

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**OPERAÇÃO PERIÓDICA DE UM LEITO GOTEJANTE DE CARVÃO**  
**ATIVADO PARA REDUÇÃO DA EMISSÃO DO POLUENTE**  
**ATMOSFÉRICO SO<sub>2</sub> COM GERAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO**

**Sandro Megale Pizzo**

**Orientador: Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Júnior**

**São Carlos (SP) – Junho de 2003**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

***OPERAÇÃO PERIÓDICA DE UM LEITO GOTEJANTE DE CARVÃO***  
***ATIVADO PARA REDUÇÃO DA EMISSÃO DO POLUENTE***  
***ATMOSFÉRICO SO<sub>2</sub> COM GERAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO***

**Sandro Megale Pizzo**

**Orientador: Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Júnior**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P695op

Pizzo, Sandro Megale.

Operação periódica de um leito gotejante de carvão  
ativado para redução da emissão do poluente atmosférico  
SO<sub>2</sub> com geração de ácido sulfúrico / Sandro Megale Pizzo.  
-- São Carlos : UFSCar, 2003.

174 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2003.

1. Dióxido de enxofre. 2. Adsorção. 3. Leito fixo. 4.  
Carbão ativado. 5. Operação periódica. I. Título.

CDD: 665.84 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **SANDRO MEGALE PIZZO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 23 DE JUNHO DE 2003.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Júnior  
**Orientador, PPG-EQ/DEQ/UFSCar**

Prof. Dr. José Renato Coury  
**PPG-EQ/DEQ/UFSCar**

Prof. Dr. Edson Luiz Silva  
**PPG-EQ/DEQ/UFSCar**

Prof. Dr. Eugênio Foresti  
**SHS/EESC/USP**

Prof. Dr. Marcelo Zaiat  
**SHS/EESC/USP**

*“Acho a liberdade mais importante que o pão.”*

Nélson Rodrigues

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Correndo o risco de parecer indelicado com aquelas que não estão citadas nominalmente, sinceramente agradeço:

- Aos meus pais Mauro e Maria Aparecida, e irmãos Leandro, Odília e Adélia, por estarem presentes, de uma forma ou de outra, em todos os momentos de minha vida;
- A minha esposa Luciana, e familiares, pela paciência, companheirismo e generosidade quase infinitos;
- Ao Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Júnior, orientador e amigo, pelo incentivo, boa-vontade e bom-humor incansáveis;
- Ao Prof. Dr. Edson Luiz Silva, pelo acesso aos recursos disponíveis no Laboratório de Controle Ambiental II;
- Ao Oscar da Silva, artista do DEQ/UFSCar, pela habilidade e disposição sem as quais seria difícil concretizar a idéia da unidade experimental;
- Às secretárias Alcione, Luciana e Kátia, pela disponibilidade e por toda assistência prestada nesses anos;
- Ao velho amigo e companheiro de laboratório Prof. Dr. Reinaldo Pisani Júnior, e aos “novos”, Biguá, Christiano, Selêude, Giselle, Marcos e Fabiana, pelas aventuras inesquecíveis passadas nas horas às vezes intermináveis em nossa segunda casa;
- À FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, órgão financiador da bolsa de Doutorado no país, pelo apoio técnico-científico inestimável, através do Processo n.º 99/00443-0.

## RESUMO

O desempenho dos modos periódico e contínuo de operação para o tratamento de uma mistura gasosa de SO<sub>2</sub> em ar foi analisado utilizando-se um reator de aço inox, em escala de bancada de 77,92mm de diâmetro interno, contendo leito fixo de carvão ativado de 80,00mm de altura, com partículas de 2,00 a 2,36mm. Foram obtidas as eficiências médias de remoção do gás e as concentrações de ácido sulfúrico produzido nas soluções líquidas de saída, em função da concentração inicial de SO<sub>2</sub> (500, 1.000 e 1.500ppm), da velocidade superficial do gás (20, 40 e 60mm/s), da velocidade superficial do líquido (2mm/s) e, no caso da operação periódica, da duração dos ciclos (períodos de 10 e 20 minutos) e da fração de descarga (0,1, 0,2 e 0,3). A eficiência média de remoção da operação periódica variou de 40 a aproximadamente 100%. O desempenho do processo sofreu maior influência da variação da velocidade superficial do gás e de sua concentração inicial. A remoção do dióxido de enxofre foi mais efetiva ao se diminuir o período e se aumentar a fração de descarga. Com a operação contínua foram obtidas eficiências médias de remoção de aproximadamente 100% em todos os casos. As taxas de produção de ácido sulfúrico variaram entre  $0,649 \times 10^{-8}$  e  $0,256 \times 10^{-7}$  mol/g catalisador.s. Em alguns casos, a operação periódica foi responsável por taxas de produção de ácido sulfúrico maiores que as da operação em estado estacionário. A concentração de ácido produzido foi proporcional à concentração inicial e à velocidade superficial do gás. Os resultados indicam que a vantagem da interrupção periódica do escoamento de líquido é o potencial para produção de ácido sulfúrico mais concentrado com menor perda de carga no leito sem perdas expressivas de carvão. Porém, a produção de ácido sulfúrico não deve ser encarada como um fim em si para a operação periódica, uma vez que o principal objetivo dessa via de tratamento do gás é o abatimento do dióxido de enxofre.

Palavras-chave: Adsorção, Dióxido de enxofre, Carvão ativado, Leito fixo, Operação periódica

## ABSTRACT

A laboratory-scale investigation of SO<sub>2</sub> scrubbing was carried out in a 77.92mm (diameter) × 80.00mm trickle bed with 2.00-2.36mm activated carbon particles using continuous and periodically interrupted liquid flows. The effects of cycle period (10 and 20 minutes), cycle split (0.1, 0.2 and 0.3), superficial gas velocity (20, 40 and 60mm/s), and superficial liquid velocity (2mm/s) on SO<sub>2</sub> removal and sulfuric acid production were investigated using a simulated flue gas containing SO<sub>2</sub> at 500, 1,000 and 1,500ppm. The average removal efficiency of the periodic operation varied from 40 to almost 100%. The major variables controlling periodic operation performance were found to be the superficial gas velocity and the SO<sub>2</sub> concentration. The extent of SO<sub>2</sub> removal increased with decreasing cycle period and increasing split. Continuous operation runs achieved practically 100% scrubbing efficiency in all tests performed. Sulfuric acid production rates ranged from  $0.649 \times 10^{-8}$  to  $0.256 \times 10^{-7}$  mol/g catalyst.s. The concentration of sulfuric acid produced was proportional to both the initial SO<sub>2</sub> concentration and the gas superficial velocity. Some sulfuric acid production rates data for periodic operation overlapped those obtained in continuous liquid flow experiments. The advantage for the periodic operation was the higher acid concentrations produced and the lower pressure drops across the trickle bed without carbon losses. However, sulfuric acid production should not be regarded as an end in itself for the periodic operation, as the main goal of this gas treatment route is the removal of sulfur dioxide.

Keywords: Adsorption, Sulfur dioxide, Activated carbon, Trickle bed, Periodic operation

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| RESUMO .....   | vi   |
| ABSTRACT .....   | vii  |
| LISTA DE FIGURAS .....   | x    |
| LISTA DE TABELAS .....   | xxi  |
| NOMENCLATURA .....   | xxii |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>   |      |
| 1.1 Emissão do SO <sub>2</sub> .....   | 1    |
| 1.2 Ecotoxicologia .....   | 1    |
| 1.3 Objetivo .....   | 5    |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>  |      |
| 2.1 Reatores de leito gotejante .....  | 6    |
| 2.2 Hidrodessulfuração de gases em reatores de leito gotejante de carvão<br>ativado de operação contínua .....                     | 12   |
| 2.3 Operação periódica dos reatores catalíticos .....  | 17   |
| 2.4 Operação periódica de reatores de leito gotejante de carvão ativado<br>para tratamento de gases contendo SO <sub>2</sub> ..... | 20   |
| 2.5 Mecanismos de remoção e cinética .....   | 30   |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>  |      |
| 3.1 Equipamentos e acessórios .....  | 39   |
| 3.2 Procedimentos experimentais .....  | 47   |
| 3.3 Métodos de análise .....   | 51   |
| 3.4 Condições experimentais .....  | 57   |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>   |      |
| 4.1 Operação do sistema experimental e resultados preliminares .....   | 59   |
| 4.2 Desempenho do reator de leito gotejante de carvão ativado para o<br>tratamento do SO <sub>2</sub> .....                        | 71   |
| <b>5. CONCLUSÕES</b> .....   | 101  |
| <b>6. SUGESTÕES</b>  |      |
| 6.1 Alterações na unidade experimental .....   | 103  |
| 6.2 Estudos futuros .....  | 104  |
| <b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....   | 105  |

|   |     |
|---|-----|
| ANEXO I: DADOS EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÃO DE SO <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO DOS ENSAIOS PRELIMINARES DE OPERAÇÃO PERIÓDICA .....               | 110 |
| ANEXO II: DADOS EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÃO DE SO <sub>2</sub> E DE TEMPERATURA DO LEITO EM FUNÇÃO DO TEMPO DOS ENSAIOS DE OPERAÇÃO PERIÓDICA ..... | 117 |
| ANEXO III: DADOS EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÃO DE SO <sub>2</sub> E DE TEMPERATURA DO LEITO EM FUNÇÃO DO TEMPO DOS ENSAIOS DE OPERAÇÃO CONTÍNUA ..... | 168 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 – Modelo físico dos processos em torno e no interior das partículas de catalisador .....  | 31 |
| Figura 3.1 – Esboço do protótipo de reator de leito gotejante utilizado no estudo da oxidação catalítica do SO <sub>2</sub> seguida de hidratação.....   | 39 |
| Figura 3.2 – Esboço do reator de leito gotejante em aço inox utilizado no estudo da oxidação catalítica do SO <sub>2</sub> seguida de hidratação.....  | 40 |
| Figura 4.1 – Concentrações de saída de SO <sub>2</sub> dos experimentos em operação periódica para $\tau = 10\text{min}$ . Outras condições experimentais empregadas: $v_G = 80\text{mm/s}$ , $\sigma = 0,1$ , $v_L = 1, 2$ e $3\text{mm/s}$ e concentração inicial de 1.000ppm .....  | 60 |
| Figura 4.2 – Concentrações de saída de SO <sub>2</sub> dos experimentos em operação periódica para $\tau = 30\text{min}$ . Outras condições experimentais empregadas: $v_G = 240\text{mm/s}$ , $\sigma = 0,1$ , $v_L = 1, 2$ e $3\text{mm/s}$ e concentração inicial de 1.000ppm ..... | 60 |
| Figura 4.3 – Eficiências médias de remoção de SO <sub>2</sub> dos experimentos de operação periódica em função de $v_G$ para $\tau = 10\text{min}$ , $\sigma = 0,1$ e concentração inicial de 1.000ppm.....  | 65 |
| Figura 4.4 – Eficiências médias de remoção de SO <sub>2</sub> dos experimentos de operação periódica em função de $v_G$ para $\tau = 20\text{min}$ , $\sigma = 0,1$ e concentração inicial de 1.000ppm.....  | 65 |
| Figura 4.5 – Eficiências médias de remoção de SO <sub>2</sub> dos experimentos de operação periódica em função de $v_G$ para $\tau = 30\text{min}$ , $\sigma = 0,1$ e concentração inicial de 1.000ppm.....  | 66 |
| Figura 4.6 – pH das soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica em função de $v_G$ para $\tau = 10\text{min}$ , $\sigma = 0,1$ e concentração inicial de 1.000ppm .....   | 69 |
| Figura 4.7 – pH das soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica em função de $v_G$ para $\tau = 20\text{min}$ , $\sigma = 0,1$ e concentração inicial de 1.000ppm .....   | 69 |
| Figura 4.8 – pH das soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica em função de $v_G$ para $\tau = 30\text{min}$ , $\sigma = 0,1$ e concentração inicial de 1.000ppm .....   | 70 |

