

## **ESTUDO DO MECANISMO DE DIFUSÃO NA AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA MORFOLOGICA DA DOLOMITA NO PROCESSO DE SORÇÃO DE SO<sub>2</sub>**

**Daniela A. Mortari, danielamortari@yahoo.com.br**

**Ivone Ávila, iavila@sc.usp.br**

**Fernando Eduardo Milioli, milioli@sc.usp.br**

**Antonio Moreira dos Santos, asantos@sc.usp.br**

**Paula Manoel Crnkovic, paulam@sc.usp.br**

Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador Sancarlene, 400, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

**Resumo:** *A utilização racional de carvões minerais misturados ou não com biomassa pode ser uma alternativa para suprir as necessidades da crescente demanda energética. Porém, a combustão de carvões brasileiros desperta consideráveis preocupações ambientais, principalmente por possuírem altos índices de cinza e enxofre. O estudo de calcários como sorventes de SO<sub>2</sub> tem sido objeto de muitas pesquisas, pois além de ser eficiente neste processo, apresenta um baixo custo. A disposição de sua estrutura física tem grande influência na conversão do processo gás-sólido CaO-SO<sub>2</sub>. O objetivo deste trabalho é avaliar o mecanismo de difusão do processo de sorção de SO<sub>2</sub>. Na difusão, o fator limitante é a estrutura física do calcário e um fator relevante neste processo é o tamanho dos poros. Utilizaram-se técnicas de análise Térmica no desenvolvimento do planejamento para o cálculo da conversão, e porosimetria na avaliação da estrutura morfológica. Com o emprego de um planejamento DCCR para a reação de sorção de SO<sub>2</sub> por calcário dolomítico, verificou-se-se que as condições ótimas do processo ocorrem com a granulometria de 545µm e temperatura de 850 °C. Através dos resultados de porosimetria, verificou-se que para a dolomita calcinada os poros apresentaram-se menores que 0,02 µm, indicando que a difusão se comporta de acordo com a Lei de Knudsen.*

**Palavras-chave:** *difusão, estrutura porosa, SO<sub>2</sub>, termogravimetria,*

### **1. INTRODUÇÃO**

A utilização racional de carvões minerais misturados ou não com biomassa pode ser uma alternativa para suprir as necessidades da crescente demanda energética, pois segundo o ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) o Brasil possui reservas de aproximadamente 31 bilhões de toneladas de carvão mineral. Porém, a combustão de carvões brasileiros desperta consideráveis preocupações ambientais, principalmente por possuírem altos índices de cinza e enxofre. A combustão destes carvões em plantas convencionais é problemática devido à geração e emissão de SO<sub>2</sub> para a atmosfera. Os carvões brasileiros possuem teores de cinza que variam de 40 a 60% e altos índices de enxofre (de 1 a 6%) (Süffert, 1997).

A presença em excesso deste gás na atmosfera provoca um grande desequilíbrio ambiental, tornando fundamental o desenvolvimento de tecnologias eficiente para dessulfurização. Reatores de leito fluidizado têm sido utilizados na queima e gaseificação de carvões minerais e misturas com rejeitos industriais. Estes reatores permitem a adição de calcários como absorvedores de gases poluentes, promovendo a reação gás-sólido CaO-SO<sub>2</sub> (Jacob, 1999).

A combustão de carvões ou mesmo “blends” de carvão e biomassa em reatores de leito fluidizado pode ocorrer entre 800 e 900 °C. Nesta faixa de temperatura evita-se a formação de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e também permite que ocorra a calcinação completa de calcários, formando óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) (Equação (1)).



Neste processo há a liberação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) fazendo com que a estrutura física do calcário calcinado se torne mais porosa, aumentando a área superficial e, conseqüentemente, maior quantidade de reagente sólido disponível.

A combustão do carvão mineral promove a geração do gás SO<sub>2</sub>, e na presença do calcário calcinado, ocorre a reação heterogênea gás-sólido produzindo o sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>). Esta reação é denominada sulfatação e está apresentada na Equação (2).



A reação de sulfatação resulta em um produto sólido com volume cerca de três vezes maior que os respectivos reagente CaO e MgO e este processo leva a um bloqueio parcial ou total do interior das partículas impedindo a completa conversão (Zarkanitis *et al*, 1989).

A compreensão do mecanismo e do fator limitante das taxas de reação entre o calcário calcinado e SO<sub>2</sub> tem sido objeto de muitas pesquisas. No início da década de 70, foram feitos os primeiros trabalhos demonstrando a influência da estrutura interna dos poros das partículas de CaO na reação com SO<sub>2</sub>. Com isso, passou-se a considerar aspectos físicos intrínsecos, e não apenas efeitos superficiais externos como até então considerados. Vários trabalhos são reportados na literatura relacionados a estudos de sorção de SO<sub>2</sub> por calcários em sistemas termogravimétricos.

Dam-Johansen e Ostergaard (1991) estudaram a relação entre a compactação dos calcários e o seu tempo de calcinação e notaram que os calcários mais porosos são mais reativos devido à facilidade de liberação do CO<sub>2</sub>, indicando que o transporte intrapartícula de CO<sub>2</sub> é o determinante da taxa no processo de calcinação.

Adánez *et al* (1996) estudaram o efeito da porosidade de sorventes na sua capacidade de sulfatação. Os autores concluíram que sorventes com uma distribuição de poros maiores que 100 Å mostraram maior reatividade e capacidade de sulfatação, sorventes com poros pequenos (menores que 80 Å) se mantiveram inalterados ao longo do processo devido ao bloqueio dos poros durante a sulfatação.

A disposição de sua estrutura física tem grande influência na conversão do processo gás-sólido CaO-SO<sub>2</sub>. Uma vez que cada tipo de calcário possui características físico-químicas diferentes, o mecanismo de difusão que está envolvido no processo de sorção dos gases, ocorre de diferentes maneiras para cada calcário. Com base nestas premissas, este trabalho tem como objetivo avaliar a reação de sulfatação variando-se temperatura e granulometria empregando um planejamento experimental e avaliar a estrutura porosa das partículas de calcário nestas diferentes condições.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Material Utilizado

Neste trabalho foi estudado um calcário dolomítico brasileiro, ou dolomita, procedente de Ipeúna/SP. Utilizaram-se cinco diferentes granulometrias entre 385 e 775 µm. A composição química elementar do calcário foi determinada por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) e é apresentada na Tabela 1).

**Tabela 1: Composição química elementar (% massa/massa) do calcário dolomítico (Crnkovic, 2003).**

Ca	Mg	Fe	Al	Sr	K	Mn
17,07	11,73	0,32	0,42	0,08	0,13	0,09

Pettijohn (1957) classifica os calcários em função do teor de MgO presente após calcinação: calcítico (0 a 1,1%); magnésiano (1,1 a 2,1%); e dolomítico (2,1 a 10,8%). De acordo com Malavolta (1981) a classificação é arbitrária e, para fins didáticos, o autor propõe a seguinte classificação em relação à quantidade de MgO presente: calcítico (1 a 5%), magnésiano (6 a 12%) e dolomítico (13 a 20 %).

### 2.2 Análise de Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio

Utilizou-se um Porosímetro por Adsorção de N<sub>2</sub> (ASAP 2020) de Micromeritics. A análise de porosimetria por adsorção de nitrogênio possibilita a análise de pós secos para a obtenção das isotermas de adsorção/dessorção, determinação de área superficial, distribuição e tamanho de poros e do volume de poros.

Após a secagem da amostra em estufa por aproximadamente 12 h, procede-se a preparação da amostra (desgaseificação ou DEGAS - retirada de gases adsorvidos no interior das partículas). Com as amostras da dolomita natural, ou preparadas em forno tubular (amostras calcinadas ou sulfatadas), procedem-se as análises considerando-se as seguintes condições:

1- Condições no DEGAS: para o calcário natural faz-se o aquecimento da amostra a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até 150 °C; inicia-se a evacuação (vácuo restrito) a uma taxa de 10 mmHg s<sup>-1</sup> até 1 mmHg; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10 µmHg, ficando nestas condições por 30 min; inicia-se um aquecimento na taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C durante 12 horas. Como as amostras calcinadas/sulfatadas já haviam sido submetidas a temperaturas iguais ou superiores a 850 °C devido ao processo de preparação, utilizou-se temperatura final de 350 °C no DEGAS.

2- Condições na análise: inicia-se a evacuação da amostra (vácuo restrito) a uma taxa de 5 mmHg s<sup>-1</sup> até 5 mmHg; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10 µmHg, ficando nestas condições por 6 min. Aplica-se então uma

programação para 37 pontos de  $P/P_0$  - razão entre pressão aplicada (P) e pressão de vapor de saturação do adsorvido ( $P_0$ ), neste caso o  $N_2$  - sendo 24 pontos na adsorção e 13 pontos na dessorção.

### 2.3 Análise Estatística – Planejamento Experimental

Aplicou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)  $2^2$  com adição pontos centrais. Desta forma foram realizados 13 ensaios ( $2^2$  mais 4 pontos axiais para testar o modelo de 2ª ordem e 5 ensaios repetidos na condição central – PC - Lopes et al, 2007). As variáveis empregadas foram: temperatura da reação de sulfatação e a granulometria das partículas de calcários (material sorvente). Também foram avaliados os pontos axiais de modo a se obter um modelo de segunda ordem. Neste caso como  $k = 2$ , então haverá a inserção de 4 pontos axiais (-1,41; +1,41), calculados por interpolação.

Nestas condições é possível ajustar às respostas experimentais um modelo representado pela Equação (3):

$$y_{ijr} = \beta_0 + \beta_1 x_{1j} + \beta_2 x_{2j} + \beta_1 x_{1j}^2 + \beta_2 x_{2j}^2 + \beta_{12} x_{1j} x_{2j} \quad (3)$$

sendo  $x_1$  e  $x_2$  variáveis codificadas e  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_1^2$ ,  $\beta_2^2$  e  $\beta_{12}$  coeficientes do modelo de regressão, que foram estimados através do método dos mínimos quadrados, não importando quantas sejam as observações ou quantos parâmetros sejam necessários para caracterizar o modelo, desde que as matrizes  $x$  e  $y$  sejam ampliadas de forma adequada.

A partir dos valores obtidos para os coeficientes, foi construída a superfície de resposta da conversão para a dolomita.

Os coeficientes foram calculados resolvendo-se uma única equação matricial (Equação 4):

$$b = (xtx)^{-1} xty \quad (4)$$

Para que a solução exista, é necessário que a matriz  $(xtx)^{-1}$  possa ser calculada, isto é, é preciso que a matriz  $xtx$  não seja singular. Essas soluções foram calculadas utilizando-se a planilha do Excel.

### 2.4 Ensaios Termogravimétricos e cálculo da conversão

Os experimentos foram realizados em uma balança TG (SHIMADZU – modelo TGA-51H). As amostras do calcário natural foram colocadas em um suporte de alumina e introduzidas no forno da balança Termogravimétrica. Inicialmente foi feita a calcinação da amostra em atmosfera dinâmica de ar sintético ( $80 \text{ mL min}^{-1}$ ), com razão de aquecimento de  $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até a temperatura desejada. Após a calcinação e 5 min de estabilização, o gás  $\text{SO}_2$  foi injetado no forno da balança sob condição isotérmica durante 30 min com vazão de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . Neste processo ocorre a difusão e a reação do  $\text{SO}_2$  com as partículas de calcário, formando  $\text{CaSO}_4$  – denominado sulfatação.

À partir da curva TG, é possível calcular a conversão (X) da reação de sulfatação de acordo com a Equação (5). Em processo de regime estacionário, a quantidade molar da espécie química que reage é igual à diferença entre a quantidade de mols da espécie que entra no processo e a quantidade de mols que sai. Desta forma, a conversão (X) na forma percentual é dada por:

$$X = \frac{M_A - M_{A1}}{W_{\text{so}_2} + \frac{1}{2} W_{\text{O}_2}} \times 100 \quad (5)$$

$$M_{A0} \left( \frac{Y_{\text{Ca}}}{W_{\text{Ca}}} + \frac{Y_{\text{Mg}}}{W_{\text{Mg}}} \right)$$

sendo  $M_{A0}$  a massa inicial da amostra,  $M_{A1}$  a massa após a calcinação,  $M_A$  massa após a sulfatação,  $Y_{\text{Ca}}$ ,  $Y_{\text{Mg}}$  a fração mássica do cálcio e magnésio respectivamente e  $W$  a massa molar das espécies.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Análise Estatística – Planejamento Experimental para a Conversão em Ensaios Termogravimétrico

Foram estudadas cinco temperaturas de processo de sulfatação e cinco granulometrias. O nível alto para temperatura foi de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , o baixo de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e ponto central de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para a granulometria foram:  $650$  e  $460 \text{ }\mu\text{m}$  como nível alto e baixo respectivamente e  $545 \text{ }\mu\text{m}$  como ponto central. A Tabela 2) apresenta os valores utilizados no planejamento.

**Tabela 2: Valores codificados (níveis) e originais das variáveis utilizados para o estudo.**

Variáveis	Níveis				
	-1,414	-1	0	+1	+1,414
Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	385	460	545	650	775
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	780	800	850	900	921

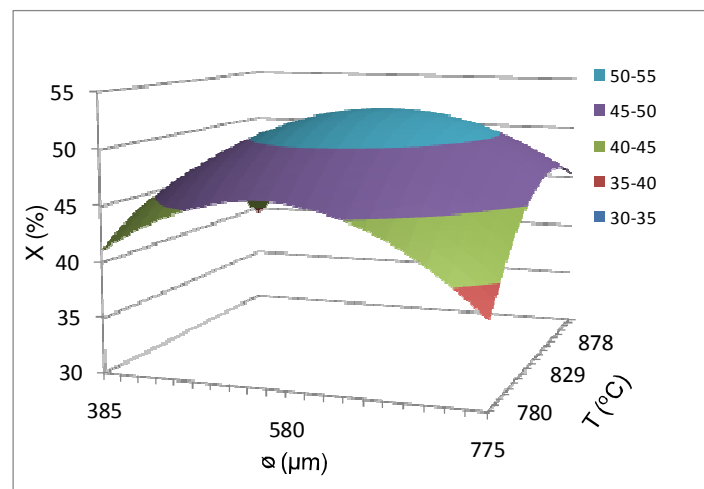
A partir da atribuição dos valores do planejamento criou-se a matriz com os valores já codificados e os valores das conversões. Foi necessário executar 13 ensaios termogravimétricos e calcular a conversão (Equação 5) para todos os casos apresentados, conforme descrito na Tabela (3).

**Tabela 3: Matriz x do planejamento PCCR  $2^2$  com adição de pontos centrais.**

Experimentos	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Conversão (X) (%)
1	-1	-1	45,3
2	1	-1	43,7
3	-1	1	45,9
4	1	1	48,9
5	-1,414	0	45,6
6	1,414	0	46,9
7	0	-1,414	47,3
8	0	1,414	49,2
9	0	0	54,2
10	0	0	54,5
11	0	0	49,6
12	0	0	49,6
13	0	0	54,2

Nota-se na Tabela 3) que o maior valor de conversão foi obtido para a granulometria de 545  $\mu\text{m}$  e temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$  (PC – 0,0). Os menores valores de conversão obtidos para temperaturas mais elevada (900 $^{\circ}\text{C}$ ), este resultado pode ser explicado com base na diminuição da disponibilidade de reagente sólido devido a um efeito de sinterização das partículas do calcário, isto é, as partículas tendem a se colapsarem e, portanto perdendo área superficial disponível. Por outro lado, menores conversões também são obtidas para temperaturas menores, neste caso devido à possibilidade da limitação cinética do processo. Enfatiza-se que no planejamento avalia-se a interação entre as variáveis estudadas, ou seja, a variação da conversão com a granulometria e a temperatura.

A superfície de resposta obtida para o processo em estudo é apresentada na Figura 1).



**Figura 1: Superfície de resposta obtida para a conversão do processo de sulfatação da dolomita em função da temperatura do processo e da granulometria do calcário.**

Observa-se que com esta superfície de resposta, é possível saber os valores de conversão em qualquer condição de trabalho, mesmo quando não é possível operar nas condições ótimas, devido a limitações experimentais.

### 3.2 Estudo da Estrutura Morfológica

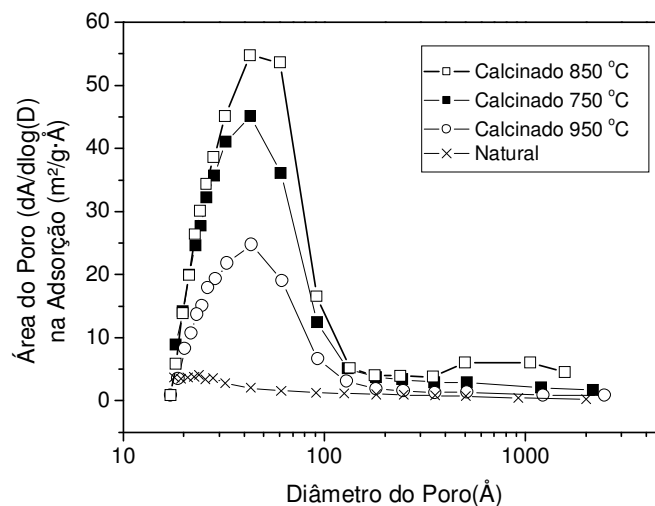
A partir dos ensaios TG verificou-se que a maior conversão no processo de sulfatação foi obtida para a granulometria de 545 $\mu$ m. Para este melhor caso, avaliou-se a estrutura porosa da dolomita natural e calcinada em três temperaturas e obtiveram-se os valores mostrados na Tabela 4). Em todos os ensaios foram obtido dados de área superficial específica ( $S_p$ ) calculada pela equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller), diâmetro médio de poros na etapa de adsorção/dessorção ( $D_{P,Ads}/D_{P,Des}$ ) e volume médio de poros na etapa de adsorção/dessorção ( $V_{P,Ads}/V_{P,Des}$ ). O volume total de poros e tamanho médio de poros fornecidos pelo equipamento foram calculados utilizando-se o algoritmo do método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

**Tabela 4: Resultados obtidos nos ensaios de porosimetria para amostras de dolomita, com granulometria de 545  $\mu$ m, natural e calcinada em três diferentes temperaturas médias.**

Parâmetros	Natural	Temperatura de Calcinação		
		750 °C	850 °C	950 °C
Massa (g)	1,070	0,560	0,556	0,579
$S_p$ (m <sup>2</sup> /g) - BET	2,660	23,427	29,336	12,616
$V_{P,Ads}$ (cm <sup>3</sup> /g) - BJH	0,016	0,091	0,131	0,049
$V_{P,Des}$ (cm <sup>3</sup> /g) - BJH	0,016	0,091	0,131	0,048
$D_{P,Ads}$ (Å) - BJH	221,736	124,990	141,939	126,131
$D_{P,Des}$ (Å) - BJH	136,831	102,675	116,018	101,164

Na Tabela 4) são apresentados valores físicos referente aos processos de adsorção e dessorção. Segundo Lowell (1994) deve-se considerar a isoterma de dessorção, pois os valores de dessorção da pressão relativa correspondem a uma condição mais estável. Nota-se que após a calcinação houve um aumento de 780% de aumento na área superficial para a temperatura de 750°C e um aumento de 1002 % na área superficial para a temperatura de 850°C, também houve significativos aumentos quanto ao volume do poro. Como esperado, estes resultados mostram que a calcinação promove um aumento significativo da área disponível para a reação de sulfatação e com o processo de calcinação houve a formação de poros com menor diâmetro. Salienta-se também que para calcário natural, para os ensaios de porosimetria, é requerido o dobro de massa, pois valores menores que 1 g afetam a isoterma de dessorção.

A Figura 2) mostra a distribuição dos poros da dolomita obtida no porosímetro por adsorção de N<sub>2</sub> nas três temperaturas de estudos.



**Figura 2: Distribuição dos poros da dolomita natural e calcinada nas 3 temperaturas de estudos – resultados obtidos no porosímetro por adsorção de N<sub>2</sub>.**

Observa-se que para a melhor condição de temperatura de processo (850 °C) obteve-se maior área e esta também

apresenta duas regiões (entre 10-100 e 100-1000 Å), sendo o indicativo de maior conversão para esta temperatura devido a maior área de poro disponível para a sulfatação.

### 3.3 Mecanismo de Difusão no Processo de Sorção de SO<sub>2</sub>

A sulfatação é um processo que envolve uma reação heterogênea onde o reagente gasoso se difunde da superfície externa para o interior da partícula de calcário e a reação ocorre na superfície de contato.

A força motriz da difusão é originada pelo gradiente de concentração, que faz com que um componente da mistura de uma região de alta concentração se difunda para uma região de baixa concentração. O fluxo molar total  $W_A$  de uma espécie (mol/μm.s) - Equação (6), no caso o gás SO<sub>2</sub> -denominado nesta descrição como espécie A, é resultado de duas contribuições:  $J_A$ , o fluxo de difusão molecular relativo ao movimento produzido por um gradiente de concentração (mol/μm.s), e  $B_A$  (mol/μm<sup>2</sup>.s), o fluxo resultante do movimento da maior parte do gás:

$$W_A = J_A + B_A \quad (6)$$

O fluxo molar total do gás também pode ser expresso em termos da concentração  $C_A$  (mol/μm<sup>3</sup>), como mostrado na Equação (7).

$$W_A = J_A + C_A V \quad (7)$$

ou em termos de fração molar de A - Equação (8).

$$W_A = J_A + Y_A (W_A + W_B) \quad (8)$$

sendo  $y_A$  a fração molar da espécie A e  $W_A$  o produto da concentração de A pela velocidade média molecular na partícula ( $C_A V$ ).  $W_B$  representa o O<sub>2</sub> envolvido na reação de dessulfurização como descrito na Equação (2).

A equação constitutiva para  $J_A$ , que é o fluxo difusional resultante de uma diferença de concentração, está relacionada com o gradiente de concentração pela primeira lei de Fick (Equação 9):

$$J_A = -c D_{AB} \nabla Y_A \quad (9)$$

sendo  $c$  a concentração total (mol/μm<sup>3</sup>),  $D_{AB}$  a difusividade de A em B (μm<sup>2</sup>/s) e  $y_A$  a fração molar de A. Nesta Equação, B representa o espaço que A percorre no interior da partícula de calcário.

Na reação de dessulfurização, o reagente SO<sub>2</sub> se difunde nos poros do calcário, sendo que a concentração deste na entrada do poro é maior do que no seu interior. Como o mecanismo de difusão depende da estrutura porosa do sólido, em cada calcário com estrutura diferente, a difusão seguirá uma determinada lei de mecanismo. No caso de calcários meso e macroporosos (> 0,02 μm), a difusão segue a lei de Fick – também conhecida como difusão molecular, descrita na Equação (9). Neste caso, as moléculas do gás colidem mais entre si do que com a parede do sólido.

No caso de calcários que apresentam majoritariamente microporosos em sua estrutura (< 0,02 μm), o escoamento da maior parte do gás é muito pequeno, assim o termo  $B_A$  da Equação (6) é desprezível quando comparado a  $J_A$ , e a introdução do gás para o interior das partículas é mais significativa pelo processo da difusão e controlada cineticamente. Desta forma a Equação (6) é reduzida à Equação (10), como mostrada a seguir:

$$W_A = J_A \quad (10)$$

A difusão nestas condições, chamada de difusão de Knudsen, ocorre quando o livre caminho médio entre moléculas do gás é maior que o diâmetro de poros do sólido (Fogler, 2002). Neste caso, as moléculas colidem mais freqüentemente com as paredes dos poros do que entre si.

Com os resultados da porosimetria, pode-se verificar que a dolomita após a calcinação, apresenta poros menores que 0,02 μm, indicando que para este calcário, o mecanismo de difusão segue a Lei de Knudsen. Por haver mais colisão das moléculas com a parede dos poros, há uma maior chance de reação para a dolomita quando comparado a outros calcários com poros maiores que 0,02 μm. Como a reação ocorre na superfície de contato, torna justificáveis os menores valores de energia de ativação para calcário microporoso (< 0,02 μm) quando comparado a macroporosos (>0,02 μm) (Ávila *et al.*, 2007).

No entanto, durante o processo de dessulfurização o bloqueio dos poros pode ocorrer mais rapidamente, acarretando em valores de conversões mais baixas no processo de sorção de SO<sub>2</sub>.

## 4. CONCLUSÕES

Na difusão, o fator limitante é a estrutura física do calcário e um fator relevante neste processo é o tamanho dos poros. Através dos resultados de porosimetria, verificou-se que para a dolomita calcinada os poros apresentaram-se menores que 0,02  $\mu\text{m}$ , indicando que a difusão se comporta de acordo com a Lei de Knudsen.

Com o emprego de um planejamento DCCR para a reação de sorção de  $\text{SO}_2$  por calcário dolomítico, verificou-se-se que as condições ótimas do processo ocorrem com a granulometria de 545 $\mu\text{m}$  e temperatura de 850 °C.

## **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a FAPESP (Processo 2008/07215 e 2008/54062-9) e a CAPES (Processo PNPd 34088) pelo apoio financeiro.

## **6. REFERÊNCIAS**

- Süffert, T., 1997, "Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina", Porto Alegre: CPRM
- Jacobs, J.P., 1999, "The future of fluidized-bed combustion", *Chemical Engineering Science*, No.54, pp. 5559-5563.
- Zarkanitis, S.; Sotirchos, S. V. (1989). "Pore structure and particle size effects on limestone capacity for  $\text{SO}_2$  removal", *AIChE Journal*, Vol 35, No. 5, pp. 821.
- Dam-Johansen, K. Ostergaard, K., 1991, "High- temperature reaction between sulphurdioxide and limestone – I. Comparison of Limestones in Two. Laboratory Reactors and a Pilot Plant", *Chemical Engineering Science*, Vol. 46, No.13, pp. 827-837.
- Adánez, J., Fierro, V., De Diego, J.A., García-Labiano, F., 1996, "The effect of the porous structure on sorbent sulfation under coal-fired boiler condition", *Thermochimica Acta*, No. 277, pp. 151-164.
- Crnkovic, P. M., Polito, V. L., Silva Filho, C. G., Milioli, F. E., Pagliuso, J. D., 2003, "O efeito da granulometria na decretação durante a decomposição térmica de calcários e carvão", *Química Nova*, Vol. 27, No.1, pp. 58-61.
- Pettijohn, F. J., 1957, "Sedimentary Rocks", Harper. NY.
- Malavolta, E., 1981, "Manual de química agrícola – Adubos e adubação", 3 ed., São Paulo, Ed. Agronômica Séries, pp 596.
- Lopes, M.S.; Winter, A.; Batistella, C.B.; Maciel, M.R.W.; Filho, R.M.; Medina, L.L., 2007, "Análise estatística das frações pesadas de petróleo processadas através da destilação molecular", 4º PDPEURO 21- 24 de Outubro, Campinas.
- Fogler H. S., 2002, "Elementos da engenharia das reações químicas", 3<sup>th</sup> Ed., Cap.11, Rio de Janeiro.
- Ávila, I. ; Crnkovic, P. M.; Milioli, F. E., 2007, "Determinação dos parâmetros de Arrhenius da reação de sorção do dióxido de enxofre por calcário", *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, p. 1275-1281.



## STUDY OF DIFFUSION MECHANISM IN THE EVALUATION OF THE DOLOMITE STRUCTURE IN SO<sub>2</sub> SORPTION PROCESS

Daniela A. Mortari, danielamortari@yahoo.com.br

Ivonete Ávila, iavila@sc.usp.br

Fernando Eduardo Milioli, milioli@sc.usp.br

Antonio Moreira dos Santos, asantos@sc.usp.br

Paula Manoel Crnkovic, paulam@sc.usp.br

**Abstract.** The suitable utilization of both pure coal and blends of biomass and coal can be an alternative to supply the growing needs of energetic demand. However, for the combustion of Brazilian coals, special attention is required due to their high levels of ash and sulfur. The study of limestones as sorbents of SO<sub>2</sub> has been the object of several researches, as besides being efficient in the sorption, their cost is low. The arrangement of their physical structure strongly influences the gas-solid CaO-SO<sub>2</sub> process. In diffusion, the limiting factor is the pores' size. The present paper reports on the evaluation of the diffusion mechanism of SO<sub>2</sub> sorption by calcined dolomite. The experiments were performed on a thermogravimetric (TG) balance and nitrogen porosimeter. Three different temperatures and particles sizes were used to apply to a PCCR experimental design. The results were evaluated by means of conversion and the best condition was achieved with particle size of 545µm and temperature of 850 °C. The porosimetry analysis allowed observing that calcined dolomite presents pores smaller than 0

**Keywords:** diffusion, porous structures, SO<sub>2</sub>, thermogravimetry