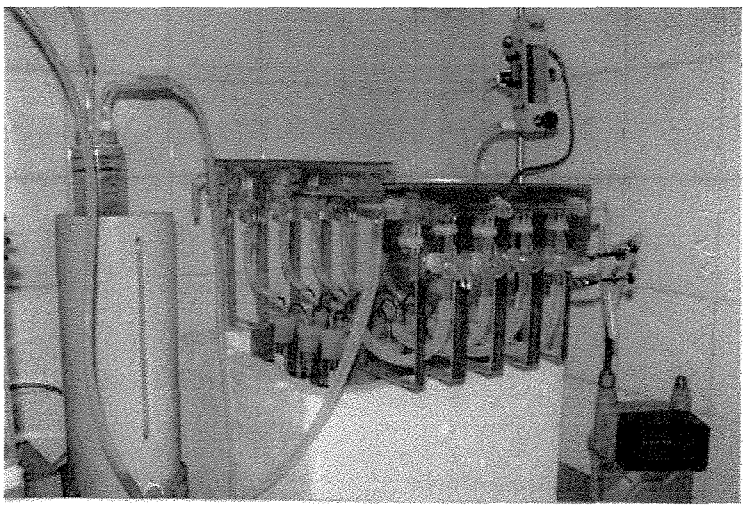


Figura 3.11. Visão dos miniborbulhadores e suas conexões com as rampas de Orsat.

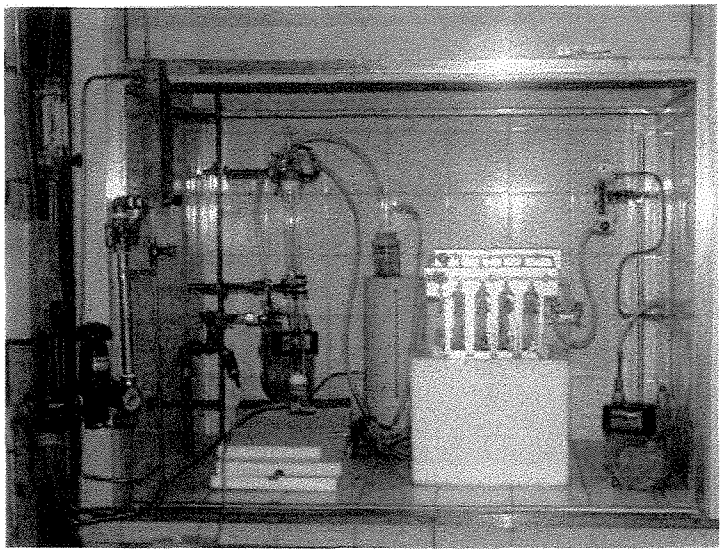


Figura 3.12. Visão global da aparelhagem experimental completa.

3.7. Padronização do Hidróxido de Sódio

O procedimento empregado para a preparação e padronização da solução de hidróxido de sódio utilizada na determinação da quantidade de dióxido de enxofre absorvida pela solução de peróxido de hidrogênio 3% foi o utilizado por Baccan (1985) e Tomaz (1990) e é descrito a seguir:

- Preparação da solução de hidróxido de sódio 0,1N: pesava-se aproximadamente 4,2 g de hidróxido de sódio em pastilhas e dissolvia-se em água destilada. A seguir, diluía-se a solução até o volume de 1 litro.

- Padronização da soda 0,1N:

- secava-se ftalato ácido de potássio em estufa a 110^{0}C, durante 1 a 2 horas;
- pesava-se três amostras de aproximadamente 0,8 g do sal e transferia-se cada uma delas para um erlenmeyer de 250 ml;
- adicionava-se a cada erlenmeyer cerca de 25 ml de água destilada e agitava-se para provocar a dissolução;

- titulava-se cada amostra com a solução de NaOH a ser padronizada, utilizando fenoftaleína como indicador, anotando-se os valores do volume de soda consumido até o ponto de viragem do indicador,
- calculava-se o valor da concentração do hidróxido de sódio para cada corrida através da equação (3.5) apresentada a seguir, sendo a média dos valores obtidos a concentração da soda a ser utilizada.

$$M_{OH^-}(N) = \frac{m_{ftalato}\,(g)}{V_{OH^-}(l)\,.\,PM_{ftalato}} \tag{3.5}$$

sendo,

$PM_{ftalato}$ = peso molecular do ftalato ácido de potássio (204,23 g/mol);

$m_{ftalato}$ = massa de ftalato ácido de potássio, em gramas,

V_{OH^-} = volume de hidróxido de sódio gasto na titulação, em litros.

Na tabela 3.9 são mostrados os valores obtidos na padronização de duas amostras de hidróxido de sódio empregadas, de um litro cada, segundo a equação (3.5).

Tabela 3.9. Valores da padronização de duas amostras de Hidróxido de Sódio.

Variáveis da Equação 3.5	**Amostras**	
	1 m_{NaOH} = 4,25g	**2** m_{NaOH} = 4,25g
V_{OH^-} **(ml)**	39,5 38,0 39,4	37,5 37,5 37,2
$m_{ftalato}$ **(g)**	0,84 0,82 0,84	0,80 0,81 0,80
M_{OH^-} **(N)**	0,10413 0,10566 0,10439	0,106 0,10576 0,1053
$M_{OH^-\,média}$ **(N)**	**0,10473**	**0,10517**

3.8. Procedimento Experimental para os Testes de Adsorção

As condições empregadas nos testes de adsorção foram estabelecidas, inicialmente, pelo estudo fluidodinâmico do sistema, cujos parâmetros encontram-se resumidos na Tabela 3.10, e em seguida, pela técnica de planejamento experimental 2^3, ou seja, dois níveis e três fatores, os quais estão mostrados na Tabela 3.11. Desta forma, foram realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis estabelecidos para os três fatores, obtendo-se como variável de resposta em cada ensaio o percentual adsorvido de SO_2 pela zeólita em relação à concentração deste na entrada do sistema experimental.

Tabela 3.10. Parâmetros Fluidodinâmicos do Sistema Experimental.

Parâmetros	Faixa de Valores
$\bar{d}_p$ - Diâmetro médio da partícula	0,310 mm
Q - Vazão da mistura gasosa	0,12 m^3/h
m_S – Inventário de sólido adsorvente	12 g e 20 g

Tabela 3.11. Fatores e valores dos níveis.

FATORES	NÍVEIS	
	Inferior (-)	Superior (+)
1- Concentração de SO_2 na corrente de entrada – C_{ig} (ppm)	2200	4000
2- Inventário de adsorvente - m_S (g)	12	20
3- Tempo de Adsorção– t (min)	10	25

Como material adsorvente para o processo de adsorção era empregada a zeólita sintética silicalita. Inicialmente, uma determinada quantidade foi aquecida a 750°C por 10 horas em um forno mufla, conforme Schultz-Siebbel et al. (1982) para remoção de quaisquer impurezas adsorvidas. Foram realizadas corridas de adsorção com duas amostras de material adsorvente, uma que foi submetida ao processo de aquecimento, denominada

calcinada, e outra que não passou pelo processo, denominada não calcinada, com o objetivo de determinar o efeito deste pré-tratamento do adsorvente no processo de adsorção de SO_2.

Foram preparados dois litros de solução de peróxido de hidrogênio 3% diluindo-se um volume de solução 30% P.A. em nove volumes de água destilada e deionizada. Esta solução era mantida sob refrigeração até o momento de sua utilização para evitar problemas de decomposição.

Para proceder-se a análise da composição de dióxido de enxofre na corrente gasosa de saída foi necessário ajustar a vazão que passava pelo conjunto de miniborbulhadores para que se aproximasse de 1000Nml/min. Este ajuste foi realizado com o auxílio de uma pinça regulável colocada junto ao tubo de silicone conectado ao fluxo de saída do leito com a rampa de Orsat do sistema de borbulhamento.

Em cada um dos três primeiros frascos de miniborbulhadores eram colocados 35 ml de solução de peróxido de hidrogênio 3%, ficando o quarto frasco vazio. O conjunto de miniborbulhadores foi montado como apresentado nas figuras 3.9 a 3.11, e mergulhado em banho de gelo. O borbulhador maior era preenchido com 800 ml de peróxido de hidrogênio 3% e conectado com tubo de silicone à linha "L_2", conforme figura 3.9.

Carregava-se, então, o leito com o material adsorvente e completava-se as conexões necessárias para a operação da corrida experimental. Abria-se a linha de ar, ajustava-se o regulador de pressão para 1 bar e regulava-se o rotâmetro de ar para a vazão de 0,12 m^3/h, dando-se início à fluidização do sistema.

Uma vez estabilizada a fluidização, o procedimento operacional do sistema apresentado nas figuras 3.7 e 3.9, consistia em abrir a válvula da linha de SO_2 e regular a concentração de entrada deste gás pelo rotâmetro. Esperava-se um tempo de aproximadamente 2 minutos para que o SO_2 se misturasse `a linha de ar. Iniciava-se o processo de adsorção em leito fluidizado, através das seguintes etapas:

1. Abria-se a primeira torneira da rampa de Orsat, para permitir a passagem da corrente gasosa no primeiro conjunto de miniborbulhadores, estando as demais fechadas;

2. Anotava-se o valor inicial mostrado no medidor de gás conectado à rampa de saída do sistema de miniborbulhadores;

3. Anotava-se o tempo inicial de operação;

4. Após 10 minutos de operação anotava-se o valor do volume registrado pelo medidor de gás, abria-se a segunda torneira da rampa (correspondente ao segundo conjunto de miniborbulhadores) e fechava-se a primeira, simultaneamente;

5. 5 minutos após, anota-se o valor do volume de gás passado pelo medidor, abria-se a terceira torneira (terceiro conjunto de miniborbulhadores) e fechava-se a segunda torneira;

6. Após 5 minutos, anotava-se o valor do volume de gás passado pelo medidor, abria-se a quarta torneira (quarto e último conjunto de miniborbulhadores) e fechava-se a terceira torneira,

7. 5 minutos após completava-se 25 minutos de operação de adsorção. Anotava-se o valor do volume da corrente gasosa registrado pelo medidor. Próximo dos 2 minutos finais da operação fechava-se a linha de SO_2.

A cada ciclo de tempo de operação do sistema foi anotado o valor da temperatura e da queda de pressão para fins de cálculo do volume parcial da mistura gasosa, conforme descrito no item 3.2.2.

Completado o ciclo de borbulhamento deixava-se passar, por uns 4 minutos, uma corrente de ar puro para eliminar traços de SO_2 que pudessem ter ficado no sistema, tendo-se o cuidado de abrir todas as torneiras da rampa de Orsat.

Terminada a limpeza da linha procedia-se à desconexão do sistema de miniborbulhadores, transferindo-se as soluções de cada um dos quatro conjuntos para balões volumétricos de 200 ml, devendo este volume ser completado com água destilada e deionizada. Em seguida era efetuada a titulação das soluções contidas em cada balão volumétrico seguindo o procedimento descrito a seguir:

❖ Pipetava-se duas alíquotas de 40 ml de solução H_2O_2/H_2SO_4 e transferia-se para dois erlenmeyers de 150 ml. Adiciona-se algumas gotas do indicador vermelho de metila e procede-se a titulação com hidróxido de sódio padronizado 0,1N conforme descrito no item 3.5.

❖ Realizava-se também a titulação em branco para se determinar o efeito da acidez da solução de H_2O_2 3%, cujo volume de soda 0,1N usado na titulação era descontado do volume obtido na titulação da solução H_2O_2/H_2SO_4. A solução para a titulação em branco era feita tomando-se duas alíquotas de 20 ml da solução de peróxido de hidrogênio 3%,

transferindo-se para um balão de 100ml e completando-se o volume da solução com água destilada e deionizada.

❖ Os cálculos envolvidos na obtenção dos valores da fração de SO_2 absorvida pelo sistema de borbulhamento já foram apresentados no item 3.2.2. É importante lembrar que como as titulações foram realizadas com alíquotas de 40 ml para a solução de H_2O_2/H_2SO_4 e 20ml para a titulação em branco, esses valores representam a quinta parte da quantidade total de soluto na solução H_2O_2/H_2SO_4 e H_2O_2, respectivamente, trocando-se, portanto, o valor de correção 20 para 5 na equação 3.3, conforme a equação 3.6.

$$F_{SO_2} = \frac{5\underline{V}\,N\,(V - V_B)}{2\,V_T} \tag{3.6}$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos do estudo da fluidodinâmica do sistema, do planejamento experimental empregado e do processo de adsorção de SO_2, tendo sido utilizado a análise estatística para determinar as melhores condições operacionais para o processo de adsorção estudado. É apresentada também uma comparação com dados da literatura e ainda a determinação dos coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial do processo.

4.1. Resultados do Estudo Fluidodinâmico

O efeito das placas distribuidoras no sistema é mostrado na figura 4.1 onde se pode avaliar suas perdas de pressão, cujos dados foram obtidos com o sistema sem sólido, tomando-se os valores da vazão e da queda de pressão. As informações sobre a distribuição dos furos nestas placas estão apresentadas no item 3.2.1 do capítulo 3.

Para este caso sabe-se que quanto maior a queda de pressão maior a perda de carga, com isso podemos observar que, em relação à perda de carga, as placas de vidro sinterizado apresentam valores muito maiores que as placas de aço. Dentre os dois tipos de placas verifica-se que as placas de aço têm comportamentos muito semelhantes, embora a placa de aço 2 tenha número de furos maior que a placa de aço 1 e que as placas de vidro 3 e 4 apresentam um comportamento similar.

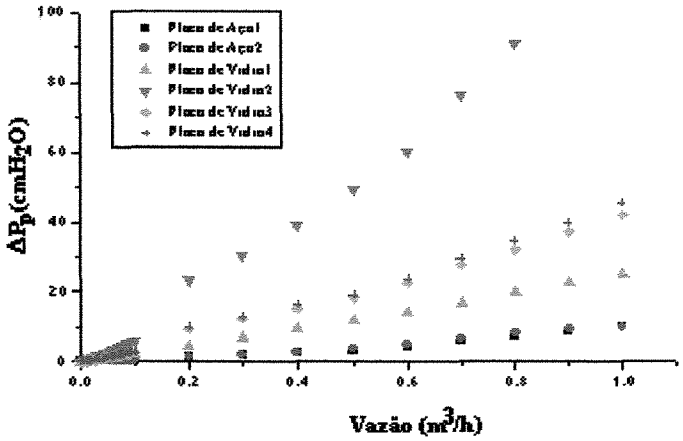


Figura 4.1. Curvas de variação de pressão para seleção da placa distribuidora a ser utilizada.

Durante os testes de fluidização, realizados de acordo com o planejamento do item 3.2.1 do capítulo 3, verificou-se que algumas placas distribuidoras não apresentaram boas condições de fluidização, provavelmente por possuírem porosidade irregular o que provoca grande perturbação no sistema, levando a maior dificuldade de distribuição homogênea do gás no leito e formação de canais preferenciais, desfavorecendo esse regime de contato. As figuras 4.2 e 4.3 correspondem a resultados de fluidização que mostram esse efeito para os diâmetros de partículas de 0,36 mm e 0,46 mm e altura de leito maior, onde a placa de vidro 2 não apresenta o perfil típico do regime de fluidização.

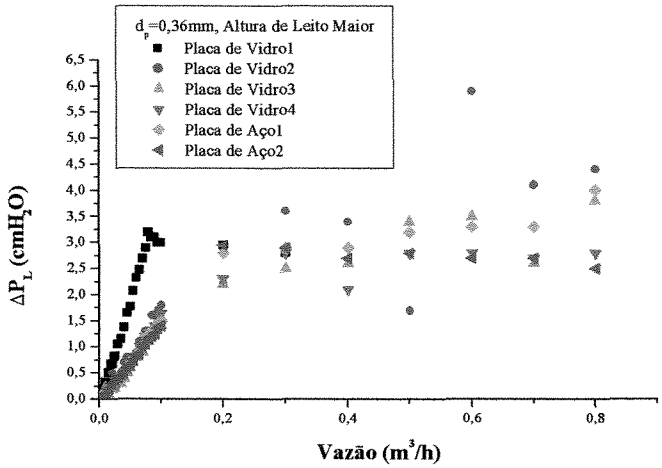


Figura 4.2. Fluidodinâmica da partícula de d_p igual a 0,36 mm para todas as placas distribuidoras.

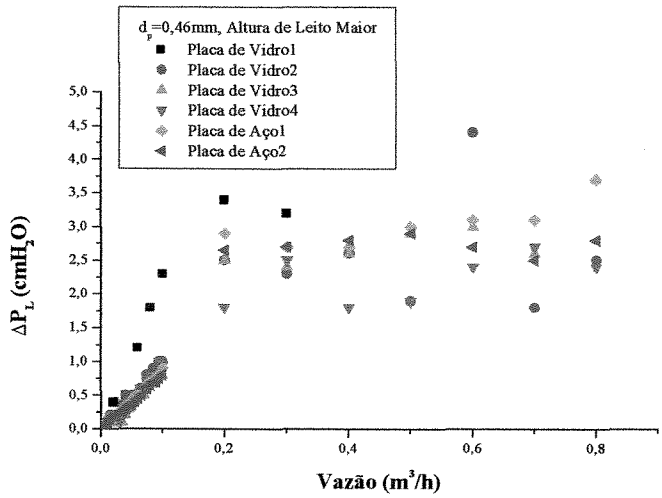


Figura 4.3. Fluidodinâmica da partícula de d_p igual a 0,46 mm para todas as placas distribuidoras.

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam a influência da altura do leito e do diâmetro da partícula no comportamento fluidodinâmico do mesmo.

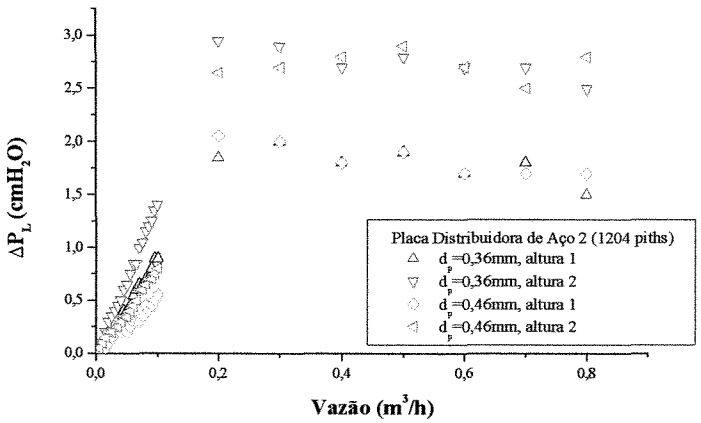


Figura 4.4. Fluidodinâmica das partículas de d_p igual a 0,36 mm e 0,46 mm para a placa de aço inox dois.

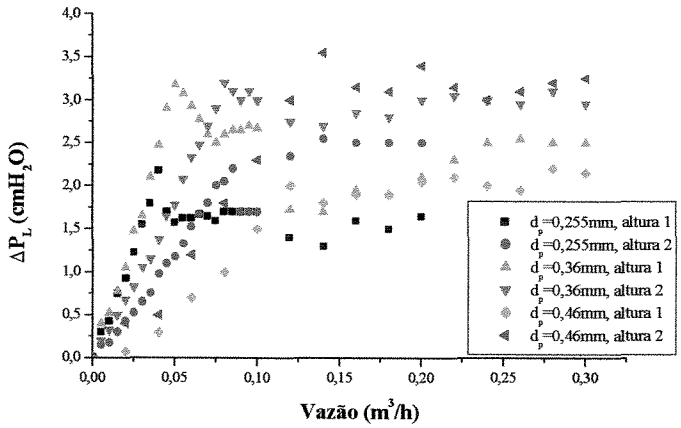


Figura 4.5. Fluidodinâmica da placa distribuidora de vidro um, para todas as condições.

Pode-se verificar pela figura 4.4, com placa distribuidora de aço inox, que a vazão de mínima fluidização para os dois diâmetros de partículas maiores é próxima de 0,2 m^3/h e que para vazões acima de 0,7 m^3/h o material sólido começa a ser arrastado do leito. Isto pode ser observado pela alteração no comportamento apresentado pelo gráfico em vazão superior a esta última. Os testes com partículas de diâmetro de 0,255 mm não forneceram bons resultados, visto que o material era arrastado a baixas vazões.

Esse comportamento não se verifica na figura 4.5, para placas distribuidoras de vidro, onde praticamente cada uma das seis condições obtidas apresenta uma região distinta de mínima fluidização. Além disso, a faixa de vazão para o início do arraste é inferior à observada na figura 4.4.

Em relação à influência do diâmetro da partícula no comportamento fluidodinâmico, pode-se verificar pelas figuras 4.4 e 4.5 que para uma mesma altura de leito a variação na queda de pressão foi pouco significativa quando se mudou o diâmetro da partícula. Por outro lado, esta variação foi bastante acentuada quando a altura do leito foi aumentada.

Pela figura 4.5 observa-se que a influência do diâmetro das partículas foi maior que a verificada na figura 4.4 devido, provavelmente, a melhor distribuição de poros neste tipo de placa.

Ao final da realização dos testes de fluidodinâmica, os sólidos utilizados foram submetidos a uma análise de distribuição granulométrica visando determinar a influência da atrição sobre o tamanho das partículas. Essa caracterização mostrou que as menores partículas foram as que apresentaram maior quebra de tamanho. Provavelmente, pelo fato de serem mais facilmente movimentadas pela corrente de ar sofrendo assim, uma maior influência da atrição devido ao impacto com as paredes do leito e ao impacto intrapartícula existente neste tipo de operação.

Com base nestes resultados fluidodinâmicos, foi então selecionada a placa de vidro 1 para utilização neste trabalho e diâmetro da partícula de adsorvente na faixa entre 0,25 e 0,36 mm.

4.2. Resultados do Planejamento Experimental

Os resultados dos testes de adsorção, obtidos segundo o planejamento fatorial 2^3 empregado, foram realizados em duplicata e estão apresentados na Tabela 4.1. Os ensaios de 1 a 4 referem-se à amostra de silicalita sem tratamento térmico (STT), enquanto que os ensaios 5 a 8 correspondem à amostra submetida a tratamento térmico (CTT).

Analisando-se os valores mostrados na Tabela 4.1 verifica-se que a capacidade da zeólita em adsorver o SO_2 é maior nos 10 primeiros minutos do experimento e tem queda acentuada entre os 20 e 25 minutos de processo. Contudo, nos ensaios 2 e 6, verifica-se um comportamento distinto em relação aos demais, visto que a capacidade da zeólita ainda se mantém relativamente elevada até os 20 primeiros minutos, sendo no ensaio 2 um pouco mais acentuado. Este fato sugere que as condições de processo e operação empregadas interferem na cinética de adsorção de SO_2.

A figura 4.6 representa a capacidade de adsorção do adsorvente por tempo referentes aos ensaios 2 e 6, e no qual pode-se observar que a capacidade de adsorção da silicalita é maior nos 20 primeiros minutos, diminuindo com o tempo. Observa-se, ainda, que a zeólita submetida ao tratamento térmico apresentou uma queda na capacidade de remoção de SO_2 mais acentuada no período final do processo em comparação com a zeólita sem tratamento. Este fato pode ser decorrência da sinterização de alguma impureza que estivesse presente na zeólita, promovendo a obstrução de alguns poros do adsorvente.

Tabela 4.1. Resultados dos testes experimentais de adsorção de acordo com o planejamento fatorial empregado.

	Fatores			Resposta		
Ensaios	**Conc. Inicial de SO_2 (ppm)**	**Inventário de Adsorvente (g)**	**Tempo (min)**	**Capacidade de Remoção (%)**	**Capacidade de Remoção (%) (replicata)**	**Média da Capacidade de Remoção (%)**
1	2200	12	10	82,2	75,00	78,60
			15	43,91	50,04	46,98
			20	35,04	28,84	31,94
			25	1,74	0,37	1,06
2	2200	20	10	95,38	93,29	94,34
			15	61,63	77,44	69,54
			20	66,76	58,66	62,71
			25	28,82	38,03	33,42
3	4000	12	10	75,02	80,29	77,66
			15	26,07	36,44	31,26
			20	21,58	18,24	19,91
			25	18,11	15,40	16,76
4	4000	20	10	80,38	91,85	86,12
			15	46,67	69,80	58,24
			20	39,57	40,57	40,07
			25	14,40	22,13	18,26
5	2200	12	10	75,22	63,62	69,42
			15	55,03	42,76	48,92
			20	13,48	17,76	15,62
			25	10,11	9,80	9,96
6	2200	20	10	91,71	89,32	90,52
			15	82,27	78,85	80,56
			20	26,98	24,63	25,80
			25	26,98	11,03	19
7	4000	12	10	57,36	35,89	46,62
			15	17,76	22,94	20,35
			20	22,81	26,48	24,64
			25	15,49	27,52	21,50
8	4000	20	10	83,70	79,72	81,71
			15	55,94	21,86	38,90
			20	32,00	22,56	27,28
			25	13,97	15,96	14,96

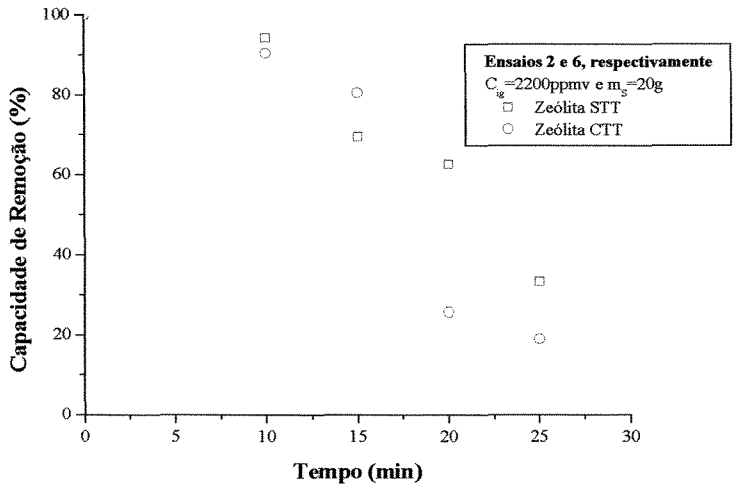


Figura 4.6. Perfis da capacidade de adsorção da zeólita com o tempo, para as condições dos ensaios 2 e 6, conforme dados da Tabela 4.1.

Todos os demais ensaios apresentaram perfis semelhantes ao da figura 4.7, onde se pode verificar a pequena influência da aplicação do tratamento térmico ao adsorvente no período determinante do processo de adsorção, em contraste ao observado na figura 4.6. Apesar deste contraste, na análise global dos resultados, o que se pode verificar é que a aplicação do tratamento térmico ao material adsorvente não representou aumento significativo na capacidade remoção de SO_2.

Com os valores obtidos através do planejamento fatorial, conforme a tabela 4.1, pode-se aplicar a metodologia de superfícies de respostas para a análise das variáveis que influenciam o processo de adsorção e apresentam os melhores resultados para o mesmo. Estas superfícies são construídas mantendo-se um parâmetro constante e fazendo-se variar os outros dois. Para a visualização destas superfícies, curvas de níveis são construídas com uma representação bidimensional da superfície modelada, simbolizando linhas em que a resposta é constante.

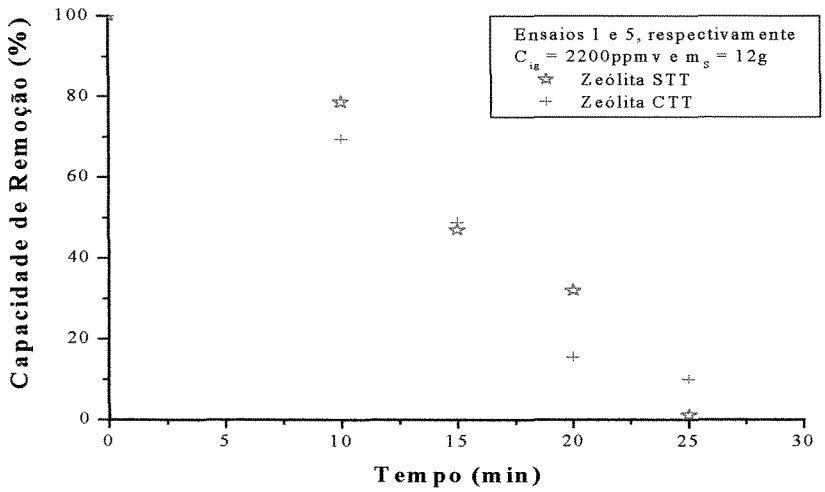
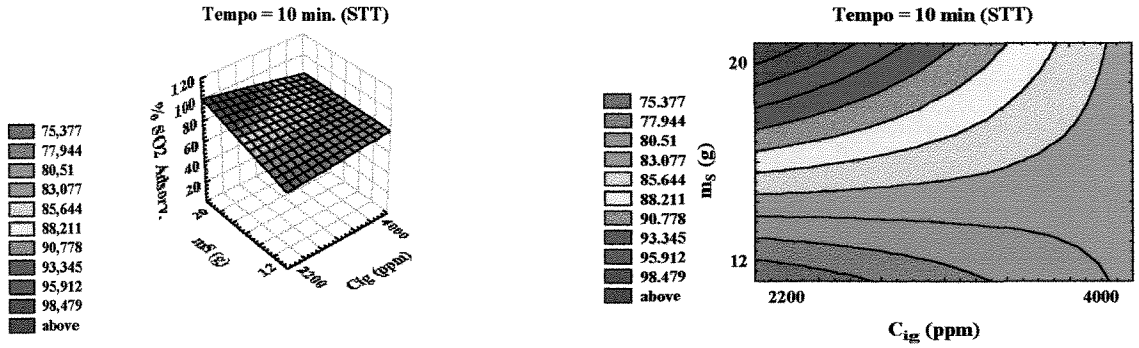


Figura 4.7. Perfis da capacidade de adsorção da zeólita com o tempo, para as condições dos ensaios 1 e 5, conforme dados da Tabela 4.1.

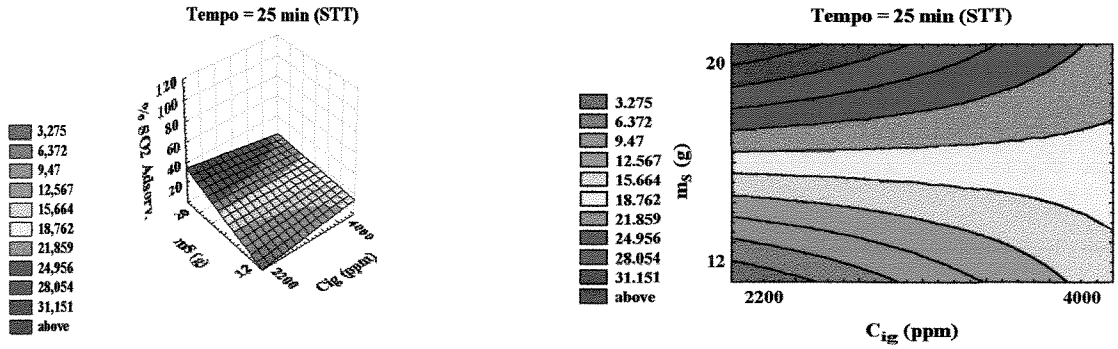
Foram elaborados 12 gráficos de superfícies de resposta e outros 12 correspondentes às curvas de níveis, num total de 24 para cada uma das amostras de zeólitas, os quais encontram-se representados nas figuras 4.8 a 4.19. Através da análise desses gráficos observou-se que o maior percentual de eficiência de remoção de SO_2 pelo processo de adsorção em leito fluidizado ocorreu sempre às condições de menor valor da concentração de SO_2 na alimentação da coluna e para o maior valor de inventário de adsorvente empregado, ao longo do tempo de processo. Comparando os gráficos das figuras 4.8 a 4.13 com os das figuras 4.14 a 4.19 pode-se verificar que o tratamento térmico aplicado ao adsorvente não apresentou influência significativa sobre o grau de eficiência de remoção de SO_2 no processo.

As figuras 4.8 a 4.13 representam as Superfícies de Resposta (a) e Curvas de nível (b) para o processo de remoção de SO_2 por adsorção em leito fluidizado para as condições empregadas nos ensaios 1 a 4.



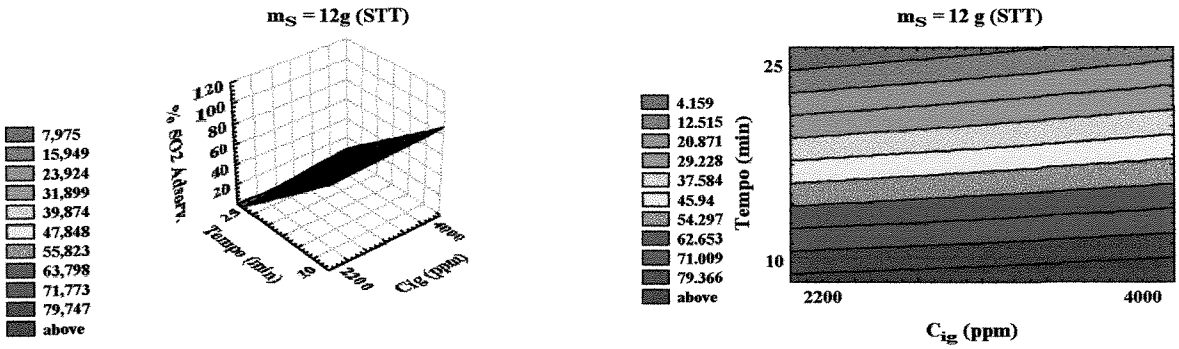
(a) **(b)**

Figura 4.8. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 10 minutos.



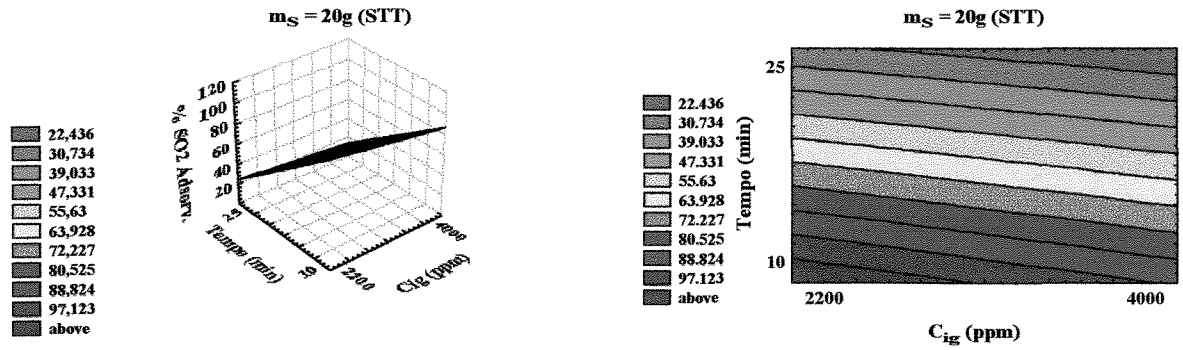
(a) **(b)**

Figura 4.9. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 25 minutos.



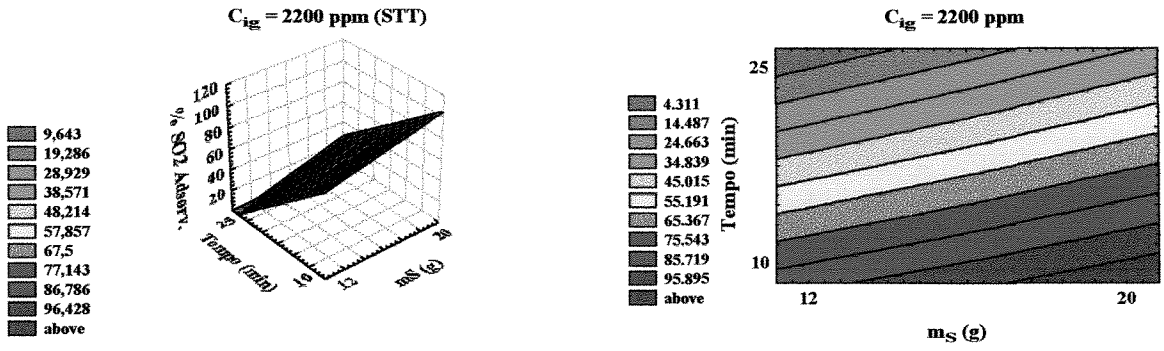
(a) (b)

Figura 4.10. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 12g.



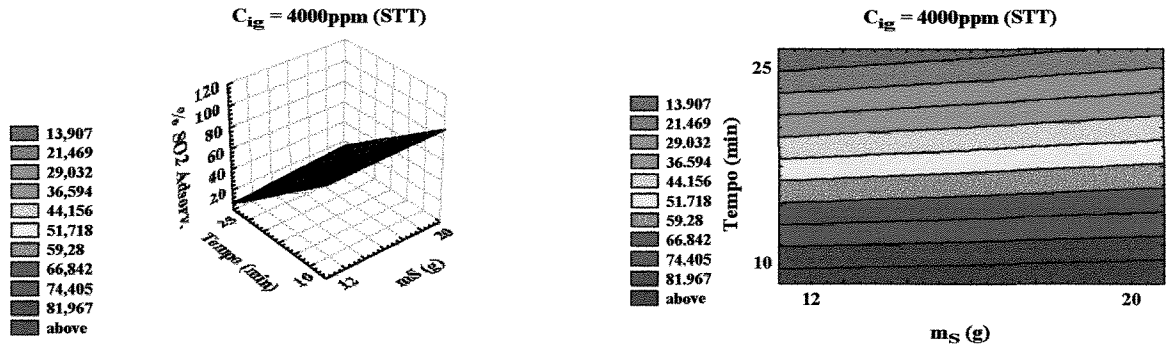
(a) (b)

Figura 4.11. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 20g.



(a) (b)

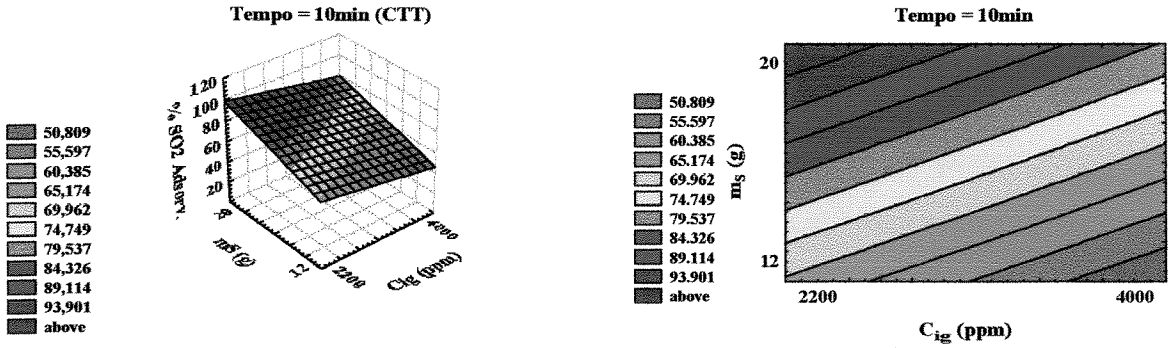
Figura 4.12. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 2200 ppm.



(a) (b)

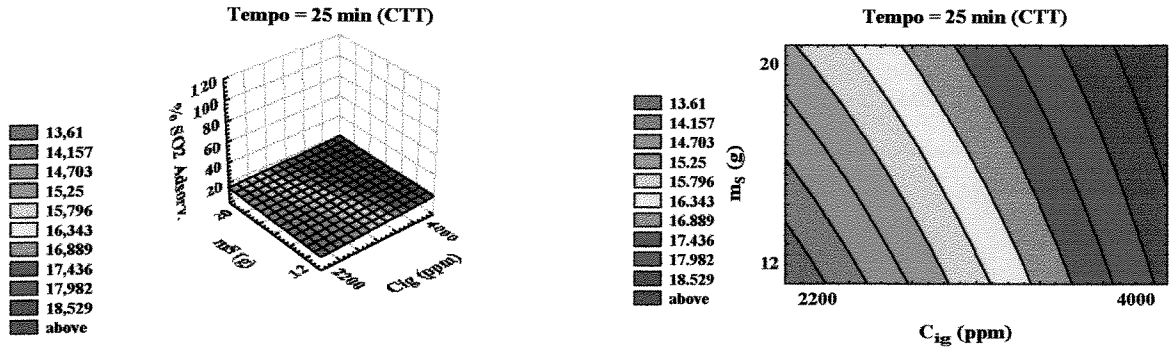
Figura 4.13. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 4000 ppm.

As Figuras 4.14 a 4.19 representam as Superfícies de Resposta (a) e Curvas de nível (b) para o processo de remoção de SO_2 por adsorção em leito fluidizado para as condições empregadas nos ensaios 5 a 8.



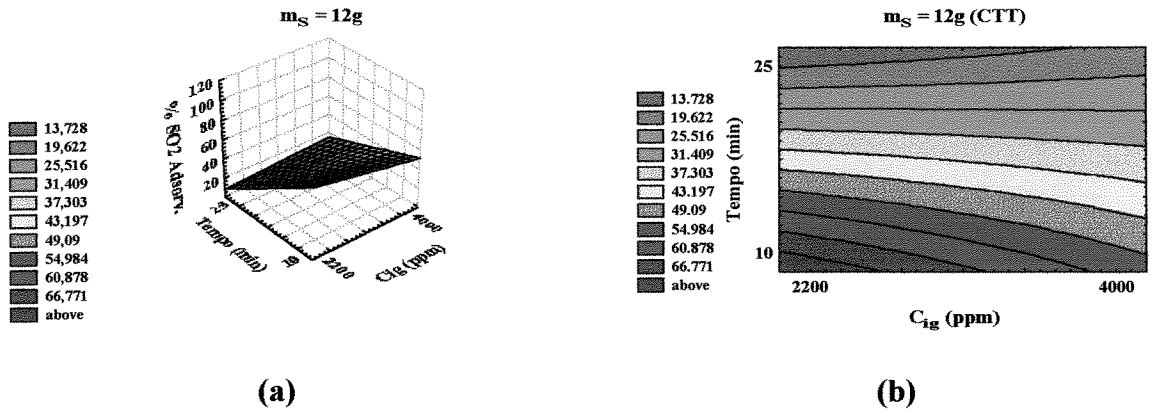
(a) **(b)**

Figura 4.14. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 10 minutos.



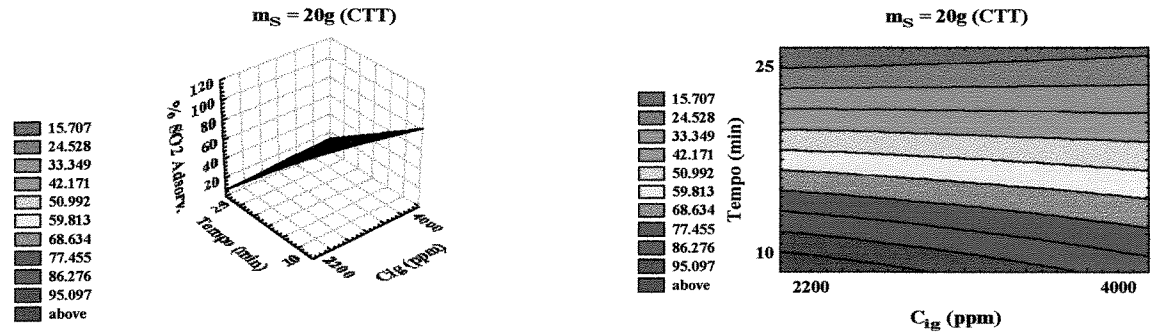
(a) **(b)**

Figura 4.15. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 25 minutos.



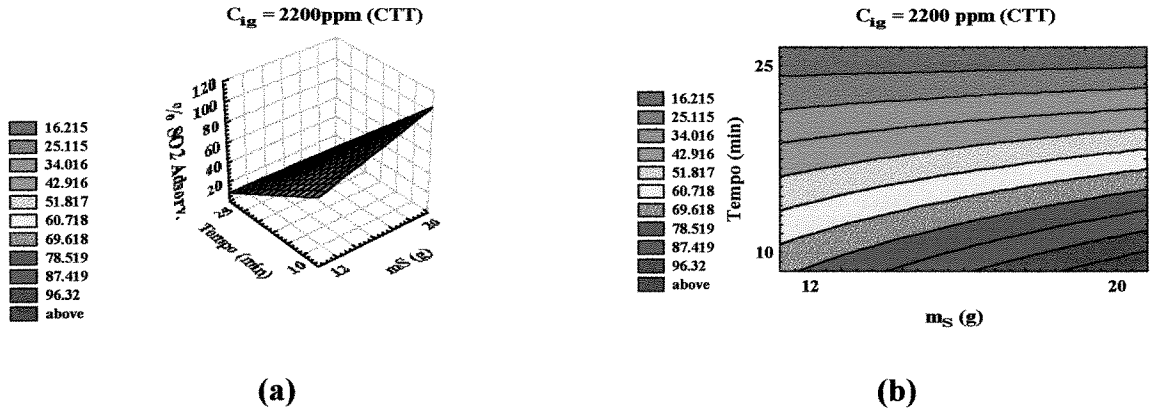
(a) **(b)**

Figura 4.16. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 12g.



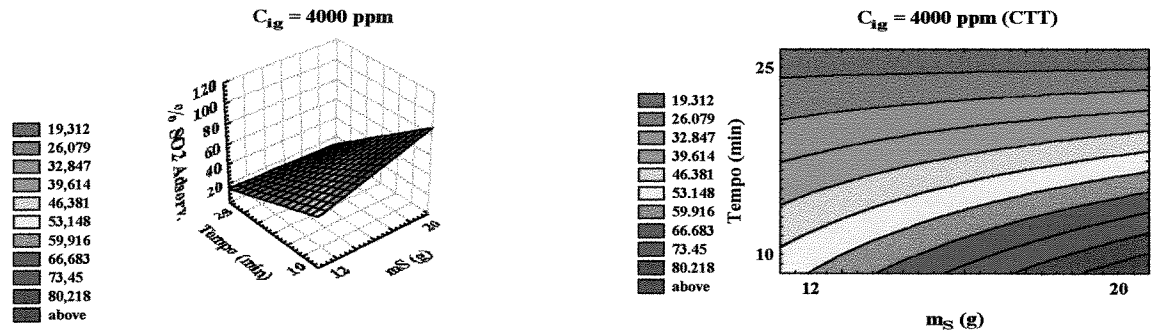
(a) **(b)**

Figura 4.17. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 20g.



(a) **(b)**

Figura 4.18. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 2200 ppm.



(a) **(b)**

Figura 4.19. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 4000 ppm.

Através da utilização do software STATISTICA foram elaboradas Cartas de Efeitos Padronizados, mostrados nas figuras 4.20 e 4.21, as quais permitem, também, determinar as variáveis significativas para cada grupo de ensaios realizados. Verifica-se que para os ensaios de 1 a 4, em que a zeólita não sofreu tratamento térmico, as variáveis que influenciaram o processo de remoção de SO_2 foram o tempo, o inventário do adsorvente e em menor grau a interação entre o inventário e a concentração inicial de SO_2. Para os ensaios de 5 a 8, com o adsorvente termicamente tratado, as variáveis significativas foram o tempo, o inventário de adsorvente e a interação entre ambos, e em menor grau a interação entre a concentração de SO_2 e o tempo.

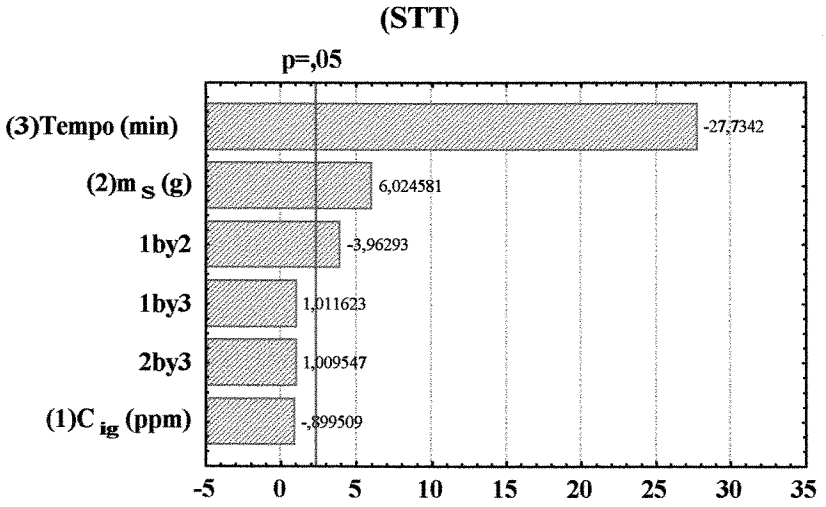


Figura 4.20. Carta de Efeitos Padronizados para os ensaios com adsorvente sem tratamento térmico (STT).

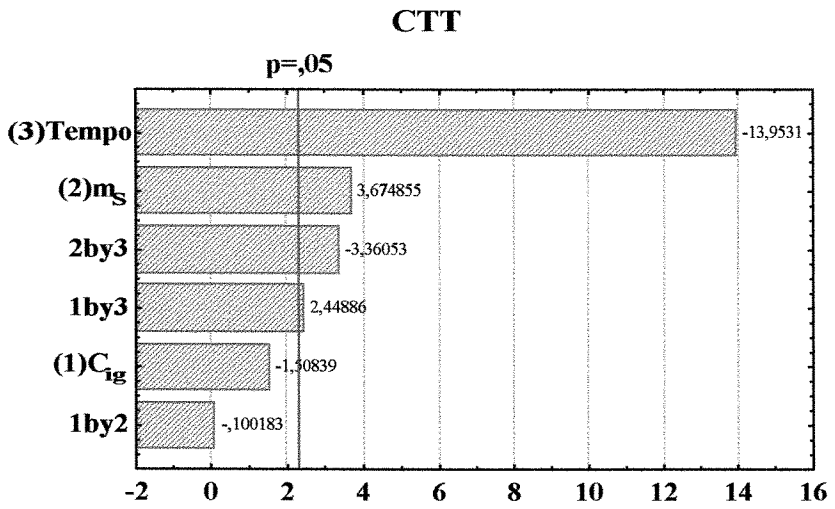


Figura 4.21. Carta de Efeitos Padronizados para os ensaios com adsorvente com tratamento térmico (CTT).

4.2.1. Resultados do Planejamento Fatorial com Ponto Central – Análise Estatística

Uma vez determinado que o tratamento térmico aplicado a zeólita não apresentou influência significativa sobre a eficiência de remoção de SO_2 no processo de adsorção, partiu-se para um estudo estatístico mais detalhado dos resultados obtidos com a zeólita sem tratamento térmico visando à complementação do planejamento inicialmente proposto, o que permitiu a obtenção da estimativa do erro experimental associada aos ensaios. Para tanto, foi necessário a realização de três ensaios, em duplicata, nas condições correspondentes às intermediárias entre os dois níveis atribuídos a cada variável (nível 0 ou Ponto Central). Assim, um novo planejamento foi executado, cujas condições dos ensaios estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Fatores e valores de cada um dos níveis para o novo planejamento.

FATORES	NÍVEIS		
	Inferior (-)	**Central (0)**	**Superior (+)**
1- Concentração de SO_2 na corrente de entrada – $\mathbf{C_{ig}}$ (ppm)	2200	3100	4000
2- Inventário de adsorvente - $\mathbf{m_S}$ (g)	12	16	20
3- Tempo de Adsorção – **t** (min)	10	17,5	25

Desta forma, com os resultados obtidos do novo planejamento foi possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis sobre as respostas, determinar quais foram os efeitos mais significativos e ajustar empiricamente um modelo linear ou de 1ª ordem, correlacionando-se as variáveis e as respostas (Rodrigues, 1993). Caso o modelo de 1ª ordem não apresente uma boa correlação com os dados experimentais é possível complementar o planejamento fatorial inicial realizando-se mais 2n (sendo n o número de fatores do planejamento) ensaios segundo configuração "estrela" (Khuri e Cornell, 1987) para se obter um modelo quadrático ou de 2ª ordem. Para este trabalho não foi necessária a realização de ensaios nesta configuração, visto que os resultados obtidos com o planejamento empregado foram satisfatórios, conforme será apresentado nos parágrafos subseqüentes.

A Tabela 4.3 apresenta a matriz do planejamento fatorial 2^3 com ensaios no ponto central bem como os resultados obtidos pelos mesmos. A realização de ensaios no ponto central significa que três níveis de cada variável foram varridos e não apenas dois, e com isso permitiu uma melhor verificação se há ou não falta de ajuste para um modelo linear.

Na Tabela 4.3 os fatores foram apresentados segundo os valores em código dos níveis estudados, isto é, -1 para o nível inferior, 0 para o ponto central e 1 para o nível superior. Os ensaios de 12 a 22 (com indicação 2) representam a duplicata dos ensaios de 1 a 11.

Tabela 4.3. Matriz do planejamento fatorial com ensaios no ponto central.

ENSAIOS	TIPO DO ENSAIO	FATORES			RESPOSTA
		C_{ig}	M_S	t	% SO_2 Adsorvida
1	1	-1	-1	-1	82,20
2	1	1	-1	-1	75,02
3	1	-1	1	-1	95,38
4	1	1	1	-1	80,38
5	1	-1	-1	1	1,74
6	1	1	-1	1	18,11
7	1	-1	1	1	28,82
8	1	1	1	1	14,40
9	1	0	0	0	64,19
10	1	0	0	0	63,46
11	1	0	0	0	60,58
12	2	-1	-1	-1	75,00
13	2	1	-1	-1	80,29
14	2	-1	1	-1	93,29
15	2	1	1	-1	91,85
16	2	-1	-1	1	0,37
17	2	1	-1	1	15,40
18	2	-1	1	1	38,03
19	2	1	1	1	22,13
20	2	0	0	0	63,19
21	2	0	0	0	62,58
22	2	0	0	0	61,46

A Tabela 4.4 apresenta os resultados dos efeitos principais no processo de adsorção estudado para a amostra de adsorvente sem tratamento térmico e com ensaios no ponto central.

O modelo de análise proposto pela técnica do Planejamento Fatorial segue uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de ±95%. Quando ambos os intervalos têm sinais iguais esses limites mostram que o fator em questão é estatisticamente significativo, isto é, há uma relação de proporcionalidade entre os resultados observados e os fatores em questão. Por outro lado, quando os limites do intervalo têm sinais opostos, há a probabilidade de que o verdadeiro valor do efeito seja zero, denotando com isso que não há evidência suficiente para manter o fator em questão no modelo. Neste último caso, o fator é dito suficiente não significativo.

Tabela 4.4. Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção com zeólita sem tratamento térmico e com ponto central.

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALOS DE CONFIANÇA	
			-95%	+95%
Média	53,9941*	0,822887*	51,8132*	56,1750*
1. Concentração Inicial de SO_2 (C_{ig})	-2,1563	1,929841	-7,2709	2,9584
2. Inventário de Adsorvente (m_S)	14,5188*	1,929841*	9,4041*	19,6334*
3. Tempo de Adsorção (t)	-66,8013*	1,929841*	-71,9159*	-61,6866*
Interação 1 com 2	-9,5338*	1,929841*	-14,6484*	-4,4191*
Interação 1 com 3	2,4263	1,929841	-2,6884	7,5409
Interação 2 com 3	2,4213	1,929841	-2,6934	7,5359

* Estatisticamente significativos

Desta forma, na Tabela 4.4 são estatisticamente significativos os efeitos assinalados com o sinal (*) para os fatores (2) Inventário de adsorvente e (3) tempo de processo. Este fato pode ser mais bem visualizado pela análise da Figura 4.22, que mostra a relação destes efeitos, na qual os valores estimados que estão abaixo de 5% (p=0.05) não são significativos.

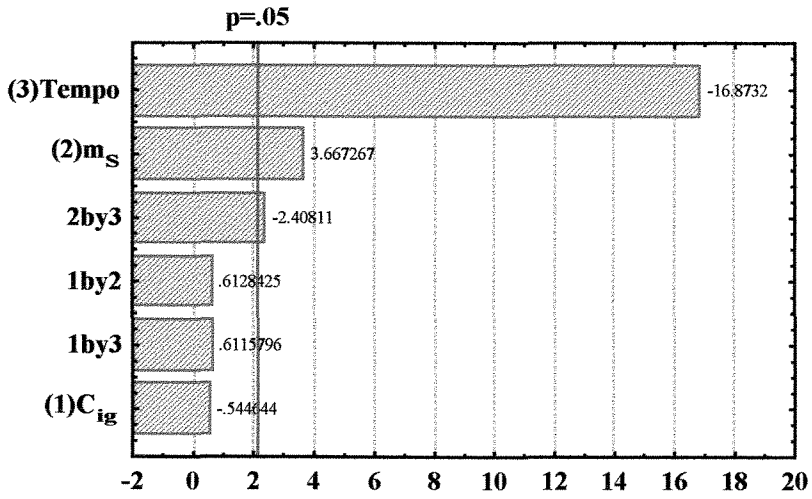


Figura 4.22. Carta de Efeitos Padronizados para o processo de adsorção.

Com base nos efeitos significativos apresentados, é proposto um modelo que relaciona a porcentagem de SO_2 adsorvida com os fatores estudados. Neste caso, obteve-se a equação de ajuste (4.1):

$$\%ADS = 53{,}9941 + 7{,}2594\, m_S - 33{,}401t - 4{,}7669\, (m_S).C_{ig} \qquad (4.1)$$

sendo:

%ADS = porcentagem de SO_2 adsorvida no processo

t = tempo

m_S = inventário de adsorvente

C_{ig} = concentração inicial de SO_2

É importante observar que estes modelos usam valores codificados para as variáveis, ou seja, valores –1, 0 e 1.

Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto pode-se observar a relação entre o valor predito pelo modelo e o valor observado experimentalmente para %ADS, como pode ser visto na figura 4.23.

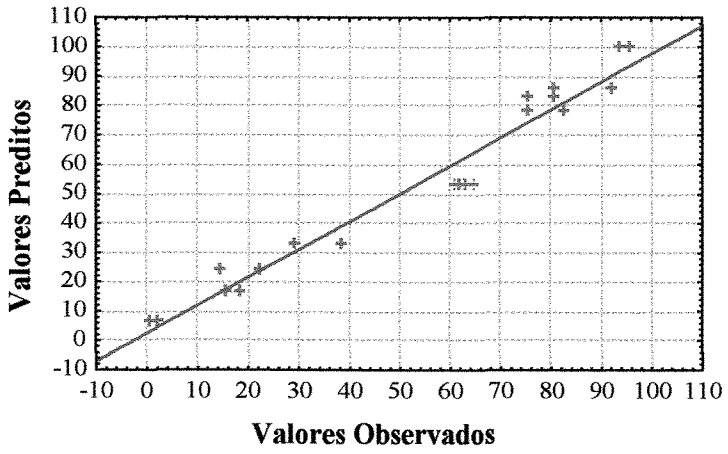


Figura 4.23. Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de adsorção.

O exame dos resíduos deixados pelo modelo é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que apresente resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo, todas as suas previsões coincidiriam com os resultados observados (Barros Neto et al., 1995).

A reta de coeficiente angular unitário da Figura 4.23 representa a igualdade entre os valores, enquanto que os pontos assinalados correspondem aos valores observados. A pouca dispersão em torno da reta nos fornece um indicativo da confiabilidade do modelo. Porém, conclusões sobre a validade do modelo só podem ser consideradas fazendo-se a análise da variância dos resultados, conforme pode ser visto na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Análise da Variância (ANOVA) dos Ensaios com ponto central.

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	18733,71	3	6244,5680
Resíduos (r)	1361,3870	18	75,6326
Falta de Ajuste (F_{AJ})	2197,4470	5	439,4893
Erro Puro (EP)	3558,8330	13	273,7564
TOTAL	20095,09	21	

Na análise de Variância, a significância estatística da regressão é um parâmetro importante. Se a razão entre a média quadrática devido à regressão (MQ_R) e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_r) for superior à distribuição estatística F, no intervalo de confiança desejado, a possibilidade de que o fator estudado seja nulo deve ser descartada. De acordo com a Tabela 4.5 (ANOVA) tem-se que:

$$MQ_R/MQ_r = 82,56 \qquad (4.2)$$

Na distribuição estatística F, considerando 3 graus de liberdade para MQ_R e 18 para MQ_r, num intervalo de confiança de 95%, encontramos o $F_{0,95,3,18} = 3,16$ (valor tabelado na distribuição F, 95%, $\nu_1 = 3$ e $\nu_2 = 18$, segundo Barros Neto et al., 1995). Como $MQ_R/MQ_r > F$, a regressão representada pelo modelo é significativa.

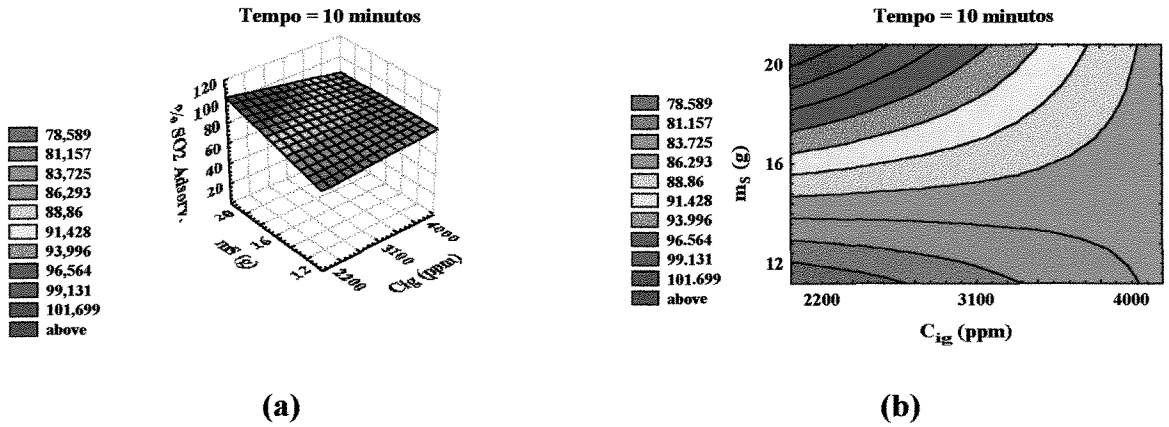
Outro parâmetro observado através da ANOVA é a evidência ou não de falta de ajuste entre os valores previstos e os observados. Isto é feito verificando a relação entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a media quadrática devido ao erro puro (MQ_{FAJ}/MQ_{EP}). Quanto maior for esta razão, em relação à distribuição F num intervalo de confiança especificado, maior a tendência do modelo proposto não ajustar bem os valores observados. Assim, para o caso em questão, tem-se a seguinte correlação:

$$MQ_{FAJ}/MQ_{EP} = 1,60 \qquad (4.3)$$

Na distribuição estatística F, considerando 5 graus de liberdade para MQ_{FAJ} e 13 para MQ_{EP}, num intervalo de confiança de 95%, encontramos $F_{0,95,5,13} = 3,03$ (valor tabelado na distribuição F, 95%, $\nu_1 = 5$ e $\nu_2 = 13$, conforme Barros Neto et al., 1995). Como $MQ_{FAJ}/MQ_{EP} < F$, não há evidência de falta de ajuste do modelo.

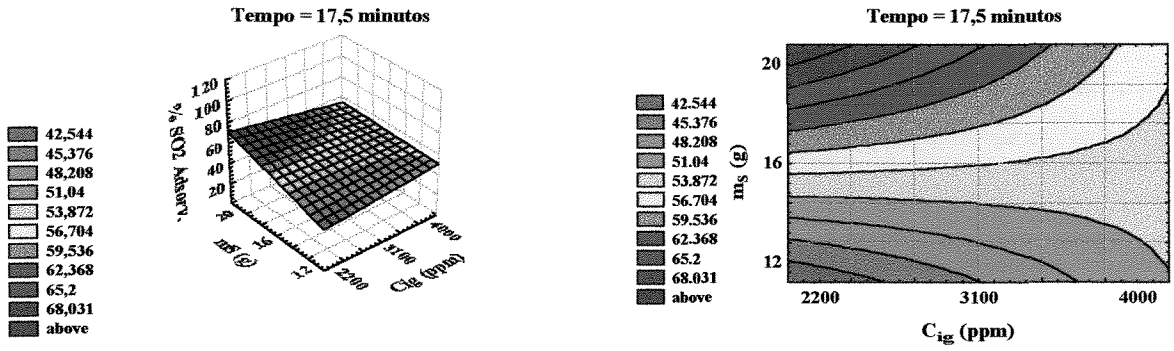
Finalmente, pode-se dizer que o modelo da equação 4.1, fornecido pelo planejamento fatorial para o processo de adsorção estudado mostrou-se significativo e consegue ajustar bem os valores observados nos ensaios experimentais.

As figuras 4.24 a 4.32 apresentam as superfícies de resposta (a) e as curvas de nível (b) correspondentes obtidas para o planejamento da tabela 4.3 e que apresentam a relação entre as variáveis e a resposta, nos níveis inferiores e superiores.



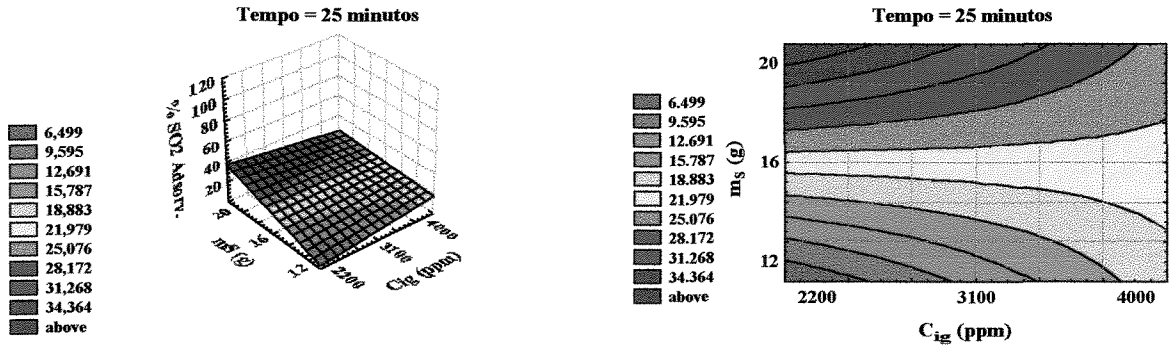
(a) **(b)**

Figura 4.24. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 10 minutos.



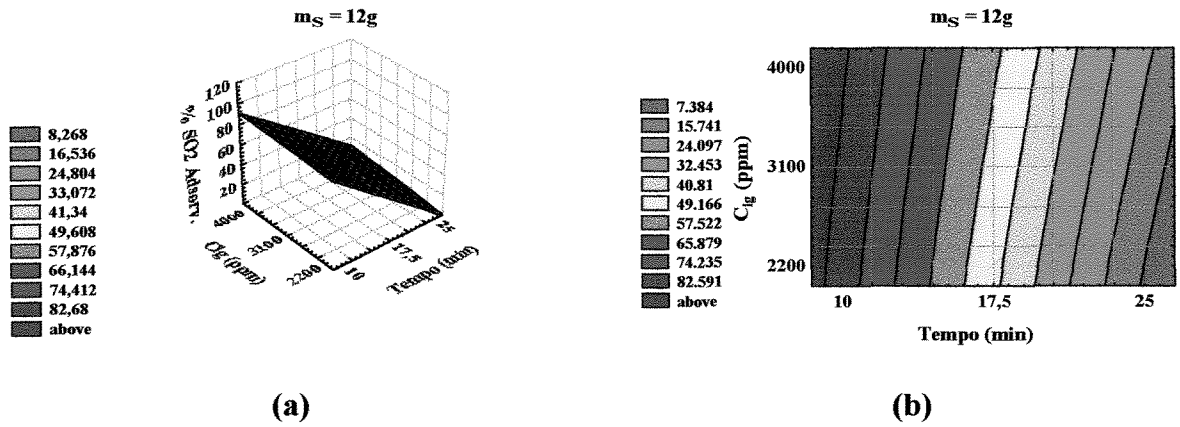
(a) **(b)**

Figura 4.25. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 17,5 minutos.



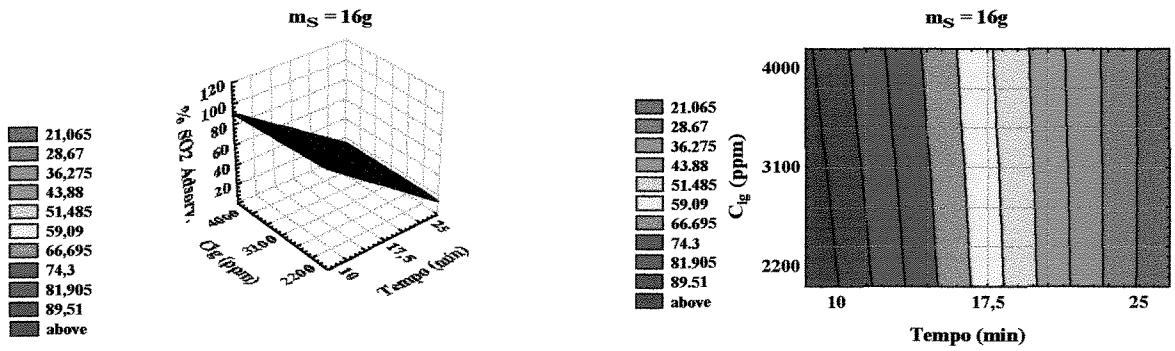
(a) **(b)**

Figura 4.26. Superfícies de respostas (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando tempo de processo igual a 25 minutos.



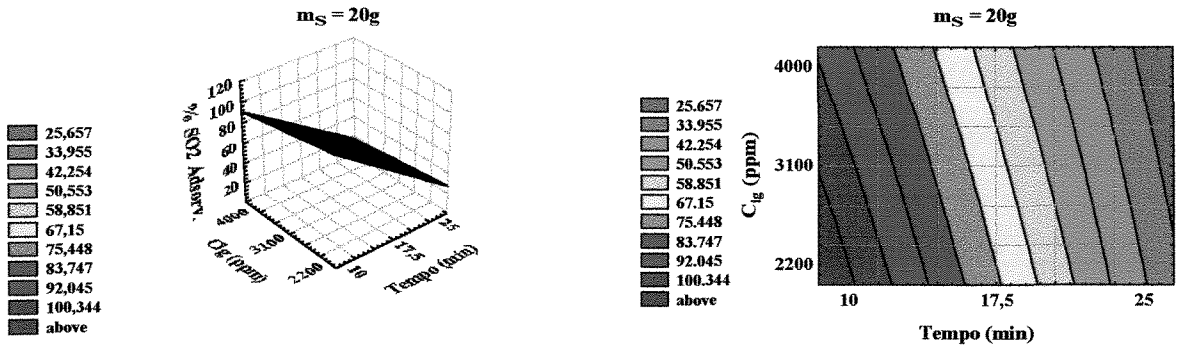
(a) **(b)**

Figura 4.27. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 12g.



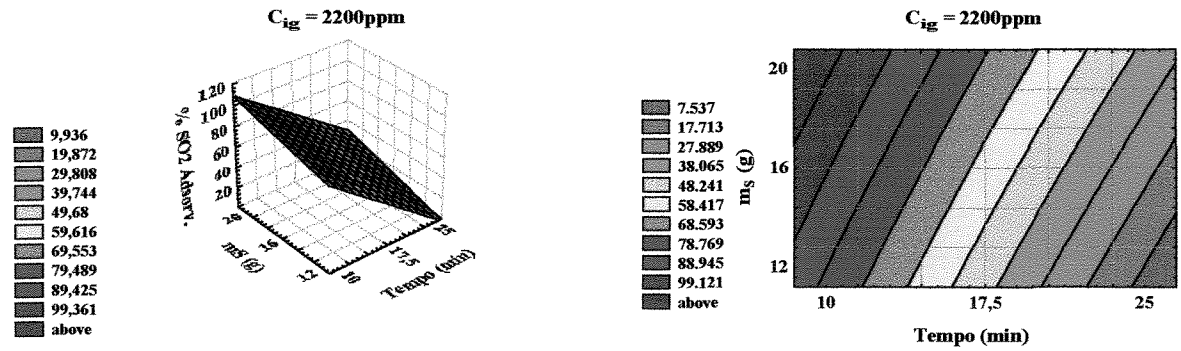
(a) **(b)**

Figura 4.28. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 16g.



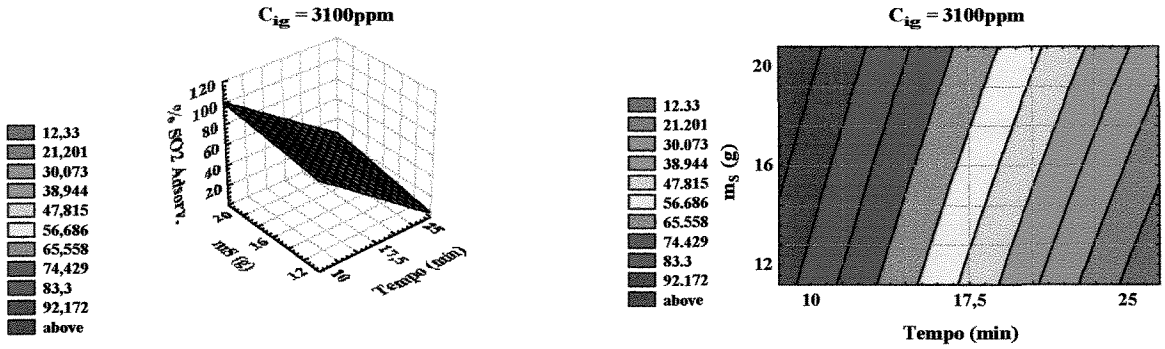
(a) **(b)**

Figura 4.29. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando inventário de adsorvente igual a 20g.



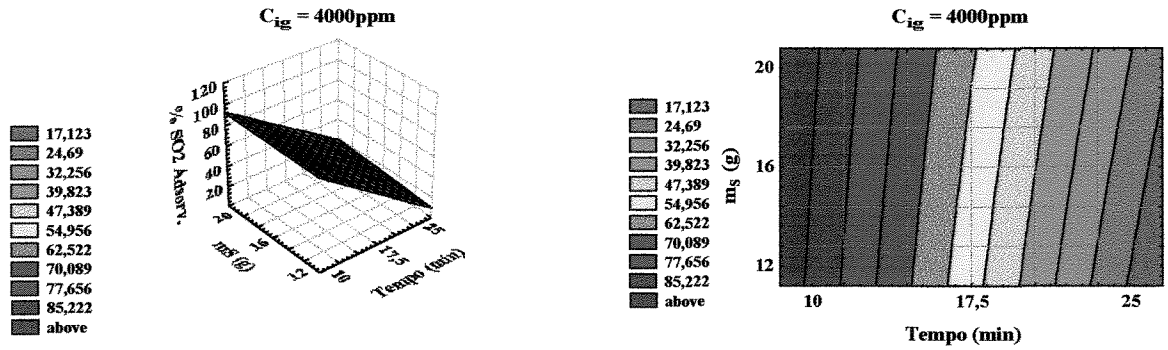
(a) **(b)**

Figura 4.30. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 2200 ppm.



(a) (b)

Figura 4.31. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 3100 ppm.



(a) (b)

Figura 4.32. Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para o processo de adsorção de SO_2 considerando concentração inicial de SO_2 igual a 4000 ppm.

Pela análise dos gráficos mostrados nas figuras 4.24 a 4.32 pode-se tirar as mesmas conclusões apresentadas no item anterior, o que nos fornece definitivamente as condições a serem empregadas nos experimentos finais do processo de adsorção e que são apresentadas a seguir.

4.2.2. Conclusões do Planejamento Fatorial

Foi estudado o processo de adsorção de SO_2 em um sistema de leito fluidizado através do emprego da técnica de Planejamento Fatorial Completo de Dois Níveis, tendo como variáveis de análise a concentração inicial de SO_2, o inventário de adsorvente e o tempo de processo, bem como foi considerada a possibilidade da aplicação de um tratamento térmico em amostra do adsorvente.

Pela análise das figuras 4.24 a 4.32 verificou-se que o comportamento da capacidade de remoção de SO_2 pelo adsorvente foi maior para o nível superior de inventário de sólido adsorvente e inferior de concentração de SO_2 na mistura gasosa de entrada no leito ao longo do tempo de adsorção estudado, ou seja, 20g de adsorvente e 2200 ppm de SO_2, conforme se observa pela posição das faixas de coloração avermelhada (região de maior percentual de remoção de SO_2) nos gráficos dessas figuras. Essas são as condições que deverão ser empregadas na realização dos testes finais de adsorção.

Entretanto, em função da pouca disponibilidade do adsorvente silicalita, optou-se por utilizar 16g deste material nos testes finais de adsorção, visto que a capacidade de remoção de SO_2 apresentava a mesma ordem de grandeza para o inventário de adsorvente igual a 20g.

Pôde-se concluir também que a aplicação do tratamento térmico ao adsorvente não representou aumento significativo na sua capacidade de remoção de SO_2, e que as condições de processo e operação empregadas, no caso inventário de adsorvente e tempo, interferem na cinética de adsorção de SO_2.

4.3. Resultados dos Testes de Adsorção

Os resultados obtidos pelo planejamento fatorial forneceram as condições experimentais adequadas a serem empregadas para a conclusão dos testes do processo de adsorção, quais sejam: inventário de adsorvente igual a 16g, e concentração inicial de SO_2 igual a 2200 ppm. Contudo, houve uma pequena modificação no valor da concentração inicial de SO_2 a ser empregada decorrente de ajuste para correção de um desgaste na válvula de controle do rotâmetro, que passou de 2200 ppm para 2400 ppm. Este fato, entretanto, não alterou as conclusões fornecidas pelo planejamento experimental, o que foi evidenciado em testes preliminares realizados. Os experimentos foram realizados em

duplicata, sendo que os dados apresentados correspondem a média aritmética dos valores obtidos.

Nestas condições realizaram-se estudos visando a determinação:

- Do tempo de processo necessário para que o material adsorvente atinja sua capacidade máxima de adsorção, através das curvas de ruptura, e
- Dos parâmetros cinéticos envolvidos no processo de adsorção em estudo, através da obtenção das isotermas e dos coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial na coluna.

Os resultados do processo de adsorção de SO_2 no sistema de leito fluidizado foram comparados com trabalhos encontrados na literatura. Para melhor acompanhamento das análises optou-se pela apresentação de uma revisão sucinta do assunto e de trabalhos diretamente utilizados neste estudo.

As curvas de ruptura representam o intervalo de tempo necessário para a saturação do leito. Através delas pode-se analisar a eficiência de separação (capacidade de adsorção) bem como a capacidade dinâmica do adsorvente (Veiga, 1995).

A figura 4.33 representa a curva de ruptura típica para um sistema com um único componente, a qual possui a forma da letra "S". Pode-se observar nesta figura a representação do tempo de breakpoint, t', e o tempo estequiométrico, t^*, os quais representam o ponto relativo ao momento em que o leito de adsorvente começa a saturar e o momento em que a capacidade máxima do sistema é alcançada, respectivamente (Tantet, 1993).

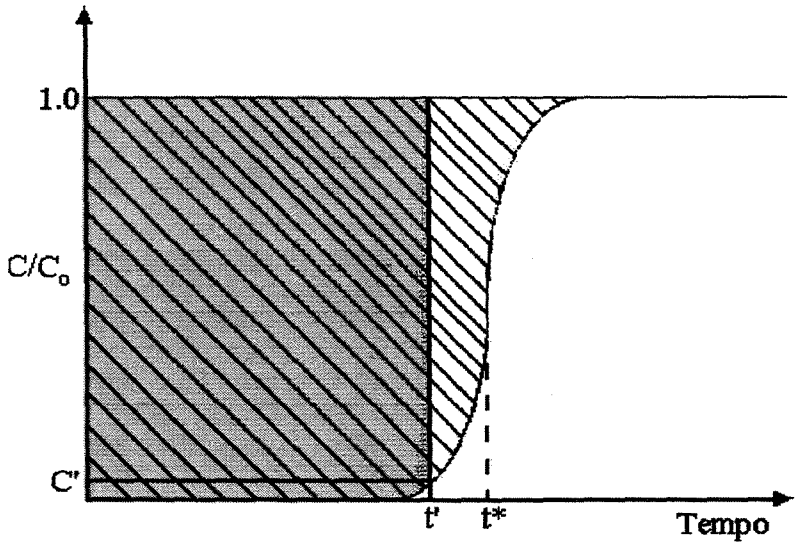


Figura 4.33. Modelo típico de uma curva de ruptura teórica (Tantet, 1993).

Informação qualitativa em relação à resistência a transferência de massa também pode ser obtida pela forma da curva de ruptura. Se a zona de transferência de massa é estreita a curva de ruptura será mais inclinada, como pode ser observado pela Figura 4.34a, enquanto que se a zona de transferência de massa for mais ampla a curva de ruptura será mais alongada como se observa pela figura 4.34b.

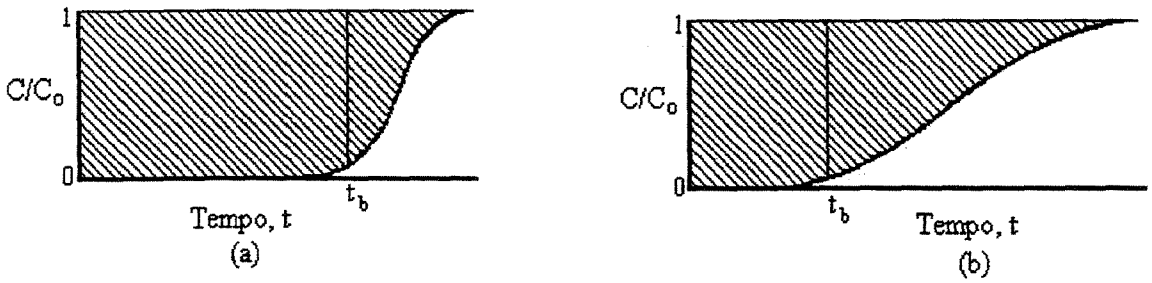


Figura 4.34. Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) uma zona de transferência de massa ampla.

Os valores obtidos nos testes de adsorção, realizados no sistema de leito fluidizado, e que foram divididos em quatro conjuntos de corrida experimental, são apresentados a seguir.

4.3.1. Testes Experimentais do Processo de Adsorção

Foram realizadas, inicialmente, quatro corridas de adsorção, (a), (b), (c) e (d), visando a determinação da continuidade, variando-se o tempo de processo de adsorção, dos valores obtidos pela metodologia de análise de absorção de SO_2 empregada. Os resultados da fração molar de SO_2 (F_{SO2}) na corrente de saída do leito, os valores correspondentes a concentração de SO_2 (C_{SO2}) em ppm e mg/m^3 (calculados conforme descrito no item 3.3 do capítulo 3), em função do tempo de coleta no sistema absorvedor (conjunto de miniborbulhadores), para os quatro testes estão apresentados nas Tabelas 4.6 a 4.9. As condições de operação do processo foram:

$T = 25°C\ (\pm 1°C)$ $\qquad$ $Q_o = 0{,}12\ m^3/h$

$m_S = 16g$ $\qquad$ $C_o = 2400\ ppm = 6282{,}72\ mg/m^3$

$\overline{d}_p = 0{,}31mm$ $\qquad$ $\rho_p = 2{,}298\ g/cm^3$

Os valores referentes a porcentagem de SO_2 (% SO_2) adsorvida foram calculadas segundo uma regra de três simples entre os valores da concentração de saída de SO_2 e o valor de C_o.

Tabela 4.6. Resultados da primeira corrida, experimento (a).

Tempo de Adsorção (min)	F_{SO2} ($x10^{-6}$)	C_{SO2} (ppm)	C_{SO2} (mg/m^3)	C_{SO2}/C_o	% SO_2 Adsorvida
10	83,18	83,18	217,75	0,035	96,53
25	1365,42	1365,42	3574,40	0,57	43,11
45	2105,11	2105,11	5510,76	0,88	12,29
60	2241,14	2241,14	5866,86	0,93	6,62

Tabela 4.7. Resultados da segunda corrida, experimento (b).

Tempo de Adsorção (min)	F_{SO2} ($x10^{-6}$)	C_{SO2} (ppm)	C_{SO2} (mg/m^3)	C_{SO2}/C_o	% SO_2 Adsorvida
15	419.50	419.50	1098,17	0,17	82,52
30	1745.22	1745.22	4568,64	0,73	27,28
45	1931,20	1931,20	5055,50	0,8	19,53
60	2306,50	2306,50	6037,96	0,96	3,90

Tabela 4.8. Resultados da terceira corrida, experimento (c).

Tempo de Adsorção (min)	F_{SO2} ($x10^{-6}$)	C_{SO2} (ppm)	C_{SO2} (mg/m^3)	C_{SO2}/C_o	% SO_2 Adsorvida
20	872,24	872,24	2283,35	0,36	63,66
35	1947,98	1947,98	5099,42	0,81	18,83
50	2190,49	2190,49	5734,27	0,91	8,73
65	2387,43	2387,43	6249,82	0,99	0,52

Tabela 4.9. Resultados da quarta corrida, experimento (d).

Tempo de Adsorção (min)	F_{SO2} ($x10^{-6}$)	C_{SO2} (ppm)	C_{SO2} (mg/m^3)	C_{SO2}/C_o	% SO_2 Adsorvida
10	81,08	81,08	212,25	0,034	96,62
20	524,53	524,53	1373,12	0,22	78,14
40	1672,52	1672,52	4378,32	0,70	30,31
65	2300,12	2300,12	6021,26	0,96	4,16

Dos resultados apresentados nas tabelas de 4.6 a 4.9 foram construídas as curvas de cinética de adsorção de SO_2 mostradas na figura 4.35, verificando-se comportamento similar entre as quatro corridas, apontando para a possibilidade de se operar em intervalos de tempo maiores. Por essa figura verifica-se que nos 20 minutos iniciais de corrida ocorre a maior remoção de SO_2 pela silicalita.

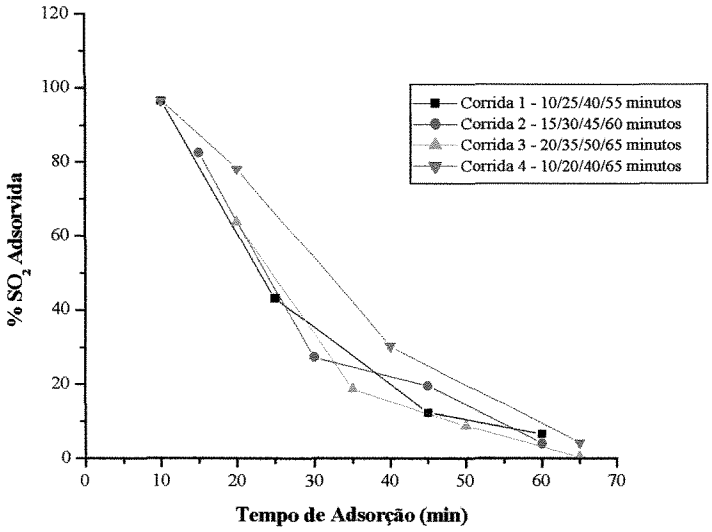


Figura 4.35. Cinética de adsorção de SO_2.

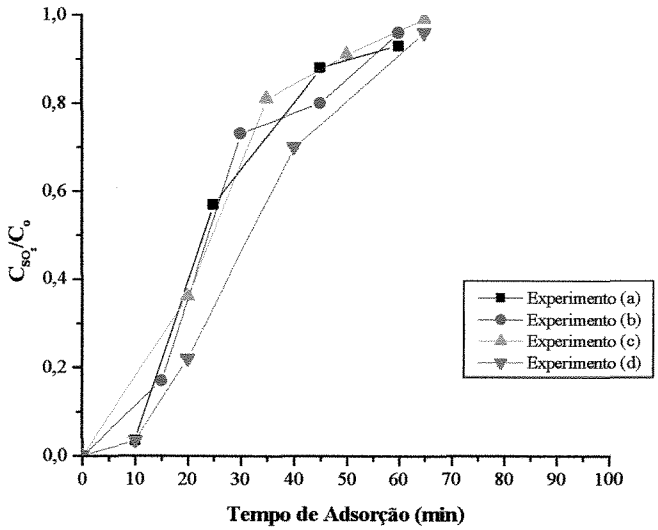


Figura 4.36. Curvas de ruptura experimentais para o SO_2.

Pela figura 4.36 pode-se observar que a partir dos 60 minutos o leito já se encontra saturado, sendo este o tempo de saturação do processo estudado.

Finalmente, foi realizado teste com o objetivo de se obter dados de remoção de SO_2 para intervalos de tempo menores e com maior número de dados, até o tempo de saturação do leito estimado no item anterior. Para isso foi necessário realizar três corridas seguidas para uma mesma amostra de adsorvente, com duas trocas do conjunto de miniborbulhadores. As condições de operação foram as mesmas dos testes anteriores e os resultados encontram-se na tabela 4.10 e nas figuras 4.37 e 4.38.

Tabela 4.10. Resultados de adsorção para as condições do experimento envolvendo maior número de intervalos.

Tempo de Adsorção (min)	F_{SO2} ($x10^{-6}$)	C_{SO2} (ppm)	C_{SO2} (mg/m^3)	C_{SO2}/C_0	% SO_2 Adsorvida
10	105,54	105,54	276,28	0,044	95,60
15	293,69	293,69	768,82	0,122	87,76
20	724,74	724,74	1897,22	0,302	69,80
25	1482,89	1482,89	3881,91	0,618	38,21
30	1840,13	1840,13	4817,09	0,767	23,33
35	2078,55	2078,55	5441,23	0,866	13,39
40	2099,88	2099,88	5497,07	0,875	12,50
45	2117,54	2117,54	5543,30	0,882	11,77
50	2205,68	2205,68	5774,03	0,919	8,10
55	2289,20	2289,20	5992,67	0,954	4,62
60	2310,96	2310,96	6049,63	0,963	3,71
65	2389,98	2389,98	6256,49	0,996	0,42

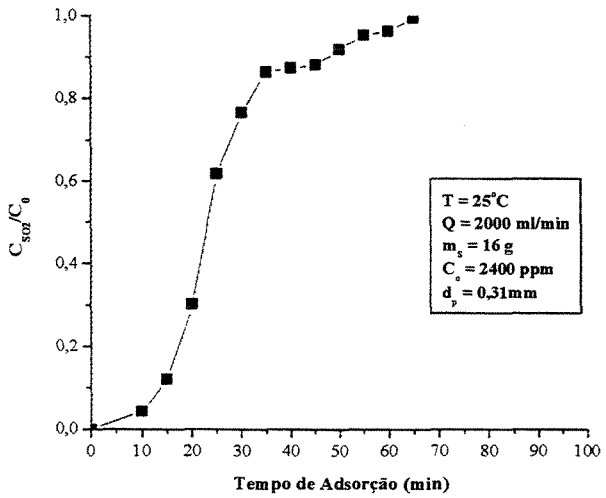


Figura 4.37. Curva de ruptura experimental para o SO_2.

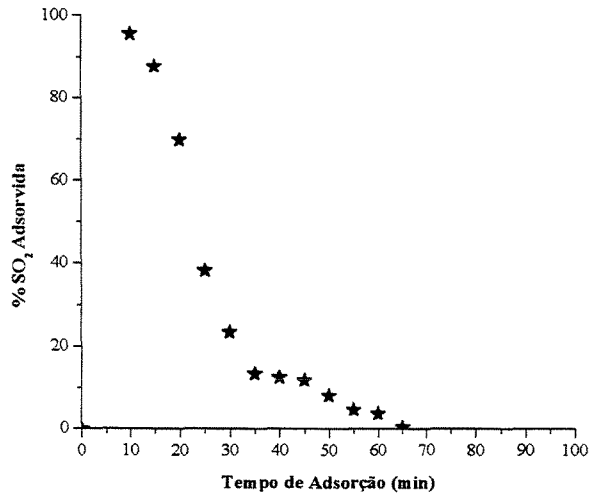


Figura 4.38. Cinética de adsorção de SO_2.

Os testes apresentados procuraram abranger o processo de adsorção dentro das condições experimentais preditas pelo planejamento experimental e das limitações impostas pelo sistema experimental e de análise empregado. Desta forma, pode-se verificar com os resultados obtidos que:

- a partir dos 60 minutos de corrida ocorreu a saturação do leito de partículas adsorventes, conforme mostrado nas figuras 4.36 e 4.37;

- a curva de ruptura obtida e representada pela figura 4.37 apresenta o mesmo perfil da curva teórica, com uma zona de transferência de massa estreita em relação ao comprimento do leito, conforme se observa pelas figuras 4.33 e 4.34a, o que significa que a maior capacidade do sólido pôde ser utilizada, refletindo em uma boa eficiência do processo e em uma regeneração com baixo custo de energia,

- pelas curvas de ruptura apresentadas nas figuras 4.36 e 4.37, obteve-se os tempos estequiométrico (t^*) e de breakpoint (t') para o processo de adsorção que são, respectivamente, 20 e 10 minutos,

- os testes experimentais apresentados nas Tabelas de 4.6 a 4.9, apesar de terem sido realizados de uma forma descontínua, pela troca do conjunto do sistema de análise, apresentaram resultados que podem ser considerados como de um

sistema contínuo de coleta de dados, como demonstrado pelos resultados dos testes da Tabela 4.10

Com a determinação dos valores de t' e de t* pode-se calcular as capacidades de equilíbrio e dinâmica empregando-se as equações de 4.4 e 4.5, as quais estão baseadas em um balanço de massa simples, e sendo o acúmulo na fase gasosa desprezado:

- Capacidade de Equilíbrio (q*):

$$q^* = \frac{t^* C_o Q_o M_{SO_2}}{m_S V_m} \quad \text{(g/g)} \tag{4.4}$$

$$q^* = 17{,}28\ mg\ SO_2/g\ silicalita$$

sendo

t^* : tempo estequiométrico (min)

C_o : concentração de entrada (l SO_2 / l de gás)

Q_o : vazão através da coluna (l/min)

M_{SO2} : peso molar do SO_2 (g/mol)

m_S : massa de adsorvente seco na coluna (g)

V_m : volume molar de um gás ideal a 25°C e 1 atm (l/mol)

- Capacidade Dinâmica (q'):

$$q' = \frac{t' C_o Q_o M_{SO_2}}{m_S V_m} \quad \text{(g/g)} \tag{4.5}$$

$$q' = 8{,}64\ mgSO_2 / g\ silicalita$$

Através dos resultados experimentais apresentados na tabela 4.10 foram calculados os valores dos parâmetros necessários para construção do gráfico representativo da isoterma de adsorção do presente processo, quais sejam, a pressão parcial de SO_2 na corrente gasosa de saída do leito, p_{SO2}, e a quantidade de SO_2 adsorvida na fase sólida por

unidade de massa de adsorvente, q_{SO2ads}. Esses valores foram obtidos mediante o emprego das equações 4.6 a 4.9, e estão apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12.

$$p_{SO_2} = F_{SO_2}\, P \tag{4.6}$$

$$\left(q_{SO_2ads}\right)_t = \frac{\left(CT_{SO_2ads}\right)_t}{m_S} \tag{4.7}$$

$$\left(CT_{SO_2ads}\right)_t = CP_{SO_2ads_t} + CP_{SO_2ads_{t-1}} \tag{4.8}$$

$$CP_{SO_2ads} = \left(C_o - C_{SO_2ads}\right)V_T \; x\, 10^{-3} \tag{4.9}$$

sendo

p_{SO2} = pressão parcial de SO_2 na corrente gasosa de saída do leito (mmHg)

F_{SO2} = fração molar de SO_2 na corrente gasosa de saída do leito (adimensional)

P = pressão total do sistema (mmHg)

q_{SO2ads} = quantidade de SO_2 adsorvida na fase sólida por unidade de massa de adsorvente ($mgSO_2$/g adsorvente)

C_{SO2ads} = concentração de SO_2 adsorvida pelo material adsorvente (mg/m^3)

CT_{SO2ads} = concentração total de SO_2 adsorvido na fase sólida de acordo com o tempo de corrida no leito (mg SO_2)

CP_{SO2ads} = concentração de SO_2 adsorvido na fase sólida de acordo com o tempo de corrida em cada miniborbulhador (mg SO_2)

V_T = volume de gás medido pelo gasômetro (l)

t = tempo de corrida total no leito, sendo que o valor 1 corresponde a 10 minutos e assim sucessivamente até 12 equivalente a 65 minutos. No presente caso, para a equação 4.8,

quando t=0 CP_{SO2ads} é igual a zero. Na Tabela 4.11, o tempo apresentado refere-se ao anotado em cada conjunto de miniborbulhadores.

Tabela 4.11. Valores relativos à saída do efluente gasoso do sistema experimental.

Tempo de Adsorção (min)	F_{SO2} x10^{-3}	P (mmHg)	V_T (l)	C_{SO2} (ppm)	C_{SO2} (mg/m^3)	p_{SO2} (mmHg)	$1/p_{SO2}$ (mmHg^{-1})	ln p_{SO2}
10	0,11	820	9,5	105,54	276,28	0,086	11,56	-2,45
15	0,29	821	5	293,69	768,82	0,24	4,15	-1,42
20	0,72	822	5	724,74	1897,22	0,60	1,68	-0,52
25	1,48	822	4,9	1482,89	3881,91	1,23	0,82	0,20
30	1,84	820	4,7	1840,13	4817,09	1,51	0,66	0,41
35	2,08	821	4,7	2078,55	5441,23	1,71	0,59	0,53
40	2,1	821	4,7	2099,88	5497,07	1,72	0,58	0,54
45	2,12	822	4,8	2117,54	5543,30	1,74	0,57	0,55
50	2,21	820	4,8	2205,68	5774,03	1,81	0,55	0,59
55	2,29	821	4,9	2289,2	5992,67	1,88	0,53	0,63
60	2,31	822	4,8	2310,96	6049,63	1,90	0,53	0,64
65	2,39	822	4,9	2389,98	6256,49	1,96	0,51	0,68

Tabela 4.12. Valores dos relativos adsorção na partícula de adsorvente.

T (min)	C_{SO2ads} (ppm)	C_{SO2ads} (mg/m^3)	CP_{SO2ads} (mg SO_2)	CT_{SO2ads} (mg SO_2)	q_{SO2ads} (mg/g)	$1/q_{SO2ads}$ (g/mg)	ln q_{SO2ads}
1	2294,46	6006,44	57,06	57,06	3,57	0,28	1,27
2	2106,31	5513,90	27,57	84,63	5,29	0,19	1,67
3	1675,26	4385,50	21,93	106,56	6,66	0,15	1,90
4	917,11	2400,81	11,76	118,32	7,40	0,14	2,00
5	559,87	1465,63	6,89	125,21	7,82	0,13	2,06
6	321,45	841,49	3,95	129,16	8,07	0,12	2,09
7	300,12	785,65	3,69	132,86	8,30	0,12	2,12
8	282,46	739,42	3,55	136,41	8,52	0,12	2,14
9	194,32	508,69	2,44	138,85	8,68	0,12	2,16
10	110,8	290,05	1,42	140,27	8,77	0,11	2,17
11	89,04	233,09	1,12	141,39	8,84	0,11	2,18
12	10,02	26,23	0,13	141,52	8,85	0,11	2,18

Com os valores de q e p_{SO_2} apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12 foi construído o gráfico da isoterma de adsorção do presente trabalho mostrado na figura 4.39.

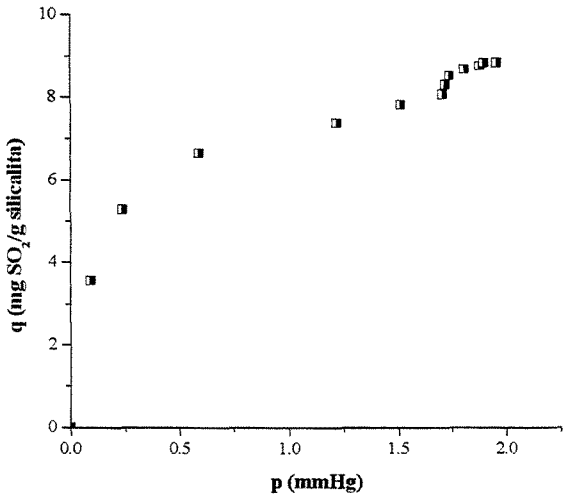


Figura 4.39. Isoterma de adsorção.

Para a grande maioria dos casos práticos e para finalidades de projeto, a equação da isoterma de Langmuir tem sido aplicada satisfatoriamente, sendo amplamente utilizada. Entretanto, para sua aplicação deve-se fazer as seguintes considerações:

- As moléculas são adsorvidas em sítios definidos e localizados;
- Cada sítio pode acomodar somente uma molécula (formação de monocamada),
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas.

Partindo-se então do modelo de Langmuir para a análise dos resultados obtidos, tem-se a seguinte equação de isoterma:

$$q = \frac{Q_{máx}\, b\, p}{1 + b\, p} \tag{4.6}$$

sendo,

q = quantidade de SO_2 adsorvida por unidade de massa de adsorvente

p = pressão parcial de SO_2

$Q_{máx}$ = capacidade máxima de adsorbato na fase sólida

b = constante definida como o inverso da pressão parcial de SO_2 na fase fluida em equilíbrio com a fase sólida.

A equação (4.6) é linearizada, dando a seguinte expressão, pela qual é construído o gráfico apresentado na figura 4.40:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{máx}} + \frac{1}{Q_{máx}\, b}\frac{1}{p} \tag{4.7}$$

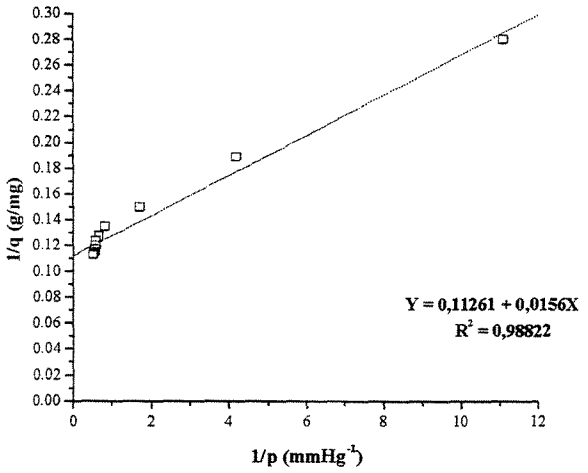


Figura 4.40. Isoterma de adsorção de SO_2 ajustada pela equação de Langmuir.

Como se pode observar pela figura 4.40, a equação de Langmuir ajusta relativamente bem os dados experimentais obtidos com R^2 igual a 0,98822, fornecendo o valor de $Q_{máx}$ igual 8,88 mg/g e o valor de b igual a 7,22 $mmHg^{-1}$.

Ajustando-se os dados da isoterma pela equação de Freundlich, conforme a equação (4.8), construiu-se a figura 4.41, plotando-se os valores de ln (q) versus ln (p) para obtenção dos valores das constantes K e n.

$$q = K\, p^{1/n} \tag{4.8}$$

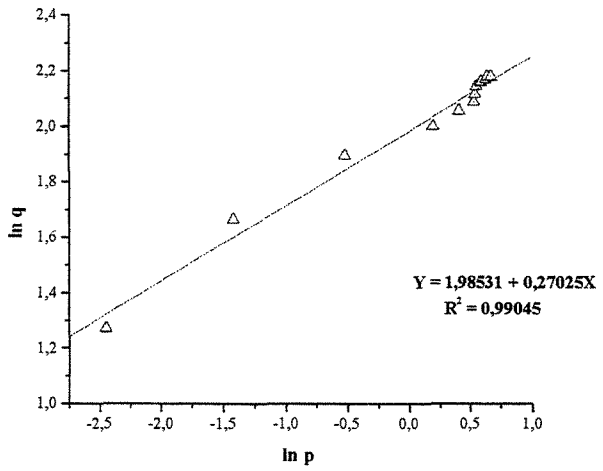


Figura 4.41. Isoterma de adsorção de SO_2 ajustada pela equação de Freundlich.

Pela figura 4.41 tem-se que os valores dos parâmetros K e n da equação de Freundlich são K = 7,28 e n = 3,7, para um ajuste em R^2 = 0,99045.

Comparando-se os resultados dos modelos verifica-se que o de Freundlich apresenta um melhor ajuste, embora o de Langmuir também tenha mostrado um bom ajuste. Isto se deve ao fato de que a maior parte dos dados obtidos encontram-se na região linear correspondente a da lei de Henry.

4.3.2. Comparação com resultados da literatura

Conforme colocado anteriormente, visando melhor acompanhamento das análises, será apresentado um resumo sucinto dos trabalhos da literatura cujos resultados foram comparados com os do presente trabalho.

Foram buscados na literatura trabalhos sobre a adsorção de SO_2 em que a silicalita foi usada como material adsorvente. Somente quatro estudos foram selecionados para fins de comparação com os resultados obtidos, sendo dois dos mesmos autores, e embora tenham utilizado um leito fixo, estes se aproximaram das condições experimentais deste trabalho. Os resultados dos trabalhos selecionados da literatura são apresentados a seguir.

Tantet (1993) estudou o processo de adsorção de SO_2 com várias zeólitas, entre as quais a silicalita com alta razão SiO_2/Al_2O_3 (a mesma empregada neste estudo), e sob diversas condições de operação em um leito fixo. A curva de ruptura obtida, segundo as condições estudadas, está representada pela figura 4.42.

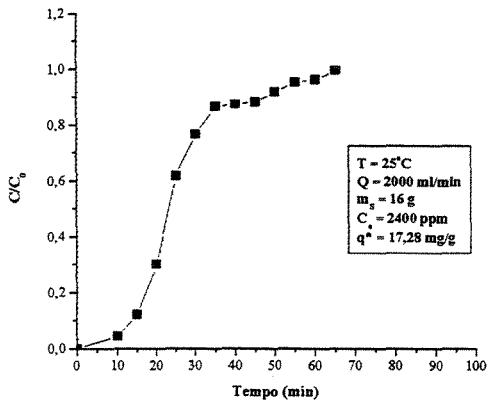


Figura 4.37. Curva de ruptura obtida no presente trabalho.

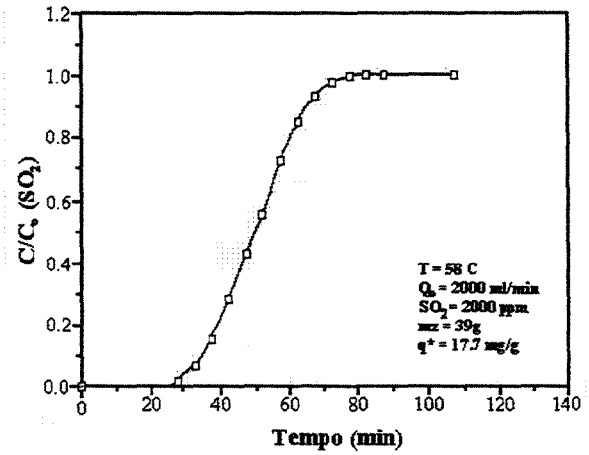


Figura 4.42. Curva de ruptura obtida por Tantet (1993).

Comparando-se as curvas de ruptura da figura 4.42 com a figura 4.37 (presente trabalho) observa-se que a adsorção ocorreu mais rapidamente nas condições deste estudo do que no realizado por Tantet (1993). Entretanto, o valor de q* obtido em ambos os trabalhos foi praticamente o mesmo, sendo que se esperava um valor maior de q* para o

presente trabalho, uma vez que se atribui uma melhor eficiência na transferência de massa para o leito fluidizado.

Os autores Chriswell e Gjerde (1982) também estudaram o processo de adsorção de SO_2 com o emprego da silicalita em um leito fixo. Entre os resultados obtidos destaca-se o valor da capacidade de adsorção de SO_2 igual 20 mg/g, também superior ao valor aqui obtido. A figura 4.43 apresenta o perfil da curva de ruptura do processo estudado por Chriswell e Gjerde (1982). Neste caso pode-se dizer também que a adsorção ocorreu mais rapidamente nas condições do presente trabalho. Os autores não apresentaram dados de cinética e de equilíbrio em seu artigo.

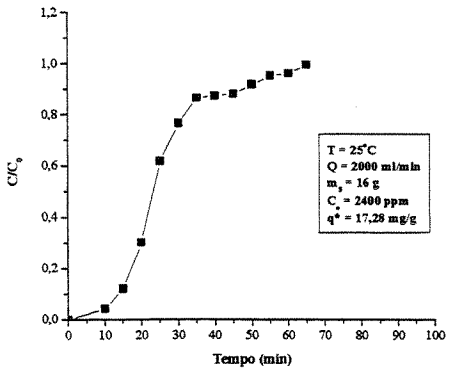


Figura 4.37. Curva de ruptura obtida no presente trabalho.

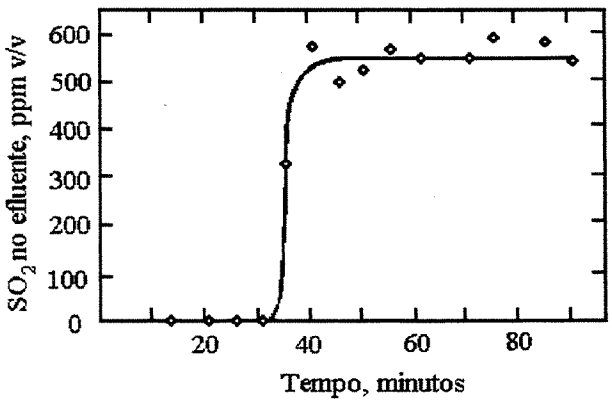


Figura 4.43. Curva de ruptura obtida por Chriswell e Gjerde (1982).

Deng e Lin (1998) realizaram um trabalho no qual as características da capacidade de remoção de SO_2 por um adsorvente químico e quatro adsorventes físicos, dentre eles a silicalita, foram comparadas. Os experimentos foram realizados em um adsorvedor de leito fixo e nas condições de operação apresentadas na tabela 4.13. Seus resultados mostraram que entre os adsorventes físicos a silicalita apresentou os melhores resultados, conforme pode ser observado pela figura 4.44.

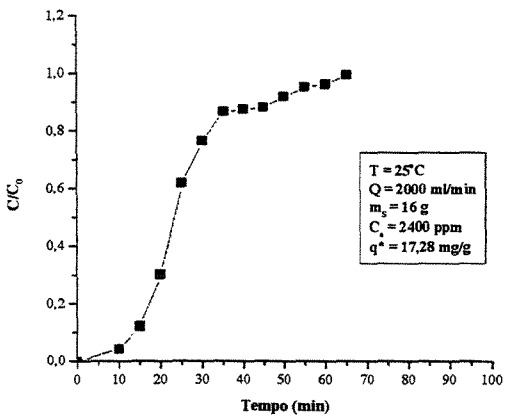


Figura 4.37. Curva de ruptura obtida no presente trabalho.

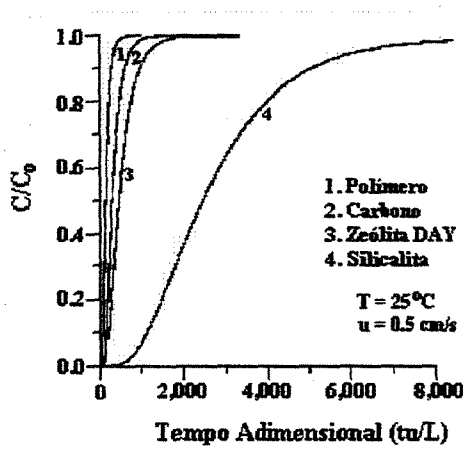


Figura 4.44. Curvas de ruptura obtidas por Deng e Lin (1998).

Um resumo das condições experimentais empregadas pelos trabalhos discutidos bem como as do presente estudo estão apresentadas na tabela 4.13.

Tabela 4.13. Condições de operação de trabalhos encontrados na literatura e do presente estudo.

Trabalhos	T (°C)	P	Q	M_S	Dimensões Do Leito	C_o
Tantet (1993)	50-55	1 atm	2 dm^3/min	0,5g (pellets)	2,5 cm d.i. x 10 cm	2000 ppm (v/v) ±5%
Chriswell e Gjerde (1982)	25	1 atm	150 ml/min	0,5125g (60x80 mesh)	4,6 mm d.e. x 5 cm	543 ppm
Deng e Lin (1995)	25 50 100	0,5 a 5 kPa	600 ml/min	150 mg (pó*)	34 mm d.i.	2000 – 3000 ppm
Deng e Lin (1998)	25	1 atm	u = 0,5 e 5 cm/s	-	5 cm	3000 ppm ou $5,4x10^{-8}$ mol/ml
Presente Trabalho	25 (±2°)	1,083 atm	2 l/min	16g (0,3 mm)	3,0 d.i. x 50 cm	2400 ppm (v/v)

Tantet (1993) também realizou estudos relativos à cinética e equilíbrio do processo de adsorção, sendo que a figura 4.46 apresenta as isotermas de adsorção obtidas para a silicalita em três temperaturas distintas. Pela figura 4.45 pode-se dizer que na condição de temperatura igual a 27°C a capacidade de adsorção de SO_2 pela silicalita foi maior, e corresponde a temperatura próxima da utilizada por este trabalho, no caso 25°C.

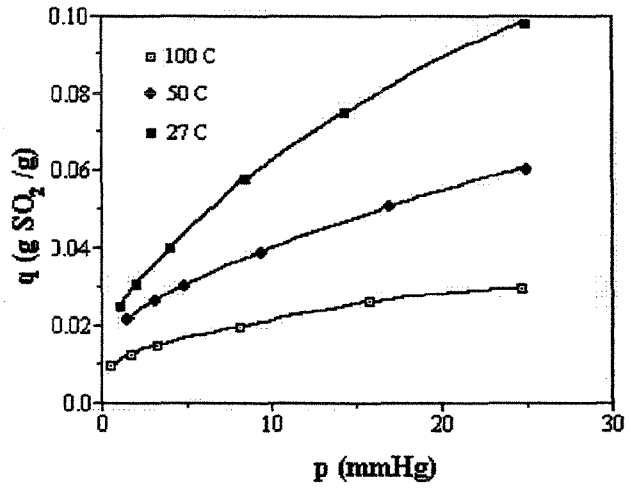


Figura 4.45. Isotermas de adsorção de SO_2 para três temperaturas, obtidas por Tantet (1993).

Em seu trabalho, Tantet (1993) realizou sua análise para a isoterma de adsorção à temperatura de 50°C ajustadas segundo a equação de Langmuir e segundo a equação de Freundlich, tendo obtido melhores resultados de ajuste para o modelo de Freundlich, sendo os valores de R^2 igual a 0,870 e 0,995 para Langmuir e Freundlich, respectivamente. A figura 4.46 apresenta o gráfico da isoterma obtida por Tantet (1993) e ajustada segundo a equação de Freundlich.

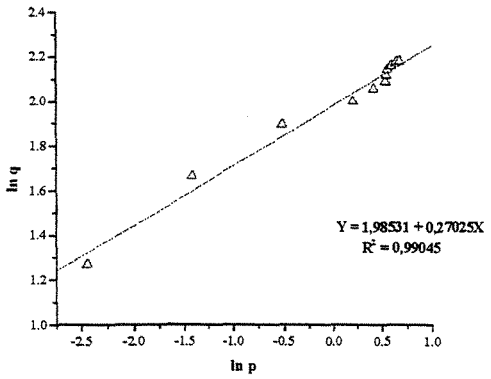


Figura 4.41. Isoterma de adsorção de SO_2 ajustada pela equação de Freundlich obtida para o presente trabalho.

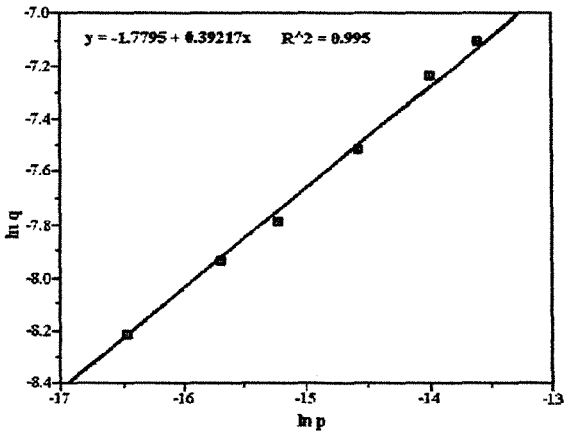


Figura 4.46. Ajuste de Freundlich da isoterma de adsorção de SO_2 a 50°C obtida por Tantet (1993).

Deng e Lin (1995) estudaram o processo de adsorção de SO_2 para a silicalita e para a zeólita DAY (zeólita dealuminizada), tendo obtido um valor de q* igual a 2,762 mmol/g. A figura 4.47 representa as isotermas de adsorção de SO_2 para a silicalita em três temperaturas distintas, tendo as mesmas sido ajustadas segundo Langmuir (Eq.1 mencionada no gráfico) e segundo Freundlich (Eq. 2 mencionada no gráfico). Também pela figura 4.47 pode-se observar que o melhor valor para a temperatura do processo de adsorção de SO_2, com o emprego da silicalita como material adsorvente, é a de 25°C.

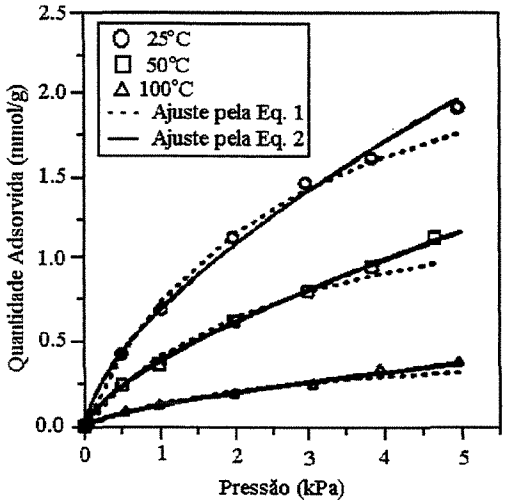


Figura 4.47. Isotermas de adsorção de SO_2 obtidas por Deng e Lin (1995).

Deng e Lin (1995) concluíram que as isotermas de adsorção são bem descritas pela equação de Freundlich. Entretanto, para baixas pressões parciais de SO_2 os dados cinéticos podem ser bem ajustados por um modelo simples de cinética de adsorção de Langmuir. Além disso, observaram que a ocorrência de adsorção seletiva na superfície ao invés do mecanismo de preenchimento de poros; da mesma forma determinaram, quanto à cinética de adsorção, que a adsorção na superfície interna do poro é o fator limitante da taxa ao invés da difusão no microporo.

4.3.3. Cálculo das Resistências a Transferência de Massa e do Coeficiente de Dispersão Axial do Sistema Experimental

De acordo com as considerações apresentadas na seção 2.4 do capítulo 2, o sistema de adsorção estudado neste trabalho assumiu as seguintes características: isoterma favorável, sistema traço e isotérmico, com modelo de fluxo pistonado disperso e modelo cinético usando expressão da taxa linear, em que o coeficiente da taxa é um coeficiente de transferência de massa efetivo global, cuja expressão está apresentada pela equação 4.9.

$$\frac{1}{K\,k} = \frac{R_p}{3\,k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p\,D_p} + \frac{r_c^2}{15\,K\,D_c} + \frac{D_L}{v^2}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \tag{4.9}$$

onde k é o coeficiente de transferência de massa efetivo global; K é a constante de equilíbrio da lei de Henry na região linear da isoterma; k_f é o coeficiente de transferência de massa no filme externo; R_p é o raio da partícula de adsorvente; ε_p é a porosidade da partícula de adsorvente; D_p é o coeficiente de difusão no macroporo; r_c é o raio do cristal da partícula de adsorvente; K é a constante da lei de Henry; D_c é a difusividade intracristalina; D_L é o coeficiente de dispersão axial; v é a velocidade intersticial do fluido, e ε é a porosidade do leito.

O termo do lado esquerdo da equação 4.9 representa a resistência global à transferência de massa e os termos do lado direito referem-se, da esquerda para a direita respectivamente, a resistência ao filme externo, a resistência no macroporo, a resistência no microporo e a dispersão axial. A resistência no microporo foi desprezada devido ao fato de que o tamanho dos cristais individuais da partícula eram muito pequenos (1-2μm) e por se assumir valores elevados para o produto $K.D_c$ para a adsorção-difusão de SO_2 na silicalita.

As expressões para cálculo dos coeficientes de difusão no filme externo, macroporo e de dispersão axial já foram apresentadas no capítulo 2, sendo novamente mostradas aqui para facilitar a compreensão dos valores obtidos. Além disso, os valores dos parâmetros empregados nas equações estão apresentados na Tabela 4.14.

- Resistência no filme externo, primeiro termo do lado direito da equação 4.9:

$$\frac{R_p}{3\,k_f} = 2{,}43x10^{-4}\ s \tag{4.10}$$

$$Sh = \frac{2\,R_p\,k_f}{D_m} = 2.0 + 1.1\,Sc^{1/3}\,Re_p^{0.6} \Rightarrow k_f\ =\ 21{,}25\ \text{cm/s} \tag{4.11}$$

$$Re_p = \frac{\bar{d}_P v \, \varepsilon_p \, \rho_f}{\mu} = 6,0 \tag{4.12}$$

$$D_m = \frac{0.00185\, T^{3/2}\, (1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{P\, \sigma_{12}^2\, \Omega\, (\varepsilon_{12} / k_B T)} = 0,12\ cm^2 / s \tag{4.13}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f\, D_m} = 1,27 \tag{4.14}$$

- Resistência no macroporo, segundo termo do lado direito da equação 4.9:

$$\frac{R_p}{15\, \varepsilon_p\, D_p} = 1,62\, x10^{-3}\ s \tag{4.15}$$

Já a resistência devida à difusão no macroporo, equação 4.16, é calculada considerando-se a ocorrência de difusão molecular (já calculada no item anterior) e difusão de Knudsen, cuja expressão está representada pela equação 4.17:

$$\frac{1}{D_p} = \tau \left(\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \right) \Rightarrow D_p = 1,83x10^{-2}\ cm^2 / s \tag{4.16}$$

$$D_k = 9700 \bar{r} \sqrt{T/M} = 0,101\, cm^2 / s \tag{4.17}$$

Foi empregado um valor médio igual a 3 para o fator de tortuosidade o que corresponde a poros cilíndricos, orientados randomicamente com igual probabilidade de todas as orientações possíveis, conforme Ruthven (1984).

- Dispersão axial, quarto termo do lado direito da equação 4.9:

$$\frac{D_L}{v^2}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)=6,36x10^{-6}\ s \tag{4.18}$$

$$\frac{D_L}{2vR_p}=\gamma_1\frac{D_m}{2vR_p}+1/\left(Pe_\infty\left(1+\beta\gamma_1\frac{D_m}{2vR_p}\right)\right)\Rightarrow D_L=2,42x10^{-2}\ s \tag{4.19}$$

Com a soma dos três termos referentes às resistências do sistema, chega-se ao valor da resistência global à transferência de massa do processo estudado:

$$\frac{1}{K'k}=\frac{R_p}{3k_f}+\frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p}+\frac{D_L}{v^2}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\Rightarrow\frac{1}{K'k}=1,87x10^{-3}\ s \tag{4.20}$$

Dos valores das resistências individuais acima obtidas, observa-se que a resistência à difusão no macroporo é dominante no processo. Pelo valor da equação 4.20 conclui-se que a resistência global à transferência de massa é pequena no presente estudo, o que condiz com o uso de um equipamento de leito fluidizado. Os valores das resistências acima calculados estão apresentados na tabela 4.15.

Tabela 4.14. Apresentação dos parâmetros referentes à partícula de adsorvente, ao fluido (ar), ao adsorbato (SO_2), ao leito, às equações, e seus respectivos valores.

Parâmetros das Equações	Símbolos	Valores/Unidades
Raio da partícula[1]	$R_p = \bar{d}_p/2$	0,155 mm
Diâmetro médio da partícula[1]	$\bar{d}_p$	0,31 mm
Porosidade da partícula1[1]	ε_p	0,54
Massa específica da partícula[1]	ρ_p	2,298 g/cm^3
Raio do poro da partícula[1]	$\bar{r}$	0,0485 μm
Massa específica do ar[2] **(25°C)**	ρ_f	1,197x10^{-3} g/cm^3
Viscosidade do ar[2] **(25°C)**	μ	1,825x10^{-4} g/cm.s
Peso molecular do ar[2]	M_2	29,2
Peso molecular do SO_2[3]	M_1	64,06
Massa específica do SO_2[3] **(25°C)**	ρ	2,6x10^{-3} g/cm^3
Temperatura de operação[4]	T	298 K
Pressão de operação[4]	P	820 mmHg
Velocidade do fluido[5]	V	45,27 cm/s
Porosidade do leito[5]	ε	0,65
Parâmetros da equação 4.19	Pe_∞, γ_1, β	2,0; 0,73; 13,0
Integral de colisão[6]	Ω_{12}	1,966 Å
Constantes da força na função potencial de Lennard-Jones[6]	ε_{12}/k_BT e σ_{12}	0,545 e 3,911

[1]Parâmetros obtidos através de metodologia apresentada no capítulo 3.
[2]Parâmetros obtidos na literatura (Perry e Green, 1984).
[3]Parâmetros obtidos na literatura (Leithe, 1972; Baird, 1995).
[4]Parâmetros determinados pela operação do sistema.
[5]Parâmetros obtidos através de equações encontradas na literatura (Kunii e Levenspiel,1969; Geldart, 1986).
[6]Parâmetros obtidos na literatura (Cussler, 1997).

Tabela 4.15. Resistências à transferência de massa do processo em estudo.

Resistência no filme externo	Resistência no macroporo	Dispersão axial	Resistência global
$R_p/3k_f$	$R_p/15\varepsilon D_p$	$D_L/v^2\ (1-\varepsilon/\varepsilon)$	$1/kK'$
2,43x10^{-4} s	1,62x10^{-3} s	6,36x10^{-6} s	1,87x10^{-3} s

Tantet (1993) concluiu em seus resultados que a resistência à transferência de massa é governada pelas resistências à transferência no filme externo e pela difusão no macroporo (difusão de Knudsen e molecular), sendo esta última a resistência dominante. Entretanto, para a silicalita com alta razão SiO_2/Al_2O_3 não foram apresentados os valores das resistências para que se pudesse efetuar uma comparação.

A resistência à transferência de massa também pode ser comparada para sistemas diferentes usando um outro parâmetro denominado fator de eficiência da coluna (ξ), o qual é calculado, assumindo-se zona de transferência de massa estável, pela seguinte expressão:

$$\xi = \frac{q'}{q^*} = \frac{t'}{t^*} = 0,5 \qquad (47)$$

Tantet (1993) obteve para o sistema de adsorção de SO_2 em leito fixo uma valor de eficiência igual a 0,643, valor aproximado ao obtido para este trabalho, que foi 0,5.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O presente trabalho estudou o processo de adsorção de dióxido de enxofre de uma corrente gasosa em um sistema de leito fluidizado, empregando uma zeólita sintética, a silicalita, como material adsorvente.

O estudo das condições de operação e do processo de adsorção do SO_2 foi desenvolvido inicialmente através de um planejamento fatorial 2^3, realizado em duplicata, considerando como variáveis significativas a concentração inicial de SO_2 na corrente gasosa, o inventário de adsorvente e o tempo de adsorção, cujos resultados foram analisados pela metodologia de superfície de resposta, verificando-se que:

- O tratamento térmico submetido à silicalita apresentou pouca influência na capacidade de remoção de SO_2, comparado a silicalita sem esse tratamento, conforme figuras 4.8 a 4.19,
- As variáveis que mais influenciaram o processo foram tempo e inventário de sólidos e a interação entre a concentração inicial e a massa de inventário para a silicalita não tratada termicamente, diferenciando-se da tratada apenas na última condição que foi a interação entre o inventário e o tempo, conforme figuras 4.20 e 4.21.

Tendo sido observado que o tratamento térmico não apresentou influência significativa na eficiência do processo, foi realizado um estudo estatístico mais detalhado, incluindo o ponto central para a silicalita não tratada, observando-se que:

- O tempo e inventário são estatisticamente significativos, assim como a interação entre ambos, confirmando o resultado anterior, figura 4.22;
- O modelo proposto pela equação 4.1 ajustou bem os valores observados nos ensaios experimentais,
- A maior capacidade de remoção do SO_2 ocorreu para o nível superior do inventário e inferior da concentração inicial de SO_2, ou seja, 20g e 2200ppm respectivamente, figuras 4.24 a 4.32.

Sobre a eficiência do processo de adsorção de SO_2, pode-se concluir que:

- A maior remoção de SO_2 ocorreu nos primeiros 20 minutos de processo, figuras 4.35 e 4.38, e a saturação do leito ocorreu a partir de 60 minutos aproximadamente, figuras 4.36 e 4.37;
- A isoterma de adsorção foi bem ajustada tanto pela equação de Freundlich como pela de Langmuir, com predominância da primeira. Esse fato deve-se devido a presença da maioria dos valores encontrados estarem na região linear correspondente à da lei de Henry, figuras 4.40 e 4.41;
- O perfil da curva de ruptura obtida corresponde ao de uma zona de transferência de massa estreita em relação ao comprimento do leito, indicando que a maior capacidade do sólido pode ser utilizada, refletindo em uma boa eficiência do processo;
- O processo de adsorção estudado pode ser classificado em termos de um sistema traço de adsorbato, isotérmico, com fluxo pistonado axialmente disperso e considerando-se isoterma linear, item 4.3.3;
- O estudo da cinética de adsorção possibilitou avaliar o ajuste da isoterma de adsorção de SO_2 do presente estudo e determinar o coeficiente global de resistência à transferência de massa;
- O cálculo das resistências à transferência de massa demonstrou que as resistências ao filme externo e à difusão no macroporo predominam no sistema, sendo que esta última é a dominante. Além disso, pelos valores das resistências obtidos pode-se concluir que a resistência à transferência de massa

do processo estudado foi pequena, o que condiz com uma operação em leito fluidizado, item 4.3.3;

- Foram encontrados, na literatura, somente trabalhos em que o processo de adsorção de SO_2, com silicalita como adsorvente foram realizados em leito fixo. Uma comparação entre os resultados mostrou que os valores de $Q_{máx}$ obtido no presente trabalho são de mesma ordem de grandeza.
- Dos trabalhos da literatura, somente o de Tantet (1993) apresenta um estudo das resistências `a transferência de massa, cuja conclusão é igual a obtida neste estudo.

Finalmente, pode-se concluir que o equipamento empregado apresentou desempenho satisfatório para o processo de adsorção estudado.

5.2 Sugestões

Algumas sugestões podem ser propostas para a realização de futuros trabalhos sobre adsorção utilizando do sistema experimental de leito fluidizado:

- Realização do processo de dessorção, com o objetivo de se determinar o tempo de vida útil do adsorvente neste processo, bem como avaliar o rendimento do processo de adsorção;
- Realização de testes que possibilitem a determinação da difusão no microporo a fim de se avaliar sua influência quanto à resistência global transferência de massa do processo estudado;
- Realização de estudo com outros tipos de adsorvente, ou zeólita impregnada em outras substâncias, comparando a eficiência do processo;
- Utilizar equipamento ´on-line´, tipo cromatógrafo ou infravermelho, para a análise contínua da quantidade de dióxido de enxofre adsorvido no processo;
- Avaliar custo versus rendimento do processo,
- Desenvolver estudos com mistura de gases, tais como SO_2 e CO_2, gás de combustão.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, D. C. S. Estudo Cinético e Termodinâmico de Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Zeólitas 3A. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 1993.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S., BARONE, J.S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Editora Edgar Blucher, 244p., Campinas, 1979

BARROS NETO, B.N.; SCARMINIO, I.P.; BRUNS, R.E. *Planejamento experimental e otimização de experimentos*, 3ª ed., Unicamp, 1995.

BEARD, H.R. Conductivity Cell Apparatus for Continuous Measurements of Sulfur Dioxide Concentrations between 40 ppm and 1 per cent. *Analytical Chemistry*, vol. 44, n. 6, 1972.

BENÍTEZ, J. *Process engineering and design for air pollution control.* Prentice-Hill, 1993.

BORGWARDT, R.H.; BRUCE, K.R.; BLAKE, J. An investigation of product layer diffusivity for CaO sulfation. *Ind. Eng., Chem. Res.*, vol. 26, n. 10, pp. 1993 - 1998, 1987.

BRAMER, E.A., "Sulfur capture under reducing conditions at AFB combustion". In: International Fluidized Combustion Conference, 4, 1988, London. Proceedings of the 4th Int. Fluid. Comb. Conf., London, 1989, V.I, pp. I/11/1 - I/11/11, apud da SILVA, M.G.C., "Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO_2 na combustão de carvão mineral com adição de calcário". *Tese de Doutorado*, UNICAMP, Brasil, 1994.

CAVALCANTE JR., C.L. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. *Tese submetida a Concurso Público para Professor Titular*, Universidade Federal do Ceará, 1998.

CENTI, G.; RIVA, A.; PASSARINI, N.; BRAMBILLA, G.; HODNETT, B.K.; DELMON, B., RUWET, M. "Simultaneous Removal of SO_2/NO_x From Flue Gases. Sorbent/Catalyst Design and Performances". *Chemical Engineering Science*, vol. 45, pp. 2679-2686, 1990.

CENTI, G.; PASSARINI, N.; PERATHONER, S. and RIVA, A., "Combined $DESO_x/DENO_x$ Reactions on a Copper on Alumina Sorbent-Catalyst. 1. Mechanism of SO_2 Oxidation-Adsorption". *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol 31, pp. 1947-1955, 1992.

CETESB, Companhia de Tecnologia em Saneamento Ambiental. *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo- 1999*. São Paulo, 2000.

CHRISWELL, C.D. and GJERDE, D.T. Sampling of Stack Gas for Sulfur Dioxide with a Molecular Sieve Adsorbent. *Anal. Chem.*, vol. 54, pp. 1911-1913, 1982.

COOPER, C. D., ALLEY, F. C. *Air Pollution Control: A Design Approach*, 2nd ed., USA, 1994.

CUSSLER, E. L. *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge Academic Press, 1997.

DAUTZENBERG, F.M.; NADER, J.E., VAN GINNEKEN, A.J.J. Shell's Flue Gas Desulfurization Process. *Chem. Eng. Prog.*, vol. 67, pp. 86-91, 1971.

DAVIDSON, J.F., CLIFT, R. and HARRISON, D.; *Fluidization*, Academic Press, London, 2ª. ed., 1985.

DAVIS, J.C. Desulfurization-Pt.2: SO_2 removal still prototype. *Chem. Eng.*, vol. 79, n. 13, pp. 52, 54 - 56, 1972.

DENG, S.G., LIN, Y.S. Sulphation and Regeneration of Sol-Gel Derived Regenerative Sorbents for Flue Gas Desulfurization. *AIChE Symposium Series*, vol. 91, pp. 32-39, 1995.

DENG, S.G., LIN, Y.S. Removal of trace sulfur dioxide from gas stream by regenerative sorption processes. *Separation and Purification Technology*, vol. 13, pp. 65-77, 1998.

DERÍSIO, J.C. *Introdução ao Controle de Poluição Ambiental*, 1ª Ed., 1992.

DIAF, A. and BECKMAN, E.J. Polymeric Sorbents for CO_2, SO_2 and NO_x: Structure-Sorption Properties Relationships. *AIChE Symposium Series*, vol. 91, pp. 49-60, 1995.

DIAF, A.; GARCIA, J.L., BECKMAN, E.J. Themally Reversible Polumeric Sorbents for Acid Gases: CO_2, SO_2 and No_x. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 53, pp. 857-875, 1994.

DOGU, T. The importance of pore structure and diffusion in the kinetics of the gas solid non-catalytic reactions: reaction of calcined limestone with SO_2. *Chem. Eng. Journal*, vol. 21, pp. 213 - 222, 1981.

EDWARDS, M.F, and RICHARDSON, J.F. *Chemical Engineering Science*, vol. 23, p. 109, 1968.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. *www.epa.gov*, 2001.

FLANIGEN, E. M., BENNETT, J. M., GROSE, R. W., COHEN, J. P., PATTON, R. L., KIRCHNER, R. M. *Nature*, **271**, 512, 1978.

GELDART, D. *Gas Fluidization Technology*, 1986.

GLICKSMAN, L.R. Scaling relationship for fluidized beds. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, p.1373-1379; 1984, vol. 43, p. 1419-1421, 1988.

GLICKSMAN, L.R.; WETPHALEN, D.; WOLOSHUNK, K.; EBERT, T.; ROTH, K.; LINTS, M.; BRERETON, C.M.H., GRACE, J.R. Experimental scale models of circulating fluidized bed combustors. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLUIDIZED BED COMBUSTION, 1991. *Proceedings of the 11th Int. Conf. FBC: ASME*, 1991, vol. 3, p.1169-1175.

GOLLAKOTA, S.V., CHRISWELL, C.D. Study of an Adsorption Process Using Silicalite for Sulfur Dioxide Removal from Combustion Gases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, pp. 139-143, 1988.

GOMEZPLATA, A., KUGELMAN, A. M. Processing Systems. *Chemical Processing and Enginnering: Gas-Solids Handling in the Process Industries*, vol. 8, New York, 1976.

GRACE, J.R.; Contacting modes and behavior classification of gas-solid and other two-phase suspensions. *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, pp. 353-363, 1986.

GUBULIN, J.C. *Tópicos Epeciais em Sistemas Particulados*, vol. 3, Cap. 5, p. 204, 1990.

HARTMAN, M.; COUGHLIN, R.W. "Reaction of sulfur dioxide with limestone and the grain model". *AIChE Journal*, vol. 22, n. 3, pp. 490- 498, 1976.

HARVEY, R.D. Petrografic and Mineralogical Characteristics of Carbonate Rocks relatedto Sorption of Sulfur Oxides in Flue Gases. Interim Report to the National Air Pollution Control Administration, Contract Number CPA 22-69-65, June 22, 1970. Apud WEN, C.Y. and ISHIDA, M.; Reaction Rate of Sulfur Dioxide with Particles Containing Calcium Oxide. *Environmental Science & Technology*, vl. 7, pp. 703-708, 1973.

HAYASHI, ANGELA M.; Estudo do Efeito dos Parâmeros Físicos e Químicos de Adsorvente Sólido no Processo de Adsorção de SO_2 em Calcário. *Dissertação de Mestrado*, UNICAMP, 1996.

HOCHEISER, S.; SANTNER, J., LUDMANN, W.F.; The Effect of Analytical Method on Indicated Atmosferic SO_2 Contration. *Journal of Air Pol. Control Assoc.*, vol. 16, n. 5, 1966.

HORIO, M.; ISHII, H.; KOBURAY, Y. and YAMANISHI, N. A Scaling Flow for Circulating Fluidized Bed. *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol.22, n.6, p. 587-592, 1989.

HOWARD, J.R. *Fluidized Bed Technology: Principles and Applications*. Adam Hilger Ed., England, 1989.

HUFTON, J.R., DANNER, R.P. Gas-Solid Diffusion and Equilibrium Parameters by Tracer Pulse Chromatography. *Chemical Engineering Science*, vol. 46, n^0 8, pp. 2079-2091, 1991.

JUNE, R.L., BELL, A.T., THEODOROU, D.N. *Journal of. Physical and Chemistry*, vol. 94, p. 1508, 1990.

JUTZE, G.A.; TABOR, E.C., The Continuous Air Monitoring Program. *Journal of Air Pol. Control Ass.*, vol. 13, n. 6, pp. 278-280, 1963.

KÄRGER, J., RUTHVEN, D.M. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley & Sons, New York, 1992.

KELLER II, G. E., Separations: New Directions for Old Field. *AIChE Monograph Series*. 83(17), 52p, 1987.

KHAN, W.U.Z; GIBBS, B.M., "The effects of bed temperature and oxygen stoichiometry on sulfur dioxide capture of limestone in fluidized bed combustor". In: International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1991. Proceedings of the 11th Int. Conf. FBC: ASME, vol. 3, pp. 1303 - 1307, 1991, apud da SILVA, M.G.C., "Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO2 na combustão de carvão mineral com adição de calcário", *Tese de Doutorado*, Unicamp, Brasil, 1994.

KHOL, A.L.; RIESENNFELD, F.C. *Gas purification*, 4.ed Houston: Gulf, cap.1, p.1-28, cap.7, p.299-419, 1985.

KNAEBEL, K.S. For Your Next Separation Consider Adsorption. *Chemical Engineering*, pp. 92-102, november 1995.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. *Fluidization engineering*, 1987.

KWONG, V., MEISSNER, III, R.E. Rounding: As the noose tightens on plant emissions. *Chemical Engineering*, pp. 74-83, 1995.

KYTE, W.S. "Some chemical and chemical engineering aspects of flue gas desulphurisation". *Trans. IChemE*, vol. 59, pp. 219 - 228, 1981.

LEITHE, W., *The Analysis of Air Pollutants*. Ann Arbor Science Publishers, p. 150, 1971.

LEONG, K.J.; DOWD, G.F.; MACFARLAND, H.N. A New Analytical Technique for Sulfur Dioxide in Air. *Am. Ind. Hygie. ass. Journal*, vol. 25, pp. 309-313, 1964.

LIM, K.S.; ZHU, J.X., GRACE, J.R. Hydrodynamics of Gas-Solid Fluidizaion. *Int. J. Muliphase Flow*, vol. 21, pp. 141-193, 1995.

LODGE JR., J. P. *Methods of Air Sampling and Analysis*, 3rd ed., Lewis Publishers, Inc, pp. 523-529, USA, 1989.

LORA, E.S. Problemas ambientais de caráter global. Tema II. *Poluição Industrial: Gerenciamento e Tecnologias Modernas de Controle* (curso ministrado), pp. II-1 - II-28, 1996(a).

LORA, E.S. Poluição do Ar: Fontes e Efeitos. Tema VII. *Poluição Industrial: Gerenciamento e Tecnologias Modernas de Controle* (curso ministrado), pp. VII-1 - VII-20, 1996(b).

LORA, E.S. Métodos de Controle da Emissão de Óxidos de Nitrogênio e Enxofre. Tema XI. *Poluição Industrial: Gerenciamento e Tecnologias Modernas de Controle* (curso ministrado), pp. XI-1 - XI-36, 1996(c).

MA, YI, LIN, .S.; Adsorpion of Liquid Hydrocarbons in Silicalite. *AIChE Symposium Series*, vol. 81, pp. 39-, 1985.

MCKETTA, J.J. Adsorption Design. *Unit Operations Handbook: Mass Transfer*, vol. 1, pp. 133-187, New York, 1993.

MARTENSSON, R. and BJERLE, I. Thermo gravimetric study of calcination of dolomite at pressurised conditions. *Chem. Eng. Technology*, vol. 19, pp. 364-372, 1996.

McCREA, P.H.; FORNEY, A.J. and MYERS, J.G. Recovery of Sulfur from Flue Gases Using a Copper Oxide Absobent. *Journal of the Air Pollution Control Assciation*, vol. 20, pp. 819-824, 1970.

MONTAGNA, J.C.; LENC, J.F.; VOGEL, G.J., JONKE, A.A.; Regeneration of Sulfate Dolomite from a Coal-Fired FBC Process by Reductive decomposition of Calcium Sulfate in a Fluidized Bed. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 16, pp. 230-236, 1977.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. *Manual de Padronização, Preparação e Purificação*. Ed. Edgard Blücher ltda, 1972.

NEBEL, B.J. and WRIGHT, R.T. *Environmental Science: The way the world works*. Prentice-Hall, 698p., 1998.

NEWBY, R.A.; KEAIRNS, D.L. FBC sulfur removal do we know enough? International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1991. ASME, vol. 1, pp. 65 - 75, apud da SILVA, M.G.C., "Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO2 na combustão de carvão mineral com adição de calcário", *Tese de Doutorado*, Unicamp, Brasil, 1994.

OSCIK, J. *Adsorption*, Ellis Horwood Ed., Chichester, 1982.

PERRY, R.H., GREEN, D. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th edition, New York, McGraw-Hill, 1984.

POLLACK, S.S.; CHISHOLM, W.P.; OBERMYER, R.T.; HEDGES, S.W.; RAMANATHAN, M., MONTANO, P.A. Properties of Copper/Alumina Sorbents used for the Removal of Sulfur Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, pp.2276-2282, 1988.

RAO, T. R. Kinetics of calcium carbonate decomposition. *Chem. Eng. Technology*, vol. 19, pp. 373-377, 1996.

RODRIGUES, A.; KERKHOF, P. J. *II Course on Adsorption and Ion-Exchange*, Florianopólis, 1997.

RODRIGUES, M.I. Modelagem, simulação e controle de um processo contínuo de purificação de enzimas. *Tese de Doutorado*, Unicamp, Brasil, 1993.

RUBIERA, F.; FUERTES, A.B.; PIS, J.J.; GARCIA-LABIANO, F; ADÁNEZ, J. Characterization of reactivity of limestone with SO_2 in a fluidized bed reactor. *Fluidized Bed Combustion ASME*, pp. 1489-1495, 1991.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons In., N. York, 1984.

RUTHVEN, D.M. Adsorption in: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.

RUTHVEN, D.M.; FAROOQ, S. and KNAEBEL, K.S. *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York, 1994.

SHULTZ-SIEBBEL, G.M.W.; GJERDE, D..; CHRISWELL, C.D., FRITZ, J.S. Analytical Investigation of the Properties and Uses of a New Hydrophobic Molecular Sieve. *Talanta*, vol. 29, pp. 447-452, 1982.

SILCOX, G.D.; SLAUGHTER, D.M.; PERSHING, D.W. High temperature sulfation studies in an isothermal reactor: a comparison of theory and experiment. *Twentieth Symposium Combustion / The Combustion Institute*, pp. 1357-1364, 1984.

SILVA, M.G.C. Desenvolvimento de unidade experimental de leito fluidizado circulante para estudo do processo de remoção de SO_2 na combustão de carvão mineral com adição de calcário. *Tese de Doutorado*, Unicamp, Brasil, 1994.

SIMONS, G.A., GARMAN, A.R. Samll pore - closure and the deactivation of the limestone sulfation reaction. *AIChE J.*, vol. 32,n. 9, pp. 1491, 1986, apud BJERLE, I.; YE, Z., "Particle structure change of CaO during high temperature sulphatization", *Chem. Eng. Technol.*, vol. 14, pp. 357-362, 1991.

SLACK, A.V. *Sulfur dioxide removal from waste gases*, 1971.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Elsevier Science Publishers, 1990.

TANTET, J. Removal of Sulphur Dioxide from Flue Gases using Hydrophobic Zeolites. *Master Tesis*, The University of New Brunswick, Canada, 1993.

TOMAZ, E. Desenvolvimento de Método Experimental para o Estudo Cinético da Reação de Dessulfurização com Amônia. *Dissertação de Mestrado*. UNICAMP, 1990.

WAKAO, N. and FUNAZKRI, T. *Chemical Engineering Science*, vol. 33, p. 1375, 1978.

WANG, Z. and LI, H.Z. A new criterion for prejudging the fluidization behavior of powders. *Powder Technology*, vol. 84, pp. 191-19, 1995.

WEBB, P.A., ORR, C. O. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1997.

WEN, C.Y. and ISHIDA, M. Reaction Rate of Sulfur Dioxide with Particles Containing Calcium Oxide. *Environmental Science & Technology*, vol. 7, pp. 703-708, 1973.

WHO, *www.who.int/peh/air/airindex*, 1999.

WOLFF, E.H.P.; GERRITSEN, A.W., VAN DEN BLEEK, C.M. Multiple Reactor Testing of a Synthetic Sorbent for Regenerative Sulphur Capture in Fluidized Bed Combustion of Coal. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 71, pp. 83-93, 1993.

VEIGA, A. R. Adsorção do gás amoníaco em adsorventes não convencionais. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

YANG, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths: Boston, 1987.

YATES, J.G. *Fundamentals of Fluidized - bed Chemical Process*, 1983.

YERUSHALMI, J.; GLUCKAMAN, M.J.; GROFF, R.A.; DOBNER, A., SQUIRES, A.M. Production of Gaseous Fuels from Coal in the Fast Fluidized Bed. *Science*, vol.187, p. 646, 1975.

YOO, K.S.; KIM, S.D., PARK, S.B. Sulphation of Al_2O_3 in Flue Gas Desulfurization by $CuO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ Sorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, pp. 1786-1791, 1994.

APÊNDICE A

A.1. Planejamento Experimental (Quimiometria)

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura. Assim, a primeira coisa a se fazer no planejamento de um experimento é determinar quais são os fatores (variáveis a serem controladas) e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar, bem como a forma com que os fatores influenciam na obtenção dessas respostas. Esse processo pode ainda ser entendido como um sistema onde variáveis controladas pelo experimentador (fatores) atuam sobre uma função do sistema, produzindo como variáveis de saída as respostas observadas. A Figura A-1 mostra, esquematicamente, que podem existir diversos fatores (F_1, F_2, ..., F_k) atuando sobre o sistema, gerando uma ou mais respostas (R_1, R_2,..., R_k) de interesse segundo Hayashi (1996).

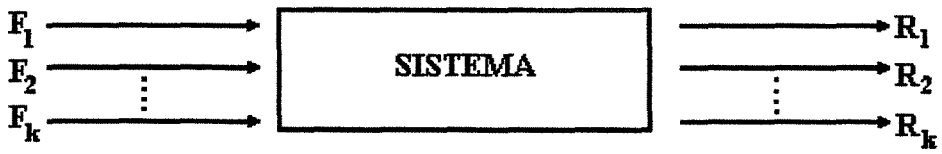


Figura A-1. Sistema acondicionado às variáveis de entrada (fatores) e variáveis de saída (respostas) - Barros Neto, Scarminio e Bruns (1995).

Aqui é importante deixar claro que os fatores e as respostas podem ser tanto qualitativos como quantitativos, dependendo do problema a ser analisado.

Em seguida, é preciso definir claramente que objetivo se pretende alcançar com os experimentos, porque isso determinará que tipo de planejamento experimental deve ser utilizado. Por exemplo, o objetivo principal do pesquisador pode ser o de otimizar o seu sistema, isto é, descobrir quais os valores dos fatores que produzem a melhor resposta, ou

em outras palavras, significa maximizar ou minimizar um tipo de resposta. O Quadro A-1 relaciona o objetivo do estudo às técnicas propostas pela Quimiometria.

Quadro A-1. Relação das principais técnicas de planejamento experimental e respectivas aplicações (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 1995).

Objetivo	Técnica
Triagem de variáveis	Planejamentos fracionários
Avaliação da influência de variáveis	Planejamentos fatoriais completos
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	RSM, Simplex
Construção de modelos mecanísticos	Dedução a partir de princípios gerais

A-2. Planejamento Fatorial Completo

A técnica de planejamento fatorial completo mais usual é o planejamento fatorial em dois níveis, pois além da facilidade de execução, fornece informações preliminares sobre a influência dos fatores analisados sobre a resposta, sem um estudo mais profundo desta influência.

O primeiro passo deste tipo de planejamento é determinar o número de fatores a serem analisados em dois níveis nos experimentos: um estudo de K fatores em dois níveis implica na realização de $2 \times 2 \times . \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, onde o efeito, ou influência sobre a resposta de cada fator, será analisado isoladamente ou em conjunto com outro fator. Os efeitos isolados são chamados de efeitos principais, o conjunto dos efeitos, de efeito de interação. Este tipo de planejamento recebe o nome de Planejamento Fatorial 2^k.

O segundo passo é especificar os níveis, ou seja, especificar os valores quantitativos ou qualitativos para os quais serão estudados os fatores empregados nos experimentos.

A execução desta técnica consiste em realizar experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis estabelecidos para os K fatores, observando os resultados obtidos para cada um destes ensaios. As combinações são listadas em uma matriz de planejamento, onde os níveis da cada fator são substituídos por sinais algébricos que identificam-no como nível superior (+), ou nível inferior (-). A tabela A-1 apresenta os fatores e seus respectivos valores referentes a cada um dos dois níveis em estudo e, juntamente com o Quadro A-2 exemplifica o procedimento descrito para a montagem das matrizes.

Tabela A-1. Fatores e os valores respectivos a cada um dos níveis.

Fatores	**Níveis**	
	(-)	**(+)**
1- Concentração de SO_2 na corrente de entrada (ppm)	2200	4000
2- Quantidade de adsorvente (g)	12	20
3- Tempo de Adsorção (min)	10	25

O efeito principal de cada fator é definido como sendo a diferença entre a resposta média no nível superior, e a resposta média no nível inferior do fator em questão, como mostra a equação (A-1):

$$F = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \qquad \text{(A-1)}$$

O algoritmo proposto para o cálculo dos efeitos consiste em utilizar a coluna com os coeficientes de contraste da matriz de planejamento referente ao fator analisado, aplicá-la às respostas correspondentes, fazer a soma algébrica e dividir o resultado por dois.

Quadro A-2 - Matriz de planejamento com os coeficientes de contraste.

Ensaio \ Fator	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Uma coluna contendo apenas sinais positivos é adicionada à matriz de planejamento, para o cálculo da média de todos os ensaios, sendo quatro o divisor da soma algébrica.

Um conjunto de programas computacionais é proposto por Barros Neto, Scarminio e Bruns (1995); consiste em um programa de entrada de dados, ENTRADA, que fornece os dados pertinentes para o programa FATORIAL, onde são realizados os cálculos dos efeitos.

Os valores obtidos para os efeitos são analisados quanto à sua importância para o sistema, através do erro padrão associado a cada efeito.

A.3. Estimativa do Erro Experimental

A estimativa combinada da variância de uma observação individual é dada pela equação (A-2):

$$\sigma^2 = (\Sigma\, d_i^{\,2}) / 2N \qquad \text{(A-2)}$$

onde d_i é a diferença entre duas observações correspondentes ao *i*-ésimo ensaio, quando este for realizado em duplicata.

A estimativa da variância do efeito é descrita pela equação (A-3):

$$\sigma^2 \text{ (efeito)} = \sigma^2 / 4 \qquad \text{(A-3)}$$

O erro padrão (DP) dos efeitos é calculado tomando-se a raiz quadrada da estimativa obtida para a variância dos efeitos, σ^2 (efeito). O erro padrão da média global será a metade do valor de DP, calculado para os demais efeitos.

Para determinar o desvio padrão com 95% de confiança, de acordo com o teste t, para ν graus de liberdade, multiplica-se o valor de Se pelo valor correspondente na tabela de Student, disponível em qualquer livro básico de Estatística, a ν graus de liberdade e 0,0025%. Os valores dos efeitos superiores a este resultado serão então estatisticamente significativos.

- Modelos Estatísticos:

Depois de uma avaliação quantitativa da influência dos fatores analisados sobre a resposta em estudo, é interessante fazer uma descrição mais detalhada do sistema através da construção de Modelos Empíricos. Estes são modelos que procuram descrever, com base em observações experimentais, o comportamento de processo estudado.

No modelo estatístico, a resposta observada para um dado conjunto de N fatores $x_1, x_2, x_3, \ldots x_N$, é considerada como uma variável aleatória y $(x_1, x_2, x_3, \ldots x_N)$, que se distribui em torno de uma média populacional $\eta(x_1, x_2, x_3, \ldots x_N)$, com uma variância populacional σ^2 $(x_1, x_2, x_3, \ldots x_N)$. O modelo é descrito como na equação (A-4):

$$y(x_1, x_2, x_3, \ldots x_N) = \eta(x_1, x_2, x_3, \ldots x_N) + \varepsilon(x_1, x_2, x_3, \ldots x_N) \qquad \text{(A-4)}$$

Na equação acima, o termo $\varepsilon(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_N)$ refere-se ao erro aleatório com que as observações flutuam em torno de uma média populacional correspondente à combinação de níveis definida pelos valores de $x_1, x_2, x_3, \ldots x_N$. Estes erros são distribuídos

independentemente, com média zero e com a mesma variância em todas as combinações de níveis.

Para um planejamento fatorial 2^3, o modelo estatístico assumido para representar o sistema em estudo é descrito pela equação (A-5):

$$y(x_1, x_2, x_3) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \\ + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon(x_1, x_2, x_3) \quad \text{(A-5)}$$

A determinação dos coeficientes β para os oito ensaios referentes ao planejamento fatorial 2^3 é somente uma estimativa dos valores reais, uma vez que para calculá-los com exatidão, seriam necessários um grande número de experimentos. Atualmente, existem programas computacionais que realizam estas estimativas, fornecendo os coeficientes estimados e os respectivos resíduos, ou seja, o erro entre as observações experimentais e os valores obtidos pelo modelo estatístico.