- Figura 4.9 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C .....72
- Figura 4.10 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C .....73
- Figura 4.11 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C .....75
- Figura 4.12 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C .....78
- Figura 4.13 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C .....80
- Figura 4.14 – Eficiências médias de remoção dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de SO<sub>2</sub> de 500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....81
- Figura 4.15 – Eficiências médias de remoção dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de SO<sub>2</sub> de 1.000ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....82
- Figura 4.16 – Eficiências médias de remoção dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de SO<sub>2</sub> de 1.500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....82
- Figura 4.17 – Conversão a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nos experimentos com concentração inicial de SO<sub>2</sub> de 500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....85
- Figura 4.18 – Conversão a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nos experimentos com concentração inicial de SO<sub>2</sub> de 1.000ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....85

- Figura 4.19 – Conversão a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nos experimentos com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 1.500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....86
- Figura 4.20 – Concentração de ácido sulfuroso nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....88
- Figura 4.21 – Concentração de ácido sulfuroso nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 1.000ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....88
- Figura 4.22 – Concentração de ácido sulfuroso nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 1.500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....89
- Figura 4.23 – Concentração de ácido sulfúrico nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....90
- Figura 4.24 – Concentração de ácido sulfúrico nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 1.000ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....90
- Figura 4.25 – Concentração de ácido sulfúrico nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 1.500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$  .....91
- Figura 4.26 – Perdas de carga através do leito para os experimentos de operação contínua e de operação periódica, com  $v_L = 2\text{mm/s}$  98
- Figura I.1 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 10\text{min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 160\text{mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3\text{mm/s}$  e concentração inicial de 1.000ppm .....110
- Figura I.2 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 10\text{min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 240\text{mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3\text{mm/s}$  e concentração inicial de 1.000ppm .....111
- Figura I.3 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 20\text{min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 80\text{mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3\text{mm/s}$  e concentração inicial de 1.000ppm .....112

- Figura I.4 – Concentrações de saída de SO<sub>2</sub> dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 20\text{min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 160\text{mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3\text{mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000\text{ppm}$  ..... 113
- Figura I.5 – Concentrações de saída de SO<sub>2</sub> dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 20\text{min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 240\text{mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3\text{mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000\text{ppm}$  ..... 114
- Figura I.6 – Concentrações de saída de SO<sub>2</sub> dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 30\text{min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 80\text{mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3\text{mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000\text{ppm}$  ..... 115
- Figura I.7 – Concentrações de saída de SO<sub>2</sub> dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 30\text{min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 160\text{mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3\text{mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000\text{ppm}$  ..... 116
- Figura II.1 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de  $500\text{ppm}$ ,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C ..... 117
- Figura II.2 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de  $500\text{ppm}$ ,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C ..... 118
- Figura II.3 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de  $500\text{ppm}$ ,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C ..... 119
- Figura II.4 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de  $500\text{ppm}$ ,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C ..... 120

- Figura II.5 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$  ..... 121
- Figura II.6 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$  ..... 122
- Figura II.7 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$  ..... 123
- Figura II.8 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$  ..... 124
- Figura II.9 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$  ..... 125
- Figura II.10 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$  ..... 126
- Figura II.11 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$  ..... 127
- Figura II.12 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$  ..... 128

- Figura II.13 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....129
- Figura II.14 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....130
- Figura II.15 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....131
- Figura II.16 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....132
- Figura II.17 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....133
- Figura II.18 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....134
- Figura II.19 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....135
- Figura II.20 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....136

- Figura II.21 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....137
- Figura II.22 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....138
- Figura II.23 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....139
- Figura II.24 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....140
- Figura II.25 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....141
- Figura II.26 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....142
- Figura II.27 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....143
- Figura II.28 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....144

- Figura II.29 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....145
- Figura II.30 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....146
- Figura II.31 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....147
- Figura II.32 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....148
- Figura II.33 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....149
- Figura II.34 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....150
- Figura II.35 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....151
- Figura II.36 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....152

- Figura II.37 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....153
- Figura II.38 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....154
- Figura II.39 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....155
- Figura II.40 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....156
- Figura II.41 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....157
- Figura II.42 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....158
- Figura II.43 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....159
- Figura II.44 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^\circ\text{C}$ .....160

- Figura II.45 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....161
- Figura II.46 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....162
- Figura II.47 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....163
- Figura II.48 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....164
- Figura II.49 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....165
- Figura II.50 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....166
- Figura II.51 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....167
- Figura III.1 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....168

- Figura III.2 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 500ppm, v<sub>G</sub> = 60mm/s e v<sub>L</sub> = 2mm/s: (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....169
- Figura III.3 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.000ppm, v<sub>G</sub> = 20mm/s e v<sub>L</sub> = 2mm/s: (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....170
- Figura III.4 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.000ppm, v<sub>G</sub> = 40mm/s e v<sub>L</sub> = 2mm/s: (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....171
- Figura III.5 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.000ppm, v<sub>G</sub> = 60mm/s e v<sub>L</sub> = 2mm/s: (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....172
- Figura III.6 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.500ppm, v<sub>G</sub> = 20mm/s e v<sub>L</sub> = 2mm/s: (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....173
- Figura III.7 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.500ppm, v<sub>G</sub> = 40mm/s e v<sub>L</sub> = 2mm/s: (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.....174

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1 – Resumo de algumas das condições experimentais utilizadas na oxidação e remoção do SO<sub>2</sub> em reator de leito fixo de carvão ativado de operação contínua.....16
- Tabela 2.2 – Síntese das condições experimentais utilizadas na oxidação e remoção do SO<sub>2</sub> em reator de leito gotejante de carvão ativado com descarga periódica.....28
- Tabela 3.1 – Caracterização do leito de carvão ativado empregado na depuração do SO<sub>2</sub> em reator de leito gotejante.....44
- Tabela 4.1 – Taxas de produção de ácido sulfúrico para os experimentos de operação periódica do reator de leito gotejante de carvão ativado.93
- Tabela 4.2 – Taxas de produção de ácido sulfúrico para os experimentos de operação contínua do reator de leito gotejante de carvão ativado..95
- Tabela 4.3 – Taxas de produção de ácido sulfúrico para algumas condições de operação periódica de um reator de leito gotejante de carvão ativado de atividade baixa e densidade alta apresentadas por Haure (1989) .....96
- Tabela 4.4 – Taxas de produção de ácido sulfúrico para algumas condições de operação periódica de um reator de leito gotejante de carvão ativado de atividade alta apresentadas por Haure (1989).....96

## NOMENCLATURA

|                                  |   |   |
|----------------------------------|---|---|
| $C$                              | – | concentração da substância em solução aquosa, [mol/L]           |
| $C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$      | – | concentração de ácido sulfuroso, [mol/L]                        |
| $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$      | – | concentração de ácido sulfúrico, [mol/L]                        |
| $C_{\text{SO}_2, e_i}$           | – | concentração de entrada de $\text{SO}_2$ no tempo $t_i$ , [ppm] |
| $C_{\text{SO}_2, e, \text{méd}}$ | – | concentração média de entrada de $\text{SO}_2$ , [ppm]          |
| $C_{\text{SO}_2, s_i}$           | – | concentração de saída de $\text{SO}_2$ no tempo $t_i$ , [ppm]   |
| $C_{\text{SO}_2, s, \text{méd}}$ | – | concentração média de saída de $\text{SO}_2$ , [ppm]            |
| $D$                              | – | diâmetro do reator, [mm]  |
| $d_p$                            | – | diâmetro de partícula do carvão ativado, [mm]                   |
| $E_{\text{f, méd}}$              | – | eficiência média de remoção de $\text{SO}_2$ , [%]              |
| $L$                              | – | comprimento do leito, [mm]                                      |
| $m_{\text{cat}}$                 | – | massa de catalisador, [g]                                       |
| $n$                              | – | ordem da reação, adimensional                                   |
| $V$                              | – | volume da solução aquosa da substância, [mL]                    |
| $v_G$                            | – | velocidade superficial do gás, [mm/s]                           |
| $v_L$                            | – | velocidade superficial de líquido, [mm/s]                       |
| $Q_G$                            | – | vazão volumétrica do gás, [mL/s]                                |
| $Q_L$                            | – | vazão volumétrica de líquido, [mL/s]                            |
| $r_{\text{H}_2\text{SO}_4}$      | – | taxa de produção de ácido sulfúrico, [mol/g.s]                  |
| $W$                              | – | número de molhamento, adimensional                              |

**Letras gregas**

|               |   |  |
|---------------|---|--|
| $\mu_L$       | – | viscosidade do líquido, [kg/m.s]                       |
| $\rho_L$      | – | densidade do líquido, [kg/m <sup>3</sup> ]             |
| $\tau$        | – | período da operação periódica, [min]                   |
| $\sigma$      | – | fração de descarga da operação periódica, adimensional |
| $\chi$        | – | grau de conversão, [%]                                 |
| $\chi_{SO_2}$ | – | conversão de dióxido de enxofre a ácido sulfúrico, [%] |

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Emissão do SO<sub>2</sub>

A produção de energia e calor durante a queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo, querosene, propano e óleo mineral gera, como subproduto, o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Na ausência de tratamento adequado, esse poluente é emitido em grandes quantidades para a atmosfera a partir de fontes estacionárias como nas caldeiras e fornos de centrais termelétricas, refinarias, fundições de metais não ferrosos (chumbo, zinco, cobre e estanho), e siderúrgicas, indústrias de polpa e papel, de artefatos de couro, açúcar e vidros. Na natureza, o SO<sub>2</sub> é emitido junto com outros gases nas erupções vulcânicas.

No Brasil, os dados de emissão anual de SO<sub>2</sub> são incertos. O volume de emissões desse gás para a atmosfera nos EUA foi de cerca de 18 milhões de toneladas em 1996 (segundo dados de 1997 da “Environmental Protection Agency–EPA”).

## 1.2 Ecotoxicologia

O SO<sub>2</sub> emitido a partir de processos naturais e antropogênicos apresenta tempo de vida curto e sua distribuição na atmosfera é irregular. As transformações fotoquímicas desse poluente, em aerossóis de sulfatos, afetam o “balanço radiativo” da Terra. A luz solar é dissipada ao espaço, reduzindo a radiação que alcança a superfície. A formação das nuvens é afetada, assim como a composição

química da atmosfera, ao se promover reações heterogêneas do ozônio estratosférico.

Na década de 1940, os noruegueses chamaram a atenção para o problema do excesso de emissões dos óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ) e nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), responsáveis por 95% das precipitações das chuvas ácidas. Os óxidos de enxofre e nitrogênio reagem com o oxigênio atmosférico, formando sulfatos e nitratos, e com o vapor d'água, produzindo-se aerossóis de ácidos sulfuroso, sulfúrico e nítrico. A deposição desses ácidos é feita na forma de chuvas ácidas, neve, névoas, umidade e poeiras, com valores de pH menores que aqueles encontrados normalmente, em torno de 5,6. As névoas ácidas são tóxicas para todas as formas de vida, nos lagos, nos rios e nos solos, afetando a respiração dos animais e vegetais, prejudicando colheitas e danificando materiais (BAIRD, 1998).

A acidificação das águas não é notada imediatamente, pois muitas vezes não causa danos diretos à vida animal. Metais tóxicos como alumínio, mercúrio, manganês e cádmio, presentes em pequenas quantidades nas águas, são lixiviados dos sedimentos e das rochas. Peixes, crustáceos e anfíbios são sensíveis às modificações das concentrações dessas espécies químicas nos sistemas aquáticos e, por isso, o pH não precisa diminuir muito até que a mortandade dos animais ocorra. Os pássaros e mamíferos podem apresentar níveis anormais de mortalidade, pois os insetos dos quais eles se alimentam não conseguem sobreviver em lagos e córregos fortemente ácidos. As bactérias que decompõem a matéria orgânica são mortas; na ausência dos processos usuais de decomposição, o material morto assenta-se no fundo das águas, tornando-as límpidas (MANAHAN, 1999).

Nos sistemas terrestres e em florestas, a química dos solos é alterada em termos da disponibilidade de nutrientes. O crescimento dos vegetais é prejudicado e suas folhas sofrem danos progressivos. As plantas, enfraquecidas, tornam-se vulneráveis às doenças, ao ataque de insetos e às infestações por fungos (BAIRD, 1998).

A maioria das pessoas começa a sentir o odor irritante típico do  $\text{SO}_2$  quando a concentração atinge 0,5ppm. As altas concentrações de  $\text{SO}_2$  representam risco para a saúde humana, afetando a respiração, graças à intoxicação do sangue (KEY et al., 1977). Conseqüentemente, são afetados os sistemas cardiovascular e respiratório, o aparelho gastrointestinal, o fígado e o sistema nervoso. São agravadas as doenças respiratórias e cardiovasculares preexistentes, baixando as defesas dos pulmões. Populações susceptíveis incluem asmáticos, indivíduos com doenças crônicas do pulmão, como bronquite e enfisema, crianças e idosos. Os efeitos de curto prazo da exposição ao  $\text{SO}_2$  são irritação, vermelhidão e queimaduras dos olhos e do trato respiratório. A inalação pode causar edema pulmonar e provoca reações parecidas com as da asma, como espasmos reflexos da laringe e interrupção da respiração. A exposição prolongada pode causar morte. No longo prazo, ou devido às exposições repetidas, causa asma. Caso o contato seja feito com a substância liquefeita, sua rápida evaporação produz ulcerações severas na pele.

As reações do  $\text{SO}_2$  com água ou vapor são de especial interesse, pois se formam ácidos médios e fortes que também provocam corrosão em metais como alumínio, ferro, cobre, níquel, latão e aço.

O dióxido de enxofre é um poluente regulamentado pelo CONAMA na resolução n.º 3 de 28-06-1990. Seus padrões primários são  $365\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (0,14ppm), valor que não deve ser excedido mais de uma vez ao ano, e  $80\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (0,03ppm) como média aritmética anual; os secundários,  $100\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (0,04ppm) e  $40\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (0,015ppm), analogamente. Os padrões primários são estabelecidos como metas de concentração em médio e curto prazo para locais poluídos e os padrões secundários como limites desejáveis de longo prazo para garantir o mínimo risco à saúde, ambiente e materiais. Entretanto, a legislação brasileira não estipula limites de concentração dessa substância nas fontes de emissão, como chaminés, sistemas de exaustão e equipamentos, determinando, apenas, que seu tratamento deve ser efetuado em unidades de depuração com a melhor tecnologia disponível (BRASIL, 1995).

A redução do volume de emissões de  $\text{SO}_2$  pelas indústrias químicas e pelas unidades queimadoras de combustíveis fósseis pode ser feita mediante utilização de carvão ou óleo com baixos teores de enxofre, implantação de tecnologias de combustão limpa ou depuração dos gases em equipamentos como lavadores e reatores catalíticos.

Os processos de tratamento do  $\text{SO}_2$ , após captação na fonte de emissão, podem ser divididos nas categorias de via seca (CASQUEIRA, 1999; PISANI JR., 1997, 2002), via semi-seca e de via úmida (AGUZZOLI, 2000; PIZZO, 1998). A oxidação do  $\text{SO}_2$  com oxigênio adsorvido seguida de hidratação em reator de leito gotejante de carvão ativado é um processo regenerativo em via úmida de interesse, ao tornar possível a obtenção de soluções aquosas de ácidos sulfuroso e sulfúrico.

### **1.3 Objetivo**

O principal objetivo do presente trabalho foi a comparação de desempenho dos modos contínuo e periódico de tratamento do SO<sub>2</sub> em um reator de leito gotejante de carvão ativado em escala de bancada, através da determinação experimental da eficiência média de remoção do gás e da taxa de produção de ácido sulfúrico em função da velocidade superficial de gás, da velocidade superficial de líquido e do período e da fração de descarga, os dois parâmetros característicos da operação periódica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Reatores de leito gotejante

Os reatores de leito gotejante (“trickle-bed reactors”) constituem a classe de reatores multifásicos mais amplamente utilizados em escala industrial, particularmente no hidrotreatamento de frações médias e pesadas dos hidrocarbonetos, durante o processamento do petróleo. Esses reatores são detalhadamente descritos no extenso trabalho de Sie & Krishna (1998).

Nesses reatores, o catalisador está presente na forma de leito fixo ou móvel, e a fase líquida, em escoamento, é gotejada sobre ele por gravidade. Dentre as várias configurações possíveis, na maioria dos casos um gás escoam em sentido descendente juntamente com um líquido.

O regime de escoamento das fases nesses reatores é determinado pelas velocidades superficiais do líquido ( $v_L$ ) e do gás ( $v_G$ ). Os seguintes regimes são observados no escoamento concorrente descendente de líquido e de gás através de um leito de partículas sólidas:

- a) Escoamento gotejante (escoamento contínuo de gás);
- b) Escoamento com pulsos (instável, escoamento descontínuo de gás e de líquido);
- c) Escoamento com bolhas dispersas (escoamento contínuo de líquido)
- d) Escoamento em “spray” (escoamento contínuo de gás, com dispersão de líquido).

A localização precisa das fronteiras entre esses regimes depende das propriedades dos fluidos (tensão superficial, viscosidade e densidade do líquido e densidade do gás), as quais podem variar significativamente com as condições operacionais.

A operação otimizada de um reator de leito gotejante é conseguida em condições próximas da idealidade, isto é, se:

- a) todos os elementos de volume do fluido na alimentação permanecerem no leito durante intervalos de tempo iguais; em outras palavras, o escoamento dos reagentes deve ser em fluxo pistonado, sem dispersão axial, e
- b) todas as partes do leito participarem da conversão global dos reagentes em produtos; isso é possível quando ocorre o contato adequado das partículas de catalisador com os reagentes.

Dessa forma, o desempenho de reatores contínuos de leito gotejante é afetado pelo diâmetro e comprimento do leito e pelo tamanho do catalisador.

Em regiões próximas à parede do reator, o empacotamento das partículas é caracterizado pelo volume grande de espaços vazios, enquanto que nas zonas internas a porosidade do leito varia em torno de um valor médio menor.

Tanto o volume de vazios do leito quanto a área superficial disponível (incluindo a da parede) para o escoamento afetam a velocidade local do fluido, o que contribui para ocasionar desvios do escoamento em fluxo pistonado. O escoamento torna-se muito desigual quando a relação entre o diâmetro do reator e o diâmetro da partícula é pequena. Um quociente maior entre esses diâmetros

indica que há, no leito, uma parte interna razoavelmente extensa em que o escoamento é homogêneo. Para evitar uma contribuição significativa do escoamento nas proximidades da parede no escoamento global:

$$\frac{D}{d_p} > 25 \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1, D é o diâmetro do reator e  $d_p$  é o diâmetro médio das partículas que constituem o leito.

Os perfis de velocidade acentuados presentes em leitos com  $D/d_p \ll 25$  levam à dispersão do tempo de residência dos reagentes. Esse problema é diminuído se a difusão, na direção lateral, for suficientemente rápida. Enquanto esse é o caso de gases escoando a taxas comuns através de leitos com alguns centímetros de diâmetro, as difusividades mais baixas dos líquidos são insuficientes para superar o efeito do perfil de escoamento radial.

Para não ocorrer a dispersão axial dos fluidos e para que o escoamento seja próximo do fluxo pistonado, em situações de número de Reynolds baixos ( $Re < 0,5$ ), o comprimento mínimo do leito é dado por:

$$L > 200 \times d_p \times n \times \ln\left(\frac{1}{1-\chi}\right) \quad (2.2)$$

Na Equação 2.2, L é o comprimento do leito,  $d_p$  é o diâmetro médio das partículas, n é a ordem da reação envolvida e  $\chi$  é o grau de conversão. Vê-se que o comprimento mínimo do leito é diretamente proporcional ao diâmetro das

partículas e deve ser maior quanto maiores a conversão e a ordem da reação. Nos casos de escoamento com  $Re > 0,5$ , a correlação entre o comprimento mínimo do leito e as outras variáveis é complexa.

Todas as partículas de catalisador são utilizadas efetivamente se o desempenho do reator aproxima-se da idealidade. Em um leito gotejante, as partículas devem ser circundadas por um filme de líquido em escoamento, enquanto o gás passa através dos espaços vazios restantes. Os fluxos de líquido e de gás devem ser os mesmos em qualquer ponto da seção transversal do leito.

Contudo, em baixas velocidades, o líquido escoar através de canais preferenciais, enquanto que o gás escoar em outras partes. Esse problema é agravado pela distribuição inicial pobre de líquido em reatores comerciais.

A má distribuição de líquido é denominada molhamento incompleto. Embora esse termo seja apropriado para as partes do leito realmente secas, a expressão irrigação desigual é preferível. A noção de molhamento é associada a tensões interfaciais e a ângulos de contato em fenômenos estáticos. Porém, os problemas relativos ao escoamento do fluido são de caráter dinâmico.

Mesmo nos casos de molhamento completo obtidos com o pré-molhamento do leito, isto é, pelo preenchimento temporário dos espaços intersticiais do leito com líquido, antes da operação, não há garantia de que os filmes de líquido que envolvem as partículas sejam repostos nas taxas necessárias para a melhor utilização do catalisador.

Logo, o molhamento completo parece ser uma condição necessária mas insuficiente para o correto funcionamento do reator, enquanto que a irrigação homogênea é um requisito mais apropriado e mais restritivo.

A condição de distribuição irregular de líquido é sustentada se o escoamento, em grande parte, for ditado pela ação da gravidade e pouco influenciado pelas forças de fricção. Se estas últimas tornam-se predominantes, o líquido distribui-se pelos canais disponíveis na seção transversal do leito.

O critério para que se estabeleça a irrigação homogênea do leito gotejante é representado na Equação 2.3 pelo valor mínimo do número de molhamento:

$$W \equiv \frac{\mu_L \times v_L}{d_p^2 \times \rho_L \times g} > 5 \times 10^{-6} \quad (2.3)$$

Na Equação 2.3,  $W$  é o número de molhamento,  $\mu_L$  é a viscosidade do líquido,  $d_p$  é o diâmetro médio das partículas,  $v_L$  é a velocidade superficial do líquido,  $\rho_L$  é a densidade do líquido e  $g$  é a aceleração da gravidade. Nela, percebe-se que a velocidade superficial de líquido (determinada pelo comprimento do leito e pela velocidade espacial do escoamento), o diâmetro das partículas e a viscosidade do líquido são as principais variáveis na determinação da uniformidade da irrigação do catalisador.

A partir da discussão anterior, percebe-se que o tamanho da partícula é o fator principal a considerar na aplicação dos reatores de laboratório, em escala de bancada, nos estudos de processos com escoamento gotejante.

Com base em dados confiáveis obtidos com condições de alimentação e catalisadores reais, em unidades de desenvolvimento de processos de laboratório adequadamente dimensionadas, o projeto de reatores de leito gotejante é relativamente direto, para os casos convencionais.

A capacidade desejada e a conversão requerida determinam o volume total de catalisador. Considerando a quantidade total de calor gerado e os calores específicos das correntes do processo, assim como o aumento de temperatura admissível no leito, são determinados o número de leitos, a distribuição do catalisador e do gás de resfriamento. Dado o volume total do reator, a altura total do leito e o diâmetro podem ser escolhidos. As vazões são estabelecidas e se calculam as perdas de carga de acordo com as correlações disponíveis para o catalisador de tamanho e forma empregado.

Embora se almeje o aumento de escala dos equipamentos, a pesquisa e o desenvolvimento de processos também devem ser encarados como um exercício de redução de escala, isto é, a redução de um reator industrial até uma unidade de bancada equivalente no que diz respeito aos aspectos da cinética química e que melhore a relação entre as vantagens adquiridas e os custos envolvidos.

Existem várias maneiras de se reduzir a escala de um reator de leito gotejante industrial. Uma delas consiste em manter as velocidades espaciais dos fluidos no reator de laboratório iguais àsquelas de um reator industrial, simulando o reator integral quanto à conversão e à seletividade.

Se a fluidodinâmica e a cinética de reação são tão intrinsecamente ligadas, a ponto de seus efeitos sobre as reações serem inseparáveis, o único modo de reduzir a escala de um reator comercial, até um reator de laboratório representativo, é reduzir o diâmetro do leito enquanto se mantém o mesmo comprimento. Desde que o diâmetro não seja tão pequeno a ponto de se destacarem os efeitos de parede, o número de Reynolds da partícula e a fluidodinâmica serão iguais aos do reator comercial.

Essa abordagem baseia-se na noção de que, em um reator comercial projetado corretamente, a situação (condição) em um plano horizontal no leito é igual à de qualquer outra região. Então, o reator piloto será uma coluna estreita hipotética extraída do leito catalítico industrial.

O reator em escala piloto descrito anteriormente é considerado uma réplica representativa do reator comercial em escala menor e pode produzir dados significativos de conversão, seletividade, estabilidade do catalisador etc. Ainda é, contudo, um reator em escala piloto, de acordo com os padrões de laboratório, e será caro de se construir e operar.

As situações em que grandes unidades-piloto são indispensáveis geralmente correspondem às tecnologias novas. Nesses casos, o desenvolvimento de processos é a princípio um exercício de aumento de escala, em que a unidade-piloto deve representar a futura unidade comercial na maioria dos aspectos relevantes. Dessa forma, trata-se de uma planta-piloto integral e não apenas de um reator grande para testes do catalisador ou da tecnologia.

## **2.2 Hidrodessulfuração de gases em reatores de leito gotejante de carvão ativado de operação contínua**

O caráter único dos sistemas de dessulfuração de gases, baseados no uso de carvão ativado em leitos gotejantes, é a possibilidade que eles oferecem de remover quase todas as impurezas produzidas nos processos de combustão juntamente com o SO<sub>2</sub>, incluindo materiais particulados, metais pesados, matéria orgânica e outros gases tóxicos.

A reação de oxidação do  $\text{SO}_2$ , em reatores de leito gotejante de operação contínua empacotados com carvão ativado, é observada desde meados da década de 1950 (DAVTYAN & OVCHINNIKOVA, 1995; apud. HARTMAN & COUGHLIN, 1972). Os estudos ressaltam que o carvão ativado é um dos melhores catalisadores para a oxidação do  $\text{SO}_2$ , em temperatura ambiente. A desvantagem apresentada por essa rota de abatimento do poluente é o envenenamento do catalisador e a resultante queda na taxa de remoção, causados pela ocupação de sítios ativos pelo produto, que não desorve espontaneamente.

Hartman & Coughlin (1972) foram dois dos primeiros autores a aplicar a idéia de se utilizar água para a regeneração do leito de carvão e obtenção de uma solução de ácido sulfúrico. Nesse caso, no entanto, algumas dificuldades surgiram pela presença de duas fases em escoamento.

Os filmes de líquido escoando através do leito ofereciam uma barreira ao transporte dos gases até os sítios ativos das partículas. Isso era particularmente preocupante, dada a baixa solubilidade do oxigênio em água, pois a oxidação do  $\text{SO}_2$  era a etapa determinante da taxa global de reação. Assim, os fenômenos de transferência de massa entre o gás e a fase líquida, entre o líquido e o catalisador, o recobrimento parcial ou total das partículas (molhabilidade), a difusão intraparticular e a própria cinética de reação tornam a tarefa de se avaliar a taxa global do processo bastante complexa.

Os fenômenos de transferência de massa podem ser favorecidos ao se aumentar a velocidade relativa de escoamento das fases, em função da turbulência. Por outro lado, com vazões muito baixas de líquido, apenas parte da superfície externa das partículas é coberta por filmes de espessura suficiente para

retardar significativamente o transporte dos reagentes. Na área superficial restante, “em contato com o gás”, a resistência à transferência de massa é menor. Dessa forma, taxas mínimas de reação derivam de velocidades superficiais de líquido intermediárias (MATA & SMITH, 1981).

O caráter eminentemente heterogêneo dos leitos gotejantes, formados por recheios aleatórios, pode produzir resultados conflitantes. Berruti et al. (1984), por sua vez, observaram que a taxa de oxidação do  $\text{SO}_2$  crescia com a velocidade superficial de escoamento da fase líquida. As diferenças entre os resultados de Mata & Smith (1981) e Berruti et al. (1984) foram atribuídas à lentidão em que se atingiu o estado estacionário nas baixas vazões de líquido (HAURE et al., 1992).

Haure et al. (1992) procuraram reproduzir os resultados de Berruti et al. (1984) e constataram que, nas baixas vazões de líquido, a formação de canais preferenciais implicava em diferenças significativas de temperatura e, conseqüentemente, de taxas de oxidação do  $\text{SO}_2$  entre partes do leito. Assim, a operação em estado estacionário só era atingida após longos intervalos de tempo (algumas horas para  $v_L < 2\text{mm/s}$ ) e Berruti et al. (1984) realizaram amostragens após 1,5h para medir a taxa de produção de ácido sulfúrico. Esse efeito era mais marcante quanto maior era o tamanho das partículas, dada a dificuldade de preencher com água os poros do catalisador e tornar homogênea a distribuição dos reagentes no leito.

Uma tentativa de superar a dificuldade de difusão dos reagentes gasosos, através da fase líquida, para efetivar a reação de oxidação na superfície e nos poros de catalisador, foi apresentada por Kiared & Zoulalian (1992). Acima do leito, um “venturi” foi empregado para promover o melhor contato entre as fases

em escoamento, melhorando também a distribuição das espécies químicas entre as partículas de carvão ativado.

A Tabela 2.1 traz um resumo das condições experimentais e das observações descritas em estudos da remoção do SO<sub>2</sub> em leito fixo de carvão ativado com operação contínua.

O aumento de eficiência da remoção do SO<sub>2</sub> também foi conseguido utilizando-se novos tipos de catalisador. Carvões impregnados com metais nobres ou tratados química e termicamente (DeBARR & LIZZIO, 1997; LIZZIO & DeBARR, 1997) ofereceram maior número de sítios livres, enquanto que recheios estruturados contendo partículas aderidas de carvão ativado permitiram a separação do escoamento das fases e a redução das interferências difusionais (VLADEA et al., 1997).

A possibilidade de segregar parcialmente as fases em escoamento, através da lavagem descontínua ou intermitente do leito, foi analisada inicialmente por Haure et al. (1989). Os resultados obtidos demonstraram vantagens propiciadas pela operação periódica do leito gotejante em relação à operação contínua convencional.

As características da operação periódica e, em particular, suas implicações na remoção do SO<sub>2</sub> por via úmida em leito gotejante, são detalhadas a seguir.

Tabela 2.1 – Resumo de algumas das condições experimentais utilizadas na oxidação/remoção do SO<sub>2</sub> em reator de leito fixo de carvão ativado de operação contínua.

| TRABALHO                  | CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS  | OBSERVAÇÕES/CONCLUSÕES   |
|---------------------------|--|--|
| HARTMAN & COUGHLIN (1972) | Leito: 31,5 (DI) × 100mm<br>Partículas: 4,5-5,7mm<br>$v_G = 12,9\text{mm/s}$ ( $464\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 4,3 \times 10^{-3}$ - $6,2 \times 10^{-2}\text{mm/s}$<br>1atm - 22°C | Modelagem: reação de ordem 1 p/ SO <sub>2</sub> e 0,5 p/ O <sub>2</sub> .  |
| MATA & SMITH (1981)       | Leito: 40,8 (DI) × 100mm<br>Partículas: 1,68-2,83mm<br>$v_G = 11,9\text{mm/s}$ ( $427\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 1,43$ a $7,00\text{mm/s}$  | Modelagem: reação de ordem 0 p/ SO <sub>2</sub> e 1 p/ O <sub>2</sub> ; ponto de mínimo na produção de ácido em função da vazão de líquido.  |
| BERRUTI et al. (1984)     | Leito: 37 (DI) × 370mm<br>Partículas: 0,55-1,4mm<br>$v_G = 14,5$ - $24,5\text{mm/s}$ ( $141$ - $238\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 0,5$ - $4,0\text{mm/s}$                              | Modelos: pseudo-homogêneo (reação de ordem 0 p/ SO <sub>2</sub> e 1 p/ O <sub>2</sub> ); de zonas secas e molhadas e de área efetiva.  |
| HAURE et al. (1990b)      | Leito: 40 (DI) × 160mm<br>Partículas: 0,55-1,19mm<br>$v_G = 20\text{mm/s}$ ( $450\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 0,08$ - $8\text{mm/s}$   | Reação de ordem 0 p/ SO <sub>2</sub> e 1 p/ O <sub>2</sub> ; eficiência de molhabilidade de 0,9 quando $Q_L = 7\text{mL/s}$ .  |
| HAURE et al. (1992)       | Leito: 37-40 × 160mm<br>Partículas: 0,55-1,19mm<br>$v_G = 20\text{mm/s}$ ( $450\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 0,2$ - $4,6\text{mm/s}$  | Lenta aproximação do estado estacionário nas baixas $v_L$ (<1mm/s); transição entre 1 e 2mm/s.   |
| KIARED & ZOULALIAN (1992) | Leito: 50 (DI) × 340mm<br>Partículas: 3,15-4,00mm<br>$v_G = 153$ - $713\text{mm/s}$ ( $1.617$ - $7.549\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 20,4$ - $81,5\text{mm/s}$                         | Modelo convencional de fluxo pistonado; reação de ordem 0,2 p/ SO <sub>2</sub> e 0 p/ O <sub>2</sub> ; difusão em partículas totalmente molhadas.                                    |
| RAVINDRA et al. (1997)    | Leito: 60-80 (DI) × 210mm<br>Partículas: 1,89mm<br>$v_G = 17,0\text{mm/s}$ ( $289\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 1,0$ - $8,0\text{mm/s}$  | Estudo de modelagem; Lenta realização do estado estacionário e distribuição irregular de líquido em leitos inicialmente secos.   |
| SUYADAL & OGUZ (2000)     | Leito: 47 (DI) × 150mm<br>Partículas: 3,5mm (média)<br>$v_G = 5,76$ - $15,6\text{mm/s}$ ( $138,3$ - $373,5\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 0,576$ - $4,03\text{mm/s}$<br>1atm - 22°C     | Ponto de mínimo na produção de ácido em função de $Q_L$ ; Modelo de fluxo pistonado de Mata & Smith (1981) não representou satisfatoriamente os dados para baixas vazões de líquido. |

### 2.3 Operação periódica dos reatores catalíticos

A operação periódica de leitos catalíticos é, primariamente, uma ferramenta de engenharia para controle da conversão ou da seletividade em reatores químicos. É uma técnica de contato e a escolha do padrão de contato e o nível da mistura das fases reacionais influenciam o desempenho dos reatores.

Em linhas gerais, a operação periódica é o funcionamento forçado de um sistema reacional, em estado transiente. Nesse tipo de operação, a produção de uma substância química torna-se uma quantidade média na escala de tempo.

Na literatura, a terminologia empregada para caracterizar esse modo de operação é variada: operação periódica, operação cíclica, operação forçada ou operação periódica forçada, processo em estado transiente forçado, ciclagem ou modulação. Todos esses termos referem-se à operação em que uma ou mais condições de entrada de um reator químico variam no tempo, de tal maneira que cada “estado” de entrada é retomado após um intervalo regular de tempo. As condições de entrada que podem ser variadas são a temperatura, vazão e direção do escoamento.

Os parâmetros naturais da operação periódica são: a) o período ( $\tau$ ) – o intervalo de tempo entre as repetições das mudanças nas condições de entrada; b) a fração de descarga ( $\sigma$ ) – a duração, relativa ao período, da parte do ciclo em que as condições de entrada se mantêm alteradas e c) a amplitude ( $A$ ) – a mudança no valor de uma condição de entrada relativa ao seu valor médio.

A melhoria da atividade catalítica, relacionada à conversão ou taxa de reação, é uma das razões para a exploração da operação periódica. Entretanto, a

operação periódica é mais complicada e mais cara que a operação contínua em estado estacionário. Conseqüentemente, o objetivo de maior conversão pode ser conseguido a menores custos aumentando-se as dimensões do reator ou a quantidade de catalisador empregada. Nessas circunstâncias, a operação periódica só seria justificada por uma melhora significativa da atividade catalítica.

Em algumas situações, essa opção passa a ser razoável. Um exemplo são as reações conduzidas em temperaturas ou pressões extremas ou aquelas efetivadas com catalisadores muito caros. Economia de gastos com o tamanho do reator, ou com a carga de catalisador podem compensar o maior custo da operação periódica. Outra situação de interesse ocorre quando é desejável aumentar a capacidade de um reator existente. A operação periódica também é atrativa para reações nas quais a conversão por passagem dos reagentes é limitada pelo equilíbrio (SILVESTON et al., 1995). Há evidências de que a operação periódica pode diminuir o ritmo de desativação do catalisador. Esse modo de operação pode ser utilizado, ainda, para se identificar a etapa controladora de uma reação, o mecanismo de formação dos produtos ou como o catalisador é desativado.

São muitas as maneiras de se operar um reator periodicamente. A vazão dos reagentes, por exemplo, pode ser variada no caso do escoamento de duas fases. A variação da composição da alimentação do reator é largamente estudada. Alimentação alternada entre misturas e reagentes puros ou entre inertes e uma mistura reacional são meios de se operar periodicamente um reator (id. *ibid.*). Na maioria dos casos os ciclos analisados são de duas partes.

O melhor desempenho de um reator, sob operação periódica, resulta de mudanças favoráveis da atividade catalítica por uma variedade de mecanismos, normalmente variações de composição na superfície do catalisador (id. *ibid.*).

A oportunidade de se aumentar a eficiência de processos em estado transiente forçado surge da interação dinâmica entre as propriedades do catalisador, um sistema físico-químico em pequena escala, e as variáveis operacionais do reator, em maior escala. Essa interação torna possível a geração de padrões espaço-temporais de temperatura, concentração e estados do catalisador que não poderiam ser atingidos sob operação estacionária contínua (MATROS, 1996).

As razões para se esperar maior eficiência de processos, em estado transiente forçado, são várias. É improvável, muitas vezes, que a operação em estado estacionário proporcione a condição ótima de superfície do catalisador para alta conversão ou seletividade. A exploração da inércia do catalisador e o controle das condições de estado transiente podem criar condições próximas das ideais. É graças às diferenças nas escalas de tempo em que ocorrem os fenômenos hidrodinâmicos, de transferência de massa, de transferência de calor, as mudanças na atividade e na desativação que um catalisador apresenta inércia. Em função das diferenças na inércia do leito, com respeito à transferência de calor e massa, o comportamento dinâmico dos leitos fixos catalíticos é caracterizado por “frentes móveis” de concentração e temperatura ao longo do sentido de escoamento dos reagentes (id. *ibid.*; ZWIJNENBURG et al., 1998).

O sistema de um único reator para operação periódica não é adequado para operação em grande escala, devido à dificuldade de se abrir e se fechar totalmente

válvulas de grandes dimensões. A troca entre a alimentação do reator e uma linha de reciclo é mais factível, mas requer reservatórios e separadores para o reciclo de reagentes gasosos, tornando o sistema dispendioso (SILVESTON et al., 1995).

Apesar das vantagens demonstradas pela operação periódica, algumas dificuldades têm impedido sua exploração industrial. O conceito usual de se manter todas as variáveis de processo em níveis estritamente constantes, aliado à complexidade e custo elevado de equipamentos para ajuste e controle das condições ótimas de estado transiente, impede que esse modo de operação seja difundido. Portanto, são necessários estudos fundamentais de projeto e operação desses reatores, dos fenômenos de transferência de massa e de cinética química.

#### **2.4 Operação periódica de reatores de leito gotejante para tratamento de gases contendo SO<sub>2</sub>**

Visando a melhoria da eficiência do processo de remoção do SO<sub>2</sub> em leito gotejante de carvão ativado, Haure et al. (1989) propuseram o escoamento intermitente da corrente de líquido para facilitar a difusão dos reagentes gasosos e garantir a regeneração do catalisador.

Para efeito de comparação, foram realizadas experiências em regime estacionário e periódico empregando-se um leito de 40mm de diâmetro e 160mm de altura, contendo partículas de 0,55 a 1,19mm. A composição do gás de entrada era de 98,7% de ar e 1,3% de dióxido de enxofre, em volume. Mediram-se as taxas de produção de ácido sulfúrico, tomadas como taxas médias para composições médias de dióxido de enxofre e oxigênio na fase gasosa.

Os experimentos em estado estacionário revelaram um ponto de mínimo na taxa de produção de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por unidade de massa de catalisador, em função da velocidade superficial de líquido, corroborando os resultados de operação contínua apresentados por Mata & Smith (1981). O melhor rendimento do processo requereria, então, que a operação periódica fosse realizada em uma faixa de velocidades em que ocorresse essa taxa mínima de reação, pois a molhabilidade, a transferência de massa e de calor influenciariam o desempenho do reator.

Nos experimentos de escoamento periódico de água foram estudados períodos de 2 a 80 minutos. A vazão de gás utilizada foi de 25,4mL/s, o que correspondia a uma velocidade superficial de 20mm/s. As velocidades superficiais de líquido empregadas foram de 0,86 e 1,65mm/s. Ciclos simétricos, com fração de descarga de 0,5, aumentaram em 20% a taxa de produção de ácido sulfúrico, se comparadas com os resultados do estado estacionário na velocidade superficial de líquido de 0,86mm/s e em 40% para a velocidade de 1,65mm/s.

A duração dos períodos foi um fator secundário na taxa de remoção de  $\text{SO}_2$ . Na etapa “seca” do ciclo, o  $\text{SO}_3$  formado era absorvido pelo líquido armazenado nas partículas porosas de carvão. Durante o escoamento de líquido, o ácido acumulado era eliminado do reator junto com o ácido recém-formado nessa etapa do ciclo. Dado que os períodos eram muito menores que o tempo necessário ao envenenamento do catalisador, a duração dos ciclos teve pouco ou nenhum efeito sobre a taxa de produção de ácido. Postulou-se que menores frações de descarga poderiam ser empregadas para se obter soluções mais concentradas,

porém a fração de descarga mínima, para cada período, deveria ser suficiente para regenerar o produto das partículas de catalisador.

A temperatura do sistema também apresentou comportamento diferenciado conforme o modo de operação. Na operação em estado estacionário, o escoamento de água removia o calor de reação do leito. Na operação cíclica, durante a etapa “seca” do período, não havia uma fase líquida que removesse a energia liberada. O leito era operado em maior temperatura e a reação era sensivelmente mais rápida que no estado estacionário.

Esse efeito foi verificado por Haure et al. (1990a) na faixa de velocidades superficiais de líquido de 0,3 a 1,7mm/s. Efetuaram-se medidas de temperatura com três termopares localizados a 30, 80 e 140mm abaixo do topo do leito de carvão ativado.

A ativação e a interrupção da corrente de líquido causaram uma “frente” de elevação de temperatura a qual era seguida por outra, dessa vez de redução, na direção do escoamento. A fase líquida em escoamento removia o calor gerado pela reação de oxidação. Isso era responsável por temperaturas mais altas na direção do escoamento, mantidas estáveis enquanto havia líquido escoando. Após cessar o escoamento do líquido, uma elevação na temperatura advinha da continuação da reação de oxidação. As perdas de calor para a corrente de gás, para os arredores e por evaporação resfriavam o leito, formando uma frente de temperatura decrescente. A importância de cada uma dessas contribuições não foi estabelecida.

Gangwal et al. (1993) promoveram a remoção do SO<sub>2</sub> e obtiveram ácido sulfúrico medianamente concentrado em um conjunto de três reatores de leito

gotejante, com lavagem periódica, contendo dois tipos de catalisador. Os reatores foram operados a 21°C, ao se utilizar carvão ativado comum, e a 80°C, com um catalisador modificado. Nesse caso, o leito era exposto à mistura gasosa até que a concentração do gás na saída atingisse 5% da concentração original, quando, então, era lavado com água ou ácido sulfúrico. Verificou-se que o catalisador modificado manteve mais de 97% de remoção, mesmo ao se utilizar ácido sulfúrico 4,32N na lavagem, produzindo-se ácido a 5N. Ácido mais concentrado, 8,31N, também foi testado e se produziu ácido sulfúrico a 8,81N, porém a remoção caiu para 64,5% no ciclo posterior. A perda de capacidade de remoção do catalisador, nesse caso, deveu-se à solubilidade reduzida do oxigênio em solução aquosa de ácido sulfúrico. A atividade do carvão foi restaurada ao se lavar o leito com soluções mais fracas ou com água. Concluiu-se que seria necessário desenvolver um sistema com mais de um estágio para se produzir ácido mais concentrado e se alcançar altas eficiências de remoção do gás.

Retomando os esforços para se aumentar a eficiência dessa via de tratamento, Metzinger et al. (1994) realizaram experimentos com dois tipos de carvão ativado: aquele empregado originalmente por Haure et al. (1989) e Haure et al. (1990a) e um outro impregnado com 1% de platina em massa (o carvão modificado de Gangwal et al, 1993). Foram realizados experimentos a 21 e 80°C utilizando-se água ou ácido sulfúrico na lavagem, saturados com oxigênio. A temperatura, a concentração do ácido utilizado na lavagem do leito e a vazão do gás afetaram mais significativamente o desempenho do processo.

Confirmando as observações de Hartman & Coughlin (1972), a presença do ácido sulfúrico no líquido de lavagem diminuiu a absorção do SO<sub>2</sub>. Ao se

utilizar água, um aumento da velocidade espacial do gás reduziu a remoção do dióxido de enxofre. A fração de descarga foi uma importante variável operacional, ao contrário da duração dos ciclos.

As vantagens da interrupção periódica de escoamento sobre o modo contínuo de operação foram as menores perdas de carga obtidas e a possibilidade de se produzir soluções de ácido sulfúrico mais concentradas. O carvão impregnado com platina, aparentemente por possuir maior área superficial específica, foi mais efetivo na limpeza do gás.

Uma descrição detalhada da relação entre a variação da concentração de saída do  $\text{SO}_2$  e da temperatura do leito de carvão ativado foi apresentada por Lee et al. (1995).

Durante a lavagem do catalisador, a concentração de saída do  $\text{SO}_2$  atingia um valor máximo. Devido à dissolução do  $\text{SO}_3$  durante a lavagem, a temperatura se elevava e a solubilidade dos gases caía.

Ao final da lavagem, a maior parte do  $\text{SO}_3$  produzido era removida como ácido sulfúrico, enquanto a taxa de oxidação do  $\text{SO}_2$  continuava. Como uma quantidade apreciável de líquido residual continuava presente no catalisador, a liberação de calor da reação inicialmente servia para evaporar o líquido e a temperatura decrescia. A taxa de oxidação do  $\text{SO}_2$  era reduzida, sendo o residual de dióxido detectado na saída do reator (baixa conversão resultante da baixa temperatura). Quando grande parte do líquido evaporava (evaporação do “hold-up” estático, conforme Hasokowati et al., 1994) a resistência dos filmes de líquido era minimizada e a conversão de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  aumentava. O calor liberado na oxidação tornava-se disponível para aumentar a temperatura do recheio o que, por

sua vez, melhorava a eficiência da reação, e a concentração do  $\text{SO}_2$  começava a cair, após ter inicialmente atingido o valor máximo.

Tanto o período quanto a fração de descarga afetaram o desempenho do processo. Num primeiro momento, a remoção do  $\text{SO}_2$  aumentou rapidamente com o aumento da fração de descarga, pois, durante a lavagem, a água reagia com o  $\text{SO}_3$  adsorvido e liberava sítios ativos do catalisador. Porém, a fração de descarga ótima variava em função dos períodos analisados. À medida que a fração de descarga diminuía, a distribuição de líquido era heterogênea, o catalisador deixava de ser regenerado por completo e a concentração da solução de ácido sulfúrico era maior, graças ao ácido sulfúrico acumulado na outra etapa dos ciclos. O aumento da concentração do ácido produzido afetava a solubilidade do  $\text{SO}_2$  e do  $\text{O}_2$  e a eficiência de remoção diminuía sensivelmente.

A remoção do  $\text{SO}_2$  era controlada pela taxa de transferência de oxigênio para a superfície do catalisador. A melhora na remoção do  $\text{SO}_2$  também observada com a diminuição da fração de descarga e, de forma análoga, com o aumento do período foi relacionada com a redução da retenção de líquido (verificada por Lee et al., 1996a, 1996b). Dessa forma, para se explicar o efeito da fração de descarga na remoção do  $\text{SO}_2$ , seria necessário considerar tanto o tempo mínimo suficiente para lavagem quanto a transferência de  $\text{O}_2$ . O balanço entre esses dois fatores levava ao melhor desempenho do catalisador e o aumento na duração do período com uma fração de descarga fixa produziu um efeito similar à diminuição da fração de descarga em um período fixo.

O tipo de carvão ativado utilizado como adsorvente pode afetar as eficiências de remoção obtidas. Lee et al. (1996a) empregaram carvões tratados

com compostos contendo nitrogênio e impregnados com 0,1% de platina em massa e perceberam que a impregnação e o aumento da área superficial foram insignificantes frente à etapa controladora do processo, a transferência de massa de oxigênio até as partículas do leito. Características físico-químicas, como a presença de grupos funcionais de oxigênio (complexos C–O) na superfície do catalisador, influenciaram a capacidade de adsorção do leito. Porém, Lee et al. (1996b) notaram que o desempenho dos carvões ativados empregados não era proporcional ao número de grupos funcionais de oxigênio em suas superfícies: apenas alguns desses grupos seriam capazes de promover a oxidação do SO<sub>2</sub> ou, ainda, haveria uma densidade ideal de grupos funcionais.

Pizzo (1998) verificou o desempenho da operação periódica de um reator de leito gotejante com relação à eficiência média de remoção de SO<sub>2</sub> para a concentração inicial de 1.000ppm. Foram analisados ciclos de 10, 20 e 30 minutos com fração de descarga de 0,1, velocidades superficiais de líquido de 0,3, 0,9 e 1,4mm/s e velocidade superficial de gás de 56,0mm/s. Essa velocidade superficial de gás correspondia à velocidade espacial (igual ao inverso do tempo de residência) de 2.500h<sup>-1</sup>. Esse valor era 2,5 vezes maior que o mínimo representativo da operação em escala industrial, conforme mencionado por Metzinger et al. (1994) e 5 vezes maior que aquele analisado por Haure et al. (1989). As eficiências médias de remoção variaram entre 60 e 70%. Na condição de  $v_L = 1,4\text{mm/s}$ , o desempenho do modo contínuo de operação (92% de remoção) foi superior ao da operação periódica.

Maiores detalhes sobre as condições experimentais e algumas observações concernentes aos estudos de remoção do SO<sub>2</sub> em reatores de leito gotejante com descarga periódica são relacionadas na Tabela 2.2.

A importância das características físico-químicas, estruturais e de superfície do carvão ativado empregado na adsorção do SO<sub>2</sub>, bem como os mecanismos de reação envolvidos serão apresentados a seguir.

Tabela 2.2 – Síntese das condições experimentais utilizadas na oxidação e remoção do SO<sub>2</sub> em reator de leito fixo gotejante de carvão ativado com descarga periódica.

| TRABALHO                 | CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS   | OBSERVAÇÕES/CONCLUSÕES   |
|--------------------------|---|--|
| HAURE et al. (1989)      | Leito: 40 (DI) × 160mm<br>Partículas: 0,55-1,19mm<br>$v_G = 20\text{mm/s}$ ( $455\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 0,86$ e $1,65\text{mm/s}$<br>1,2-4,0mm/s<br>$\tau = 2-80\text{min}$ , $\sigma = 0,5$ ;<br>$\tau = 20, 30$ e $60\text{min.}$ , $\sigma = 0,5$ ;<br>$\tau = 10, 40$ e $80\text{min.}$ , $\sigma = 0,1, 0,25$ e $0,5$ ;<br>$\tau = 90\text{min.}$ , $\sigma = 0,01$<br>1atm - 26°C | Com $v_L = 1,65\text{mm/s}$ , o regime periódico foi 40% mais eficiente que o estacionário;<br>$\tau$ não influenciou na taxa de produção de ácido sulfúrico.                    |
| HAURE et al. (1990a)     | Ver Haure et al. (1989).<br>26°C  | Modelagem matemática;<br>3 termopares colocados 1 a 2 mm no interior do leito, a 30, 80 e 140mm abaixo do topo.<br>Reação de ordem 1 p/ SO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .       |
| METZINGER et al. (1992)  | Leito: 50 (DI) × 150mm<br>Partículas: 1,00-3,36mm<br>3,36-4,76mm<br>Ver Haure et al. (1989).  | Ver Haure et al. (1989).   |
| GANGWAL et al. (1993)    | Leito: 50,8 × 177,8mm<br>Partículas: 4-6mesh<br>$v_G = 56,5\text{mm/s}$ ( $1.000\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 2,00\text{mm/s}$<br>$\tau = ?$ , $\sigma = ?$<br>Operação a 21 ou 80°C   | Produção de ácido concentrado com remoção de SO <sub>2</sub> próxima a 100% com lavagem periódica é possível em sistemas c/ mais de um estágio.                                  |
| STEGASOV et al. (1994)   | Leito: 37-40mm (DI)<br>Partículas: 0,87-1,1mm<br>Ver Haure et al. (1989, 1990).   | Modelo de reação de ordem 1 p/ SO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> ; Molhabilidade influencia baixas vazões;<br>Transporte de O <sub>2</sub> e cinética influenciam maiores vazões. |
| HASOKOWATI et al. (1994) | Leito: 36 (DI) × 404mm<br>Partículas: 0,8 e 3,5mm<br>$v_G = 22,8-80\text{mm/s}$ ( $203-713\text{h}^{-1}$ )<br>$v_L = 1-14\text{mm/s}$   | Fase líquida escoou em fluxo pistonado; operação cíclica não afeta os <i>hold-ups</i> estático e dinâmico.   |

continua

Tabela 2.2 – Síntese das condições experimentais utilizadas na oxidação e remoção do SO<sub>2</sub> em reator de leito fixo gotejante de carvão ativado com descarga periódica. (continuação)

| TRABALHO                | CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS   | OBSERVAÇÕES/CONCLUSÕES  |
|-------------------------|---|---|
| METZINGER et al. (1994) | Leito: 50 (DI) × 190mm<br>Partículas: 3,36-4,76mm<br>2,5-4,5mm<br>$v_G = 52,8$ e $150,4$ mm/s<br>( $1.000$ e $2.850$ h <sup>-1</sup> )<br>$v_L = 2$ e $10$ mm/s<br>$\tau = 5, 30$ e $60$ min, $\sigma = 0,1$<br>Operação a $21$ ou $80^\circ\text{C}$ | Operação periódica implica em menor perda de carga e maior concentração de ácido, dependendo das condições operacionais.  |
| LEE et al. (1995)       | Leito: 50 (DI) × 175mm<br>Partículas: 2,5-4,5mm<br>$v_G = 48,6$ mm/s ( $1.000$ h <sup>-1</sup> )<br>$v_L = 0,85$ - $2,12$ mm/s<br>$\tau = 5$ - $90$ min<br>Tempos de lavagem: $1$ - $9$ min<br>Operação a $80^\circ\text{C}$                          | Isolamento térmico c/ chapa de alumínio; $v_L$ estudadas não afetaram o desempenho do processo.   |
| LEE et al. (1996a)      | Leito: 50 (DI) × 175mm<br>Partículas: 2,5-4,5mm<br>$v_G = 48,6$ mm/s ( $1.000$ h <sup>-1</sup> )<br>$v_L \cong 2,0$ mm/s<br>$\tau = 15$ - $60$ min, $\sigma = 0,0083$ - $0,2$<br>Operação a $80^\circ\text{C}$  | Isolamento térmico c/ chapa de alumínio; Efeitos da impregnação e área superficial foram insignificantes no desempenho do processo.   |
| LEE et al. (1996b)      | Leito: 50 (DI) × 175mm<br>Partículas: 2,5-4,5mm<br>$v_G = 48,6$ mm/s ( $1.000$ h <sup>-1</sup> )<br>$v_L \cong 2,0$ mm/s<br>$\tau = 15$ - $60$ min, $\sigma = 0,0083$ - $0,2$<br>Operação a $80^\circ\text{C}$  | Efeitos de $\sigma$ na taxa de remoção resultam dos tempos mínimo e máximo de lavagem; O desempenho do carvão ativado deriva da “densidade ótima” de grupos funcionais de oxigênio. |
| PIZZO (1998)            | Leito: 73 (DI) × 80mm<br>Partículas: 1,68-2,00mm<br>$v_G = 56,0$ mm/s ( $2.500$ h <sup>-1</sup> )<br>$v_L = 0,3, 0,9$ e $1,4$ mm/s<br>$\tau = 10$ - $30$ min, $\sigma = 0,1$<br>Operação a $25^\circ\text{C}$   | Eficiências médias de remoção de SO <sub>2</sub> de 60 a 70%, pouco influenciadas por $v_L$ e $\tau$ ; Desempenho superior da operação contínua para $v_L = 1,4$ mm/s.              |

## 2.5 Mecanismos de remoção e cinética

Os processos realizados nos reatores de leito gotejante muitas vezes não são corretamente representados pelos modelos da literatura em função das simplificações comumente assumidas:

- a) a maioria dos modelos considera reações simples, numa única etapa;
- b) as taxas de transferência do reagente limitante são calculadas considerando constantes as outras concentrações;
- c) não são incluídos os fluxos líquidos de massa e energia através das interfaces (como na evaporação e condensação);
- d) os coeficientes de transporte de massa e energia baseiam-se em correlações apropriadas apenas para baixas vazões, soluções diluídas e condições termodinamicamente ideais;
- e) admite-se que os fenômenos de transporte não afetam a hidrodinâmica;
- f) as velocidades e “hold-ups” das fases são constantes, embora se constate em reatores em escala de bancada e mesmo de situações industriais que a evaporação transforma uma reação gás/líquido numa reação em fase vapor.

Como resultado, dessas e de outras simplificações, os modelos conseguem representar a variação temporal da temperatura sem considerar, contudo, efeitos da mistura multicomponente, como as variações de concentração das espécies químicas envolvidas (DUDUKOVIĆ et al., 2002).

Na predição das variações de concentração e de temperatura em estado não estacionário no tratamento do  $\text{SO}_2$  em leito gotejante de carvão ativado, são incorporados termos que representam os fenômenos de transferência de massa. Entretanto, as variações espaciais dessas variáveis foram desprezadas em alguns casos em favor do estudo da variação temporal dos coeficientes de transferência de massa e da melhora na taxa de reação (HAURE et al., 1990b; STEGASOV et al., 1994).

A Figura 2.1 traz um dos modelos físicos adotados para representar as etapas envolvidas na adsorção e remoção do  $\text{SO}_2$  em leitos catalíticos.

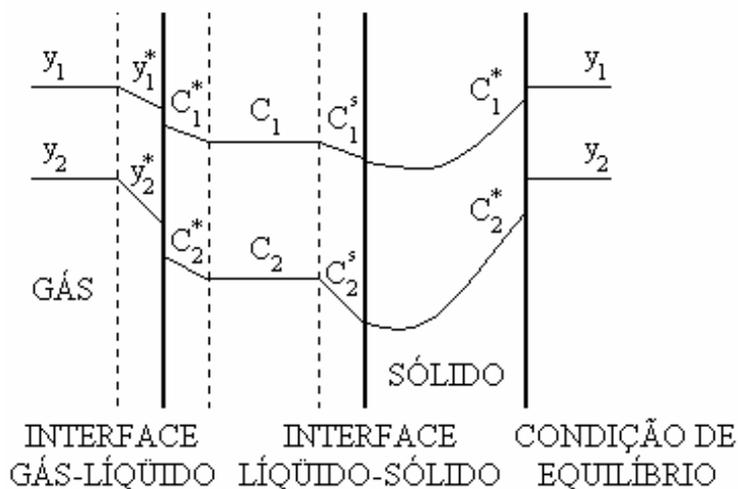


Figura 2.1 – Modelo físico dos processos em torno e no interior das partículas de catalisador (STEGASOV et al., 1994):  $y$ - concentração média do reagente na fase vapor,  $y^*$ - concentração de equilíbrio do reagente na fase vapor,  $C^*$ - concentração de equilíbrio do reagente na fase líquida,  $C$ - concentração média do reagente na fase líquida,  $C^s$ - concentração do reagente na superfície do catalisador.

A ocorrência das reações em um sistema trifásico, contendo um leito fixo de recheio aleatório intrinsecamente heterogêneo e o escoamento intermitente de líquido ocasionam o surgimento de frentes móveis de temperatura, o que torna a representação física do processo uma tarefa bastante complexa.

Uma vez que os modelos existentes foram testados apenas para os resultados obtidos em escala de laboratório, existe a necessidade de se incorporar fatores adicionais para os sistemas industriais (DUDUKOVIĆ et al., 2002).

Um dos primeiros estudos sobre a oxidação catalítica do dióxido de enxofre data de 1955. Davtyan & Ovchinnikova (apud. Hartman & Coughlin, 1972) relataram que o carvão ativado era um dos catalisadores mais eficientes para essa reação, em termos da quantidade de trióxido de enxofre formado por massa de material, a 20°C.

A oxidação catalítica do dióxido de enxofre na presença de ar foi investigada por Seaburn & Engel (1973). No início do processo de passagem da mistura gasosa pelo catalisador, havia um período inicial de remoção total do poluente, acompanhado pela queda gradual da eficiência, culminando em um estado estacionário aparente. Esse “pseudo-estado estacionário” era marcado pela remoção de uma fração constante do SO<sub>2</sub> alimentado na corrente do gás, como resultado da inibição na atividade do catalisador pelo SO<sub>3</sub>. De qualquer forma, a maior taxa de remoção foi obtida na presença de oxigênio.

Komiyama & Smith (1975) estudaram essa reação de oxidação em suspensões de carvão ativado e perceberam que a atividade intrínseca do carvão podia ser mascarada por efeitos de transferência de massa, particularmente a difusão intraparticular causada pelo tamanho das partículas.

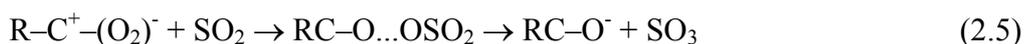
Siedlewski (1965) estudou o papel dos radicais livres de carbono na oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> e descobriu uma correlação entre a capacidade de adsorção (a produtividade catalítica da superfície do carvão) e a concentração de radicais livres. Dois mecanismos foram apresentados. O primeiro deles supunha

que uma molécula de dióxido de enxofre era deformada quando adsorvida em um sítio ativo de radical livre. As moléculas tensionadas provavelmente possuíam maior habilidade em participar da reação. O oxigênio reagia prontamente com a molécula deformada e um átomo de oxigênio liberado no processo podia reagir com outra molécula de dióxido localizada nas proximidades da superfície.

A segunda teoria supunha que radicais livres de carbono quimissorviam e ativavam o oxigênio, formando uma espécie iônica  $(O_2)^-$  na superfície. O processo poderia ser representado por:



Quando moléculas de dióxido de enxofre entravam em contato com a superfície, as seguintes reações ocorreriam:



A quantidade formada de  $SO_3$  não dependia da massa total de reagentes, mas do número de moléculas quimissorvidas; ela decrescia com a diminuição do número de sítios ativos na superfície do carvão.

O  $SO_3$  não desorve espontaneamente em temperatura ambiente. A desorção térmica nas temperaturas superiores a  $400^\circ C$  podem regenerar o

catalisador. Contudo, realizar continuamente a adsorção e a dessorção dessa forma leva à perda de carvão a partir da formação de CO<sub>2</sub>:



A capacidade de adsorção do leito também diminui, como resultado da queda da área superficial graças à coalescência dos poros.

Conforme mencionado por Davtyan & Ovchinnikova (1955; apud. Hartman & Coughlin, 1972), o trióxido de enxofre pode ser dessorvido através da lavagem do catalisador com água. A água representa um papel importante na oxidação do dióxido de enxofre sobre carvão ativado. De acordo com esses autores, a presença de vapor d'água na fase gasosa, juntamente com oxigênio e dióxido de enxofre, aumenta a capacidade de reação do leito de carvão com o poluente. Sob condições de reação, a maior parte do trióxido de enxofre apresenta-se na superfície do catalisador na forma de ácido sulfúrico, devido à presença de água.

Hartman & Coughlin (1972) relataram que a presença de ácido sulfúrico influenciava a solubilidade do dióxido de enxofre. O ácido sulfúrico suprimia a ionização do dióxido de enxofre dissolvido, diminuindo sua solubilidade à pressão constante; esse efeito era mais pronunciado nas baixas concentrações de ácido sulfúrico. Da mesma forma, a solubilidade do oxigênio em água era reduzida pela presença de ácido sulfúrico.

Komiyama & Smith (1975) determinaram que a dependência da taxa de reação era de ordem 1 para o oxigênio e de ordem zero para o SO<sub>2</sub>, na faixa de

concentração de SO<sub>2</sub> estudada (de 0,3 a 9,0% em volume). Eles concluíram que a reação ocorria pela adsorção de átomos de oxigênios em sítios ativos “X” seguida por uma reação de superfície e que o processo de adsorção era a etapa controladora da taxa:



De maneira semelhante ao que foi mencionado por Hartman & Coughlin (1972), a taxa de oxidação também apresentou uma variação inversamente proporcional à concentração de ácido sulfúrico. Foi realizado um pré-tratamento do carvão com oxigênio e a concentração de SO<sub>2</sub> na saída foi menor nos testes que empregaram esse material, atestando a importância da adsorção do oxigênio para a taxa de reação. Quanto maior a duração do pré-tratamento, maior o aumento obtido na taxa. Os autores atribuíram a ordem zero da reação com relação ao SO<sub>2</sub> às concentrações relativamente altas utilizadas (0,3 a 9%). Entretanto, em concentrações menores que 0,3%, seria atingida uma condição na qual a concentração de dióxido de enxofre influenciaria a taxa de reação.

Os carvões desenvolvidos como catalisadores são geralmente obtidos a partir da decomposição térmica de matéria orgânica, seguida da ativação com vapor d'água em altas temperaturas ou com ácido fosfórico, a qual aumenta sua porosidade. A decomposição térmica leva à formação de radicais livres de carbono e a quantidade de radicais livres formados depende do conteúdo percentual de carbono da substância.

O carvão age como catalisador na oxidação do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , mas a reação ocorre muito lentamente na ausência de vapor d'água. Num primeiro estágio da adsorção do  $\text{SO}_2$  sob condições parecidas com as dos gases de chaminés, a taxa de reação é controlada pela difusão do  $\text{SO}_2$  na superfície interna do catalisador. A oxidação do  $\text{SO}_2$  e a ulterior conversão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permite que a adsorção do  $\text{SO}_2$  continue, uma vez que o ácido sulfúrico é transportado para os poros mais internos. Nesse estágio, a taxa é controlada pela oxidação do  $\text{SO}_2$ , a qual depende dos sítios ativos e da estrutura de poros do material. Quando o volume de poros acessíveis ao armazenamento de ácido sulfúrico é totalmente ocupado, a disponibilidade de sítios para adsorção do dióxido de enxofre decresce e sua concentração na saída do processo de tratamento aumenta.

A seletividade dos carvões ativados para adsorção e catálise depende da sua química de superfície bem como da distribuição dos tamanhos de poros. Normalmente, a superfície adsorvente é aproximadamente neutra e espécies polares, como o  $\text{SO}_2$ , e iônicas são adsorvidas menos prontamente que moléculas orgânicas. Para muitas aplicações, é vantajosa a preparação da química da superfície do carvão de forma a melhorar sua eficiência. As modificações do tipo e da distribuição de grupos funcionais da superfície envolvem o pós-tratamento do carvão ou a modificação da composição de seu precursor, embora a rota e as condições de síntese também possam ser empregadas para controlar as propriedades do produto final (DERBYSHIRE et al., 2001). Os métodos de pós-tratamento incluem aquecimento em atmosfera controlada e reações químicas em fase líquida ou de vapor, que podem encarecer a produção de carvão ativado.

Em geral, quanto maior a área superficial, maior a capacidade de adsorção, desde que essa área esteja disponível em poros de tamanho apropriado. No estudo de Debarr & Lizzio (1997), a adsorção de  $\text{SO}_2$  em carvão vegetal (hulha) não apresentou relação com a área superficial.

A etapa característica de oxidação do dióxido de enxofre e o papel dos complexos de oxigênio adsorvido C–O, muito estáveis nesse mecanismo, permaneceram incertos por muito tempo e é possível encontrar dados contraditórios na literatura sobre esse assunto. O tratamento do carvão com oxidantes como ácido nítrico e sulfúrico, seguido do tratamento térmico entre 700 e 925°C pode remover os complexos C–O, aumentando o número de sítios livres e melhorando a capacidade de adsorção (id. *ibid.*). A capacidade de adsorção do carvão seria inversamente proporcional à quantidade de oxigênio adsorvido em sua superfície e dependeria dos átomos de carbono designados como sítios livres (LIZZIO & DeBARR, 1997). Uma vez que a conversão de  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ocorre mesmo na ausência de oxigênio gasoso, talvez os grupos funcionais de oxigênio sejam importantes na oxidação (RUBIO & IZQUIERDO, 1998).

Em temperaturas mais altas que as do ambiente, a área superficial e os grupos funcionais não são determinantes para a adsorção, pois o tempo de residência de moléculas sobre a superfície depende inversamente da temperatura. O aumento do tempo de residência melhora a conversão do  $\text{SO}_2$  (id. *ibid.*).

Esforços continuados têm sido feitos para esclarecer essas e outras questões concernentes à adsorção e oxidação do  $\text{SO}_2$  em carvão ativado. Experimentos de adsorção em amostras tratadas termicamente mostraram que a presença de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente impede a retenção

do dióxido de enxofre e sua oxidação (RAYMUNDO-PIÑERO et al., 2000). Não foi encontrada uma relação entre a quantidade de gás adsorvido e o número de sítios livres criados pela evolução de complexos de oxigênio durante o tratamento.

Para as amostras tratadas termicamente, a capacidade de adsorção de  $\text{SO}_2$  foi relacionada com o volume de microporos menores que  $7\text{\AA}$ , independente da natureza da amostra e de sua química de superfície. A retenção de  $\text{SO}_2$  na presença de  $\text{O}_2$  é fortemente influenciada pela oxidação a  $\text{SO}_3$  no interior dos microporos. O grau de oxidação é determinado pelo potencial de adsorção, o qual depende do tamanho dos poros. Amostras com distribuição de tamanho de poros maiores retêm menos  $\text{SO}_2$ , pois sua capacidade de oxidação diminui. Ao contrário do que se imaginava até então, o  $\text{SO}_3$  não era quimissorvido, mas adsorvido fortemente (id. *ibid.*).

A influência de fatores como: o tipo de catalisador, os mecanismos de reação e a lei cinética, os fenômenos hidrodinâmicos e de transferência de calor e massa e as próprias condições de operação dos modos contínuo e periódico de reatores de leito gotejante sobre a taxa de produção de soluções de ácido sulfúrico a partir do  $\text{SO}_2$  foi analisada nos trabalhos da literatura consultada. Contudo, os resultados obtidos devