

## METODOLOGIA PARA O ESTUDO DA POROSIDADE DE DOLOMITA EM ENSAIO DE SULFATAÇÃO INTERROMPIDA

Ivonete Ávila\*, Paula M. Crnkovic e Fernando E. Milioli

Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13566-590 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 15/1/10; aceito em 21/5/10; publicado na web em 1/9/10

**METHODOLOGY FOR THE STUDY OF THE DOLOMITE POROSITY IN ESSAY OF INTERRUPTED SULFATION.** The aim of this work is to propose a methodology to evaluate the evolution of the pore blockage of limestone during the sulfation reaction. The experiments were performed for a national limestone (dolomite) with average particle size of 545  $\mu\text{m}$  in interrupted sulfation tests were conducted at seven different times and at three different temperatures of the process. The empirical data were obtained from porosimetry tests to establish BET surface area, volume and average size of pore and distribution of pore sizes of the sulfated samples. Thermogravimetric tests were performed to evaluate the preparation methodology of the samples used in the porosimetry tests.

Keywords: sulfation; limestone; porosimetry.

### INTRODUÇÃO

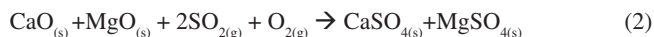
Na queima de carvão mineral em reatores de leito fluidizado, sorventes calcários são largamente empregados na remoção de óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) dos gases emitidos no processo. Estes são injetados na própria câmara de combustão promovendo a remoção *in loco* no mesmo ambiente em que são formados.<sup>1</sup>

Quando o calcário, composto basicamente de carbonatos de cálcio e de magnésio ( $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ ), é alimentado no combustor de leito fluidizado, ocorrem simultaneamente reações de calcinação e de sulfatação. A primeira etapa da reação é endotérmica, correspondendo à decomposição térmica do carbonato (Equação 1).



Através desta reação (Equação 1), forma-se o calcário calcinado que possui uma porosidade muito maior do que a do calcário natural.

Em um ambiente de combustão de carvão, os óxidos de cálcio e de magnésio reagem com o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) liberado no processo, formando principalmente sulfatos de cálcio e de magnésio ( $\text{CaSO}_4/\text{MgSO}_4$ ) (Equação 2).



Na sulfatação os gases reagentes penetram no interior da partícula do calcário encontrando a superfície do sólido contendo  $\text{CaO}/\text{MgO}$  e é nesta interface que ocorre a sulfatação.<sup>2</sup> Com a evolução do processo reativo, os poros das partículas de calcário calcinado são bloqueados pelo produto sulfatado, a área superficial interna torna-se inacessível e a efetividade da reação é então progressivamente reduzida ao longo do processo.<sup>3-5</sup>

A mudança na estrutura morfológica durante a calcinação do calcário, que cria ou amplia os poros devido à liberação do dióxido de carbono (Equação 1), expõe maiores áreas superficiais para a reação de sulfatação (Equação 2).

Segundo Dam-Johansen e Ostergaard,<sup>6</sup> o volume molar do calcário natural (na forma  $\text{CaCO}_3$ ) é aproximadamente  $36,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e após a calcinação ( $\text{CaO}$ ) seu volume molar é aproximadamente

$16,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Como o tamanho de partícula do calcário permanece praticamente o mesmo, a porosidade aumenta com a calcinação.<sup>7,8</sup> Mesmo em comparação com o calcário natural, a estrutura física da partícula sulfatada torna-se mais compacta devido à diferença entre os volumes molares do  $\text{CaSO}_4$  ( $\sim 46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) e do  $\text{CaCO}_3$  ( $\sim 36,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).<sup>6</sup>

A estrutura física do calcário é um fator crítico no processo de sulfatação deste, sendo que a porosidade desempenha um papel fundamental na taxa de sulfatação. Para obtenção de altas taxas de conversão em  $\text{CaSO}_4$ , uma porosidade adequada deve existir de forma que o produto da sulfatação seja formado. Entretanto, pouco se sabe a respeito da mudança da estrutura física do sorvente calcário com a evolução do processo de sulfatação.<sup>9</sup>

Devido às características do processo de sulfatação, algumas propriedades físicas dos calcários, tal como porosidade, distribuição de tamanho de poros e área superficial BET, assumem grande relevância no estabelecimento de taxas de reação. Este assunto tem sido amplamente explorado na literatura.<sup>4, 9-12</sup>

Ávila *et al.*<sup>13</sup> estudaram a estrutura morfológica de calcários (calcita e dolomita) naturais e calcinados. Os autores verificaram que estes apresentaram diferenças de compactação na forma natural, sendo que a calcita apresentou uma estrutura menos porosa que a dolomita. Após a calcinação houve um aumento de porosidade de 79% para a calcita e de 45% para a dolomita.

Observações empíricas mostram que as reações químicas envolvidas no processo de sulfatação são extremamente rápidas. Em determinadas temperatura e pressão parcial de  $\text{SO}_2$  o tamanho de partícula, tanto a difusão em macroporos quanto a difusão em microporos, ou ainda a difusão na fase sólida podem controlar a reação em diferentes momentos da sulfatação.<sup>14</sup>

Davini *et al.*<sup>15</sup> estudaram o efeito da temperatura e do tempo de reação no decréscimo da área BET de partículas de  $\text{CaO}$  devido à sinterização. O  $\text{CaO}$  foi obtido via decomposição térmica de  $\text{Ca(OH)}_2$  e de  $\text{CaCO}_3$ . Observaram diminuição da área superficial BET com o aumento da temperatura de calcinação para o  $\text{CaO}$  proveniente de ambos,  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ . Para o primeiro, a redução de área variou entre  $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para o  $\text{CaO}$  originado do  $\text{CaCO}_3$  a perda de área superficial variou entre  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A área superficial interna de poros é um parâmetro determinante da reatividade dos calcários no processo de sulfatação. Esta varia

\*e-mail: iavila@sc.usp.br

consideravelmente entre o início e o final da reação. As correlações para coeficientes de taxas de reação intrínseca dependem do comportamento transiente deste fator. Então, além da realização de experimentos até a total calcinação/sulfatação do calcário, devem-se realizar experimentos de sulfatação parcial em diferentes tempos de reação. Nesta condição pode-se avaliar a porosidade de partículas parcialmente reagidas.

O presente trabalho tem por objetivo propor uma metodologia de preparação de amostra para investigar a mudança na porosidade da dolomita na calcinação e o bloqueio dos poros durante o processo de sulfatação. Para isto, são feitos ensaios de sulfatação interrompida em sete diferentes tempos e em três diferentes temperaturas. Testes termogravimétricos são executados para avaliar a eficiência da calcinação e sulfatação das amostras.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Caracterização do calcário

Utilizou-se um calcário dolomítico brasileiro procedente de Ipeúna/SP, com granulometria média de 545  $\mu\text{m}$ . A composição química elementar do calcário foi determinada por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) e é apresentada na Tabela 1.<sup>16</sup>

**Tabela 1.** Composição química elementar (%massa/massa) da dolomita procedente de Ipeúna/SP<sup>16</sup>

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

Pettijohn<sup>17</sup> classifica os calcários em função do teor de MgO presente após calcinação: calcítico (0 a 1,1%); magnesiano (1,1 a 2,1%); e dolomítico (2,1 a 10,8%). De acordo com Malavolta<sup>18</sup> 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%), magnesiano (6 a 12%) e dolomítico (13 a 20%).

Considerando-se a decomposição térmica de materiais calcários sob alta pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , é possível determinar o percentual de MgO formado em experimento TG. Sob baixa pressão parcial de  $\text{CO}_2$  tanto o calcário calcítico quanto o dolomítico se decompõem em uma única etapa. Entretanto, sob alta pressão parcial de  $\text{CO}_2$  o calcário dolomítico se decompõe em duas etapas: a primeira correspondente à decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio, formando carbonato de cálcio e óxido de magnésio, e a segunda correspondente à decomposição do carbonato de cálcio.<sup>19,20</sup>

Fez-se uma análise termogravimétrica da decomposição térmica da dolomita em atmosfera de ar sintético contendo 15% de  $\text{CO}_2$  na razão de aquecimento de 30  $^\circ\text{C min}^{-1}$ . Na condição experimental aplicada obteve-se aproximadamente 18% de MgO. Seguindo-se então a classificação de Malavolta<sup>18</sup> este calcário é classificado por calcário dolomítico, ou dolomita.

### Ensaio de porosimetria por adsorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ )

Utilizou-se um porosímetro por adsorção de  $\text{N}_2$  (ASAP 2020) da Micromeritics. A análise de porosimetria por adsorção de  $\text{N}_2$  possibilita a análise de pós secos para a obtenção das isoterms de adsorção/dessorção, determinação de área superficial, distribuição do tamanho de poros, diâmetro e volume dos poros.

Após a secagem da amostra em estufa por aproximadamente 12 h, procede-se à preparação da amostra (desgaseificação ou DEGAS - retirada de gases adsorvidos). Com as amostras da dolomita natural, ou preparadas em forno tubular (amostras cal-

cinadas ou sulfatadas), procedem-se às análises considerando-se as seguintes condições:

#### Preparação

Para a dolomita natural faz-se o aquecimento da amostra a uma taxa de 10  $^\circ\text{C min}^{-1}$  até 150  $^\circ\text{C}$ ; inicia-se a evacuação (vácuo restrito) a uma taxa de 10  $\text{mmHg s}^{-1}$  até 1  $\text{mmHg}$ ; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10  $\mu\text{mHg}$ , ficando nestas condições por 30 min; inicia-se um aquecimento na taxa de 10  $^\circ\text{C min}^{-1}$  até 300  $^\circ\text{C}$  durante 500 min. Como as amostras calcinadas/sulfatadas já haviam sido submetidas a temperaturas iguais ou superiores a 850  $^\circ\text{C}$ , utilizou-se temperatura final de 350  $^\circ\text{C}$  no DEGAS.

#### Análise

Inicia-se a evacuação da amostra (vácuo restrito) a uma taxa de 5  $\text{mmHg s}^{-1}$  até 5  $\text{mmHg}$ ; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10  $\mu\text{mHg}$ , 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 gás adsorvido ( $P_0$ ), neste caso o  $\text{N}_2$ , sendo 24 pontos na adsorção e 13 pontos na dessorção.

Em todos os ensaios são obtidos dados de área superficial específica calculada pela equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller), diâmetro médio de poros na etapa de adsorção e dessorção e volume médio de poros na etapa de adsorção e dessorção. O volume total de poros e o diâmetro médio de poros fornecidos pelo software do equipamento são calculados utilizando-se o algoritmo do método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

Ressalta-se que a análise de porosimetria por adsorção de  $\text{N}_2$  é executada em condições em que o tubo contendo a amostra permanece dentro de um recipiente isolado termicamente (*dewar*) contendo  $\text{N}_2$  líquido. Porém, por convenção, a quantidade de gás adsorvido é expressa pelo seu volume em condições normais de temperatura e pressão (0  $^\circ\text{C}$  e 760 torr - CNTP), enquanto a pressão é representada pela pressão relativa ( $P/P_0$ ).<sup>21</sup>

### Ensaio termogravimétrico

Ensaio termogravimétrico (TG) foram executados utilizando-se uma balança termogravimétrica Shimadzu 51H. Nos ensaios TG a massa da amostra é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Os ensaios TG foram utilizados para avaliar a calcinação/sulfatação das amostras preparadas no forno tubular. Após o preparo das amostras, alíquotas de  $10 \pm 0,5$  mg foram analisadas, aplicando-se atmosfera dinâmica de ar sintético (80  $\text{mL min}^{-1}$ ) e razão de aquecimento de 30  $^\circ\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de 850  $^\circ\text{C}$ . Para avaliar a sulfatação, adiciona-se à atmosfera do forno 20% de  $\text{SO}_2$  100% v/v (80  $\text{mL min}^{-1}$  ar sintético + 20  $\text{mL min}^{-1}$  de  $\text{SO}_2$ ), permanecendo em condição isotérmica por 30 min.

### Preparação das amostras

Nos ensaios de porosimetria é necessária uma quantidade mínima de amostra em torno de 0,5 a 1 g para cada análise. Assim, há a necessidade da preparação das amostras calcinadas/sulfatadas em forno tubular de modo a se obter quantidade suficiente para os testes de porosimetria.

Para a preparação das amostras calcinadas/sulfatadas, utilizou-se um forno tubular vertical da marca Maitec, sendo que a colocação e retirada da amostra no forno é feita por meio do elevador do forno acionado eletricamente.

Na calcinação, as amostras foram submetidas a uma razão de aquecimento de 30  $^\circ\text{C min}^{-1}$  em atmosfera contendo 100% de ar

sintético (vazão de 80 mL min<sup>-1</sup>) desde 500 ± 50 °C até a temperatura de estudo (750, 850 e 950 °C). Em seguida, em condição isotérmica, a amostra é submetida à sulfatação por diferentes tempos, adicionando-se à atmosfera do forno 20% de SO<sub>2</sub> (80 mL min<sup>-1</sup> ar sintético + 20 mL min<sup>-1</sup> de SO<sub>2</sub> 100% v/v).

Optou-se em iniciar a calcinação da amostra em temperaturas entre 500-550 °C, de modo a agilizar o tempo de preparação, pois o equipamento leva aproximadamente 24 h para retornar à temperatura ambiente.

O acompanhamento da temperatura do forno para a calcinação/sulfatação é feito utilizando-se termopares do tipo K, localizados em três diferentes pontos do forno. O primeiro é um termopar de controle utilizado para a programação de temperatura do sistema; o segundo termopar está localizado embaixo do cadinho de alumina, onde a amostra é colocada, e o terceiro está localizado acima do cadinho.

Resalta-se a importância da verificação da temperatura real da amostra, pois a diferença entre a temperatura medida pelo termopar controle e a temperatura medida pelo termopar que está acima do cadinho é de aproximadamente 60 °C.

Nas temperaturas de teste iguais a 850 e 950 °C, o processo de sulfatação é feito sequencialmente à calcinação. Entretanto, verificou-se nos testes TG que é necessário temperaturas acima de 830 °C para a completa calcinação da dolomita.<sup>16</sup> Desta forma, para a temperatura de 750 °C a preparação é feita em duas etapas: (1) calcinação entre as temperaturas de 550 e 850 °C; (2) resfria-se o sistema entre 600-650 °C e faz-se novamente o aquecimento até 750 °C, para então se proceder à etapa de sulfatação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise de porosimetria por adsorção de N<sub>2</sub>

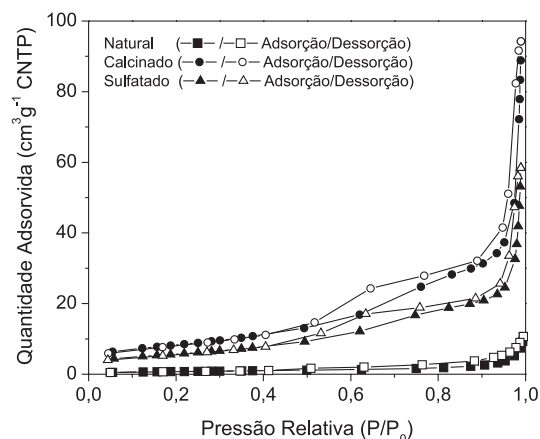
A dolomita calcinada apresenta estrutura mais porosa em relação à dolomita natural, o que significa maior ativação da superfície, favorecendo o processo para sorção de SO<sub>2</sub>. Durante o processo de sulfatação ocorre a formação do produto na superfície e, consequentemente, o bloqueio dos poros na camada externa.

No MEV (microscópio eletrônico de varredura) tem-se uma análise morfológica da superfície e nada se pode afirmar quanto ao bloqueio dos poros com a evolução da reação de sulfatação. Técnicas de porosimetria podem ser utilizadas para obter o tamanho e distribuição dos poros e área superficial BET. Desta forma, pode-se correlacionar a efetividade de sulfatação com características físicas mutuáveis do calcário ao longo do processo reativo.

No primeiro teste de porosimetria por adsorção de N<sub>2</sub> utilizou-se uma amostra de dolomita natural com massa de 0,235 g. Verificou-se para este teste a ocorrência de uma sobreposição das curvas (isotermas) de adsorção e dessorção em P/P<sub>0</sub> próximo a 0,5 e a partir deste ponto os valores obtidos na dessorção foram inferiores à adsorção. Esta sobreposição foi decorrente da baixa quantidade de massa. Testes posteriores mostraram que na análise de porosimetria da dolomita natural é necessário utilizar amostras com massa maior que 0,5 g.

As isotermas de adsorção/dessorção para amostras de dolomita natural, calcinadas a 850 °C e sulfatadas por 10 min na temperatura de 850 °C são apresentadas na Figura 1.

Nota-se na Figura 1 que, para as três amostras analisadas, as isotermas de adsorção/dessorção possuem formas similares, indicando isotermas do tipo IV. Esta característica é apresentada por sólido mesoporoso, com formação de histerese (quando a curva de adsorção não coincide com a de dessorção).<sup>22,23</sup> O comportamento da histerese pode ser classificado como de tipo H3. Segundo a IUPAC este tipo de histerese é observado em agregados de partículas com poros em formato de fendas.<sup>24,25</sup>



**Figura 1.** Isotermas de adsorção/dessorção da dolomita com granulometria média de 545 µm na sua forma natural, calcinada a 850 °C e sulfatada por 10 min na temperatura de 850 °C

Na Tabela 2 são apresentados os resultados referentes às características físicas da dolomita natural e calcinada nas três temperaturas de estudo. São apresentados os valores de área superficial específica BET ( $S_{BET}$ ), volume médio de poros nas etapas de adsorção/dessorção ( $V_{P,Ads}/V_{P,Ds}$ ), diâmetro médio de poros nas etapas de adsorção/dessorção ( $D_{P,Ads}/D_{P,Ds}$ ) e quantidade do gás adsorvido ( $Q_A$ ).

**Tabela 2.** Resultados obtidos no porosímetro por adsorção de N<sub>2</sub> para amostras da dolomita com granulometrias médias de 545 µm, na sua forma natural e calcinada em três diferentes temperaturas

Parâmetros	Natural	Temperaturas de calcinação		
		750 °C	850 °C	950 °C
Massa (g)	1,07	0,588	0,556	0,560
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	2,66	13,5	29,2	25,7
$V_{P,Ads}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) BJH	0,0160	0,124	0,146	0,0581
$V_{P,Ds}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) BJH	0,0160	0,124	0,146	0,0580
$D_{P,Ads}$ (Å) BJH	222	318	156	71,4
$D_{P,Ds}$ (Å) BJH	137	218	130	59,6
$Q_A$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> CNTP)	10,7	79,8	94,2	37,1

Nota-se na Tabela 2 que com o processo de calcinação ocorrem aumentos significativos nos valores de  $S_{BET}$  da dolomita. Em relação à dolomita natural, ocorreram aumentos superiores a 5, 11 e 9 vezes na calcinação em temperaturas de 750, 850 e 950 °C, respectivamente. Verificou-se que o aumento no valor da  $S_{BET}$  na temperatura 850 °C, em comparação com 750 °C, foi devido à calcinação mais completa. Porém, em temperaturas superiores a 900 °C possivelmente ocorre a sinterização de poros diminuindo, assim, o valor da  $S_{BET}$ .<sup>16</sup> Com relação ao diâmetro de poros, observa-se que em temperaturas de calcinação mais altas, em média, obtém-se estrutura com diâmetro de poros menores.

Os valores das quantidades máximas adsorvidas (Tabela 2) para as amostras calcinadas nas temperaturas de 750 e 850 °C foram significativamente superiores (maiores que 100 e 150%, respectivamente) aos valores encontrados para a amostra calcinada na temperatura de 950 °C. O menor valor da quantidade máxima adsorvida foi obtido para a amostra natural.

Estes resultados eram esperados uma vez que a dolomita natural possui estrutura com baixa porosidade. No caso da dolomita calcinada em altas temperaturas (superiores a 900 °C) a diminuição da quan-

tidade de nitrogênio adsorvido/dessorvido foi menor possivelmente devido à sinterização dos poros das partículas da dolomita.

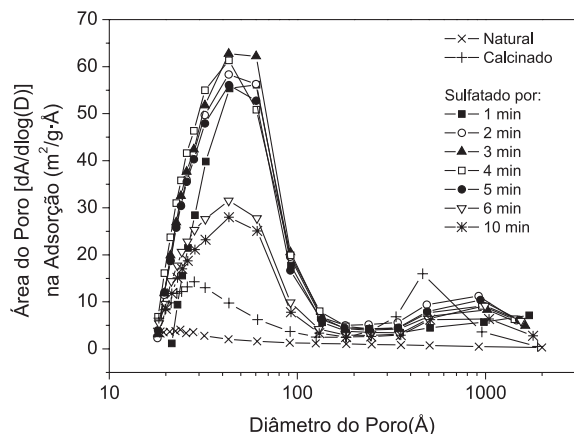
Ressalta-se que na Tabela 2 são apresentados resultados de volume e diâmetro de poros na adsorção ( $V_{P,Ads}/D_{P,Ads}$ ) e na dessorção ( $V_{P,Ads}/D_{P,Ads}$ ). Nota-se que os valores de volume dos poros para todas as temperaturas foram os mesmos na adsorção e dessorção. Entretanto, os valores de diâmetro de poros na adsorção foram 30% superiores aos valores de dessorção, para amostra natural e calcinada a 750 °C e superiores a 16%, para amostras calcinadas a 850 e 950 °C. Segundo Lowell,<sup>24</sup> a isoterma de dessorção é a que deve ser considerada, pois o valor da pressão relativa na dessorção corresponde a uma condição mais estável.

A Tabela 3 apresenta resultados referentes às características físicas para amostras de dolomita calcinadas nas temperaturas de 750, 850 e 950 °C, permanecendo em condições isotérmicas por 10 min, e submetidas a sete diferentes tempos de sulfatação (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 10 min). São apresentados os valores de volume e diâmetro de poros obtidos apenas para a etapa de dessorção. Nota-se que os resultados obtidos foram inesperados, principalmente com relação à  $S_{BET}$  que até 3 min de sulfatação, de modo geral, ocorre o aumento da área superficial. Entretanto, com a evolução do processo reativo, os poros deveriam ser progressivamente bloqueados pelo produto e a área superficial interna reduzida.<sup>3-5</sup>

Observa-se também na Tabela 3 que, de modo geral, os maiores valores das quantidades máximas adsorvidas foram obtidos para as amostras sulfatadas a 750 °C e os menores valores para as amostras sulfatadas a 950 °C.

Para melhor análise dos resultados, representaram-se graficamente as distribuições de diâmetros de poros dos testes de sulfatação interrompida, considerando-se amostras sulfatadas nas temperaturas de 750, 850 e 950 °C (Figuras 2, 3 e 4, respectivamente). Foram incluídos também os resultados obtidos para a dolomita natural e calcinada na mesma temperatura de estudo.

Observa-se que para a dolomita natural não são verificadas regiões com diferentes diâmetros de poros, ou seja, apresenta



**Figura 2.** Distribuição de área do poro [ $dA/d\log(D)$ ] em função do diâmetro do poro (Å) para a dolomita em diferentes tempos de sulfatação na temperatura de 750 °C

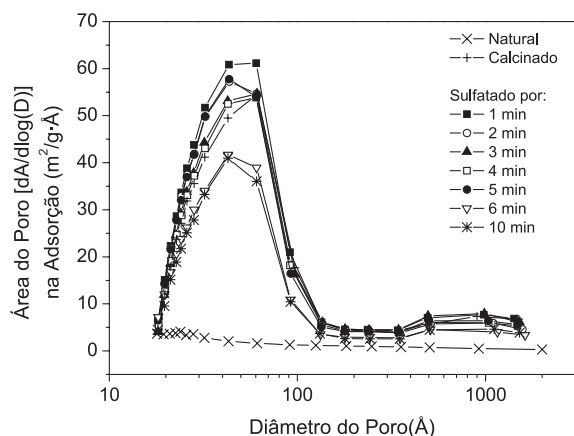
uma distribuição unimodal. Para amostras calcinadas/sulfatadas a 750 °C (Figura 2) e 850 °C (Figura 3) notam-se duas regiões distintas de diâmetro de poros (distribuição bimodal) entre 20-100 e entre 300-1000 Å. No caso da amostras preparadas a 950 °C (Figura 4), obteve-se uma distribuição unimodal entre 20-100 Å. Este comportamento pode estar associado a uma calcinação mais completa, pois a amostra permaneceu mais tempo no forno em temperatura mais alta.

Nas temperaturas de 750 e 850 °C possivelmente a calcinação foi incompleta, em função do menor tempo em que amostra permaneceu no forno em temperaturas mais baixas. Desta forma, ocorreu processo simultâneo de calcinação/sulfatação, sendo que a calcinação foi mais intensa que a sulfatação. Na temperatura de 950 °C os resultados são mais coerentes com o esperado, isto é, com a evolução da sulfatação

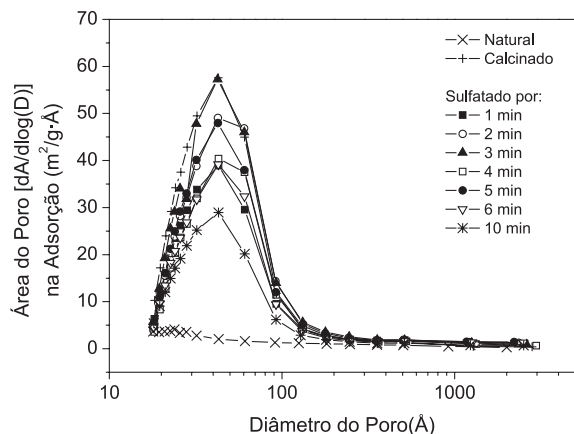
**Tabela 3.** Resultados obtidos no porosímetro por adsorção de  $N_2$  para amostras de dolomita com granulometrias média 545  $\mu m$ , sulfatadas em sete diferentes tempos (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 10 min) nas temperaturas de 750, 850 e 950 °C

Parâmetros	Tempo de sulfatação						
	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min	10 min
Ensaio executados na temperatura de 750 °C							
Massa (g)	0,562	0,558	0,554	0,556	0,558	0,578	0,576
$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	26,6	32,6	33,3	32,9	30,9	19,9	17,3
$V_{P,DS}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) - BJH	0,130	0,168	0,157	0,152	0,162	0,13	0,117
$D_{P,DS}$ (Å) - BJH	118	131	120	120	134	173	174
$Q_A$ ( $cm^3 g^{-1}$ CNTP)	83,8	108	101	92,5	104	84,1	75,4
Ensaio executados na temperatura de 850 °C							
Massa (g)	0,557	0,560	0,557	0,557	0,560	0,574	0,576
$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	33,4	30,7	30,7	28,9	30,2	21,9	20,6
$V_{P,DS}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) - BJH	0,153	0,125	0,150	0,121	0,126	0,0930	0,0910
$D_{P,DS}$ (Å) - BJH	120	108	126	111	110	114	114
$Q_A$ ( $cm^3 g^{-1}$ CNTP)	98,3	80,4	96,6	77,6	80,9	60,2	58,4
Ensaio executados na temperatura de 950 °C							
Massa (g)	0,572	0,569	0,562	0,574	0,567	0,578	0,586
$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	18,6	22,9	25,3	19,0	21,5	17,9	13,2
$V_{P,DS}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) - BJH	0,0660	0,0750	0,0780	0,0620	0,0710	0,0660	0,0430
$D_{P,DS}$ (Å) - BJH	93,9	83,6	78,8	84,2	84,2	95,5	86,2
$Q_A$ ( $cm^3 g^{-1}$ CNTP)	42,6	48,3	50,3	39,0	45,6	42,5	27,9





**Figura 3.** Distribuição de área do poro [ $dA/d\log(D)$ ] em função do diâmetro do poro ( $\text{\AA}$ ) para a dolomita em diferentes tempos de sulfatação na temperatura de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Figura 4.** Distribuição de área do poro [ $dA/d\log(D)$ ] em função do diâmetro do poro ( $\text{\AA}$ ) para a dolomita em diferentes tempos de sulfatação na temperatura de  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$

ocorre o bloqueio dos poros e, conseqüentemente, a diminuição nos valores de  $S_{\text{BET}}$ .

Estes resultados não mostram, porém, se ocorreu o completo bloqueio dos poros no processo de sulfatação. Para isto, foram preparadas amostras nas três temperaturas de estudo, considerando-se 20 e 40 min de sulfatação e procederam-se às análises no porosímetro.

Nos resultados apresentados na Tabela 4, observa-se que em 20 min de sulfatação os valores de  $S_{\text{BET}}$  são significativamente maiores que aqueles obtidos em 40 min (superiores a 100%). Nota-se também que os valores de  $S_{\text{BET}}$  após 40 min de sulfatação foram inferiores àqueles obtidos para a dolomita natural (Tabela 2), evidenciando o completo bloqueio dos poros.

#### Emprego da análise TG na avaliação da calcinação das amostras

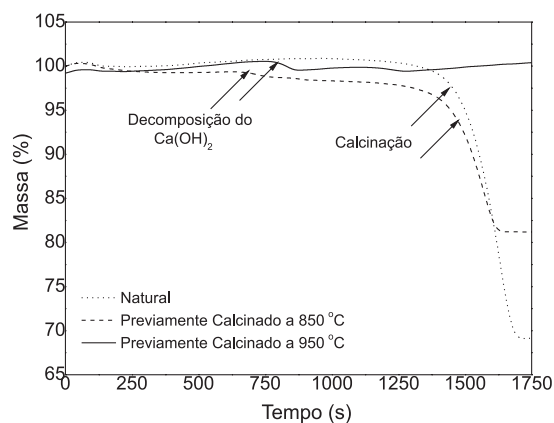
Para a avaliação da eficiência da calcinação das amostras preparadas no forno tubular, fizeram-se análises TG de duas amostras de dolomita calcinada em temperaturas de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As amostras preparadas a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  foram previamente calcinadas a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Com isto, não houve a necessidade de avaliar a calcinação para esta temperatura. Os resultados foram comparados com um teste utilizando-se uma amostra de dolomita natural que foi sub-

**Tabela 4.** Resultados obtidos no porosímetro por adsorção de  $\text{N}_2$  para amostras da dolomita com granulometria de  $545\text{ }\mu\text{m}$  calcinadas nas temperaturas de  $750$ ,  $850$  e  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  e sulfatadas por 20 e 40 min

Parâmetros	20 min de sulfatação			40 min de sulfatação		
	$750\text{ }^{\circ}\text{C}$	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$	$950\text{ }^{\circ}\text{C}$	$750\text{ }^{\circ}\text{C}$	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$	$950\text{ }^{\circ}\text{C}$
Massa (g)	0,594	0,597	0,595	0,617	0,599	0,600
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	4,60	4,67	2,75	1,15	1,41	1,02
$V_{\text{PDS}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) BJH	0,0335	0,0216	0,0178	0,00749	0,00864	0,00554
$D_{\text{PDS}}$ ( $\text{\AA}$ ) BJH	168	126	162	147	152	134

metida à calcinação na mesma condição de atmosfera de arraste, temperatura e razão de aquecimento.

As curvas TG obtidas na análise comparativa entre amostra natural e amostras previamente calcinadas no forno tubular nas temperaturas de  $850$  e  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  são apresentadas na Figura 5.



**Figura 5.** Análise comparativa: curvas TG da calcinação (taxa de aquecimento de  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) utilizando-se amostras de dolomita natural e previamente calcinada em forno tubular a  $850$  e  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$

No caso da amostra previamente calcinada a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observam-se dois eventos de perdas de massa. O primeiro evento iniciou na temperatura de  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$  e refere-se à decomposição do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Esta espécie é formada quando o calcário, após a calcinação, é exposto às condições ambientais de temperatura e umidade.<sup>3,15,26</sup> O segundo evento de perda de massa referente à perda de  $\text{CO}_2$ , ou calcinação, ocorreu a partir de  $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nota-se também que na comparação das curvas TG da dolomita natural com a previamente calcinada na temperatura de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as perdas de massa observadas foram de 31,2 e 16,9%, respectivamente. Portanto, mesmo sendo previamente calcinada a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  no forno tubular esta amostra apresentou perda de massa na região da decomposição do  $\text{CaCO}_3$ , sendo uma evidência de que não foi completamente calcinada.

Para a amostra previamente calcinada a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observa-se um evento único de perda de massa que iniciou na temperatura de  $413\text{ }^{\circ}\text{C}$ , devido à decomposição da espécie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , evidenciando que a amostra estava completamente calcinada.

#### Proposta de metodologia de preparo da amostra para o estudo da sulfatação interrompida

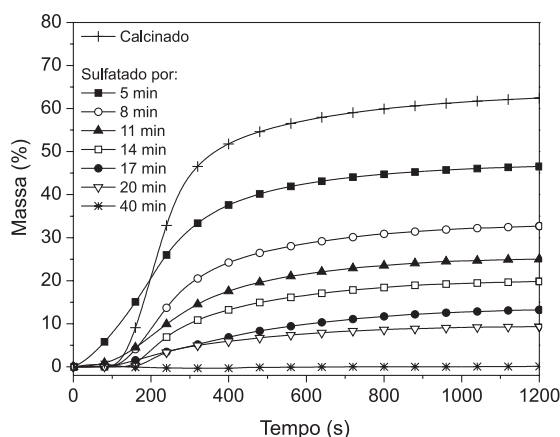
Com base nos resultados obtidos, verifica-se a necessidade de modificar a metodologia de preparação das amostras no forno tubular, aumentando-se os tempos de calcinação e sulfatação de forma a garantir que a amostra esteja completamente calcinada/

sulfatada, bem como aplicar tempos intermediários maiores na sulfatação interrompida.

Assim, para avaliar o bloqueio dos poros em função do tempo de sulfatação, as amostras devem ser calcinadas a uma razão de aquecimento de  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera contendo 100% de ar sintético (vazão de  $80\text{ mL min}^{-1}$ ) desde  $500 \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  até a temperatura de estudo ( $750, 850$  e  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), permanecendo em condição isotérmica por aproximadamente 30 min. Em seguida, deve-se proceder à sulfatação, adicionando-se à atmosfera do forno 20% de  $\text{SO}_2$  100% v/v ( $80\text{ mL min}^{-1}$  ar sintético +  $20\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{SO}_2$ ), considerando-se sete diferentes tempos: 5, 8, 11, 14, 17, 20 e 40.

Utilizando-se esta metodologia, foram preparadas 8 amostras (1 calcinada e 7 sulfatadas em diferentes tempos) na temperatura de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Por se tratar de uma técnica mais rápida em comparação à porosimetria, primeiramente alíquotas das amostras calcinadas/sulfatadas no forno tubular foram submetidas à sulfatação na balança termogravimétrica, para avaliar o preparo das amostras (Figura 6).



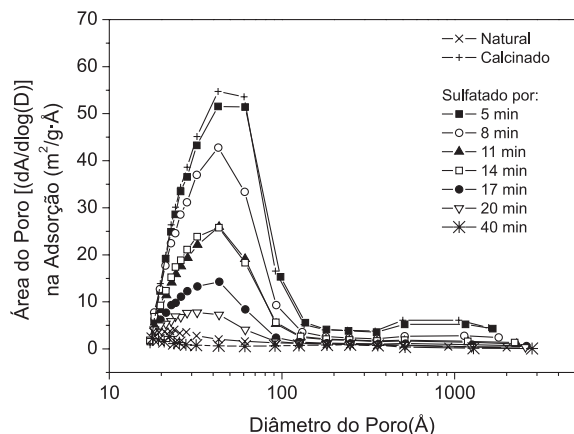
**Figura 6.** Curvas TG em função do tempo de sulfatação das amostras previamente calcinadas e sulfatadas em 7 diferentes intervalos de tempo (sulfatação interrompida), adotando-se a metodologia de preparo de amostra modificada

Ressalta-se que na Figura 6 assumiu-se como tempo zero ( $t_0$ ) 200 s antes da máxima taxa de sulfatação (pico máximo da curva DTG). Como esperado, observa-se que quanto menor o tempo de sulfatação adotado na preparação da amostra no forno tubular, maior a conversão para  $\text{CaSO}_4$  nos ensaios TG. Assim, a amostra que foi previamente calcinada, apresenta a maior conversão (62%) e a amostra sulfatada por 40 min não apresentou aumento de massa, evidenciando que esta amostra estava completamente sulfatada no forno tubular.

Após avaliar os ensaios TG procederam-se os testes no porosímetro. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5 e as distribuições de diâmetros de poros na Figura 7. Observa-se que os resultados estão de acordo com o descrito na literatura,<sup>3-5</sup> principalmente com relação à área superficial BET.

**Tabela 5.** Resultados obtidos no porosímetro por adsorção de  $\text{N}_2$  para amostras de dolomita, com granulometria média de  $545\text{ }\mu\text{m}$ , calcinada e sulfatada em sete diferentes tempos de sulfatação na temperatura de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

Parâmetros	Calcinada	Tempo de sulfatação						
		5 min	8 min	11 min	14 min	17 min	20 min	40 min
Massa (g)	0,556	0,570	0,587	0,586	0,577	0,592	0,597	0,599
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	37,0	36,3	26,1	15,9	16,5	9,05	5,41	1,49
$V_{\text{PDS}}$ ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ ) BJH	0,131	0,119	0,0791	0,0545	0,0584	0,0391	0,0216	0,00862
$D_{\text{PDS}}$ ( $\text{\AA}$ ) BJH	116	110	101	113	117	139	126	152



**Figura 7.** Distribuição de área do poro [ $dA/d\log(D)$ ] em função do diâmetro do poro ( $\text{\AA}$ ) para a dolomita em diferentes tempos de sulfatação na temperatura de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , adotando-se a metodologia de preparo de amostra modificada

Assim, a metodologia de preparação de amostras proposta mostrou-se adequada para o estudo do processo de sulfatação interrompida, ou seja, com o aumento do tempo de sulfatação os poros das partículas da dolomita calcinada foram progressivamente bloqueados pelo produto  $\text{CaSO}_4/\text{MgSO}_4$  e a área superficial interna tornou-se inacessível.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a porosidade da dolomita, com granulometria média de  $545\text{ }\mu\text{m}$ , no processo de calcinação e sulfatação, de forma a propor uma metodologia de preparação de amostras com o objetivo de investigar a evolução do bloqueio dos poros em função do tempo de sulfatação.

Os resultados de porosimetria por adsorção de  $\text{N}_2$  obtidos inicialmente indicaram que as amostras preparadas no forno tubular não foram calcinadas completamente. Com o emprego da análise termogravimétrica foi possível comprovar a calcinação incompleta destas amostras.

Na avaliação dos resultados de porosimetria verificou-se que em 5 min de sulfatação é possível observar bloqueio parcial dos poros e que 40 min são suficientes para o completo bloqueio dos poros.

Propuseram-se mudanças na metodologia de preparo das amostras, alterando-se os tempos de calcinação e sulfatação, bem como modificação nos intervalos de tempo adotados na sulfatação interrompida.

Os resultados obtidos nos ensaios termogravimétricos e porosimétricos, seguindo-se a metodologia modificada, indicaram que as modificações foram adequadas, possibilitando investigar a evolução do bloqueio dos poros em função do tempo de sulfatação.

Verificou-se que as condições de calcinação no forno tubular devem ser rigorosamente avaliadas para então poder proceder aos

testes de sulfatação. Isto é, as condições iniciais da amostra (antes da sulfatação) são um ponto crucial para os testes de avaliação do desenvolvimento da estrutura porosa dos materiais sorventes.

Ressalta-se também a importância em se definir a metodologia adequada na preparação das amostras para o estudo de bloqueio de poros da dolomita calcinada com a evolução do processo de sulfatação. Caso este cuidado não seja tomado, podem-se obter resultados errôneos e até mesmo controversos.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

As imagens MEV da dolomita (natural, calcinada e sulfatada) e o efeito da quantidade de massa na análise de porosimetria da dolomita natural estão disponíveis, com acesso livre, na forma de arquivo PDF, em <http://quimicanova.sbq.org.br>.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processos 05/50152-5 e 08/54062-9) e CAPES (Processo PNPd 34088), pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

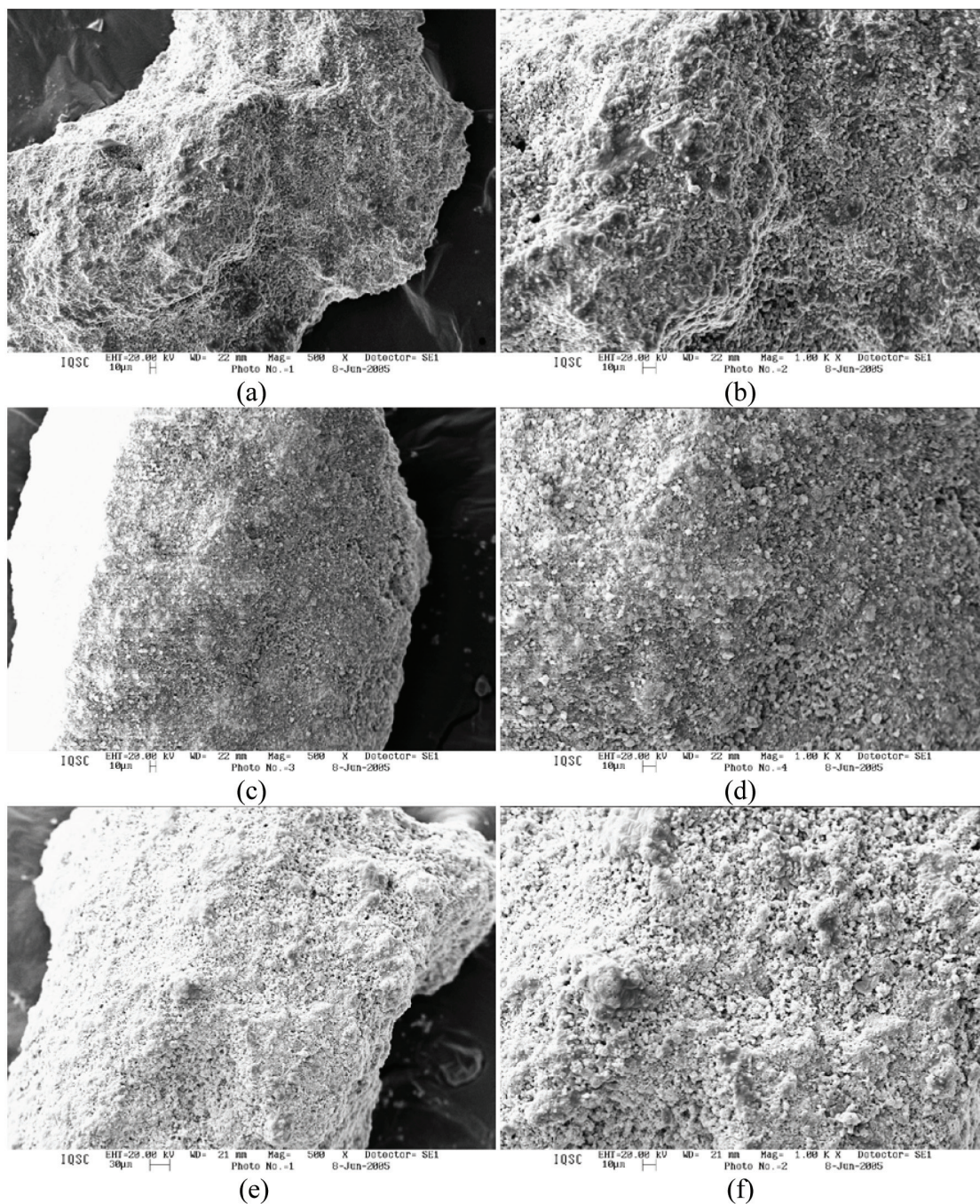
1. van Houte, G.; Delmon, B.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1979**, 75, 1593.
2. Cheng, L.; Chen, B.; Liu, N.; Luo, Z.; Cen, K.; *Fuel* **2004**, 83, 925.
3. Bruce, K. R.; Gullett, B. K.; Beach, L. O.; *AIChE J.* **1989**, 35, 37.
4. Borgwardt, R. H.; Harvey, R. D.; *Environ. Sci. Technol.* **1972**, 6, 350.
5. Dennis, S.; Hayhurst, A. N.; *Chem. Eng. Sci.* **1990**, 45, 1175.
6. Dam-Johansen, K.; Ostergaard, K.; *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 827.
7. Hartman, M.; Couchlin, R. W.; *AIChE J.* **1976**, 22, 490.
8. Simons, G. A.; Garman, A. R.; Boni, A. A.; *AIChE J.* **1987**, 33, 211.
9. Crnkovic, P. M.; Ávila, I.; Milioli, F. E.; Pagliuso, J. D.; *Proceedings of IMECE08 - ASME*, Boston, USA, 2008.
10. Borgwardt, R. H.; Bruce, K. R.; *AIChE J.* **1986**, 31, 103.
11. Zevenhoven, R.; Yrjas P.; Huppa, M.; *Fuel* **1998**, 77, 285.
12. Davini, P.; *Fuel* **2002**, 81, 763.
13. Ávila, I.; Crnkovic, P. M.; Milioli, F. E.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1275.
14. Newby, R. A.; Keairns, L.; *Proceeding of 11<sup>th</sup> International Conference on Fluidised Bed Combustion - ASME*, Montreal, Canada, 1991.
15. Davini, P.; Demichele, G.; Bertacchi, S.; *Fuel* **1991**, 70, 201.
16. Crnkovic, P. C. G. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2003.
17. Pettijohn, F. J.; *Sedimentary Rocks*, Harper: New York, 1957.
18. Malavolta, E.; *Manual de Química Agrícola - Adubos e Adubação*, 3<sup>a</sup> ed., Ed. Agronômica Ceres: São Paulo, 1981.
19. Bandi, W. R.; Krapf, G.; *Thermochim. Acta* **1976**, 14, 221.
20. Samtani, M.; Skrzypczak-Janktun, E.; Dollimore, D.; Alexander, K.; *Thermochim. Acta* **2001**, 367-368, 297.
21. Webb, P. A.; Orr, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corp.: Norcross, 1997.
22. Braunauer, S.; *The Adsorption of Gases and Vapours*, Oxford University Press: London, 1945.
23. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: London, 1982.
24. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press: London, 1999.
25. Figueiredo, J. L.; Ribeiro F. R.; *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.
26. Lowell, S.; Shields, J. E.; *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall, London, 1991.
27. Gullett, B. K.; Bruce, K. R.; *AIChE J.* **1987**, 33, 1719.



**METODOLOGIA PARA O ESTUDO DA POROSIDADE DE DOLOMITA EM ENSAIO DE SULFATAÇÃO INTERROMPIDA**

**Ivonete Ávila\*, Paula M. Crnkovic e Fernando E. Milioli**

Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13566-590 São Carlos – SP, Brasil



**Figura 1S.** Imagens obtidas no MEV com aumento de 500x (a, b, c) e 1000x (d, e, f) de partículas de dolomita na forma: (a) e (d) natural; (b) e (e) calcinada e (c) e (f) sulfatada

\*e-mail: iavila@sc.usp.br



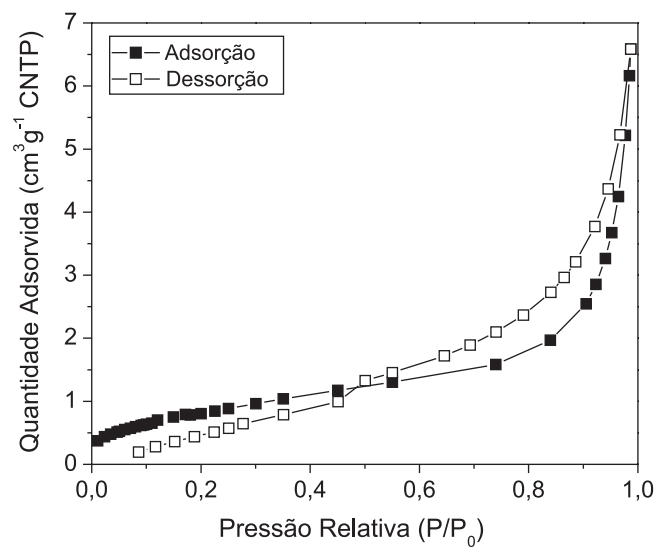


Figura 2S. Efeito da baixa quantidade de massa: isotermas de adsorção/dessorção obtidas na análise de porosimetria por adsorção de  $N_2$  utilizando-se massa de 0,235 g de dolomita natural com granulometria média de 545  $\mu m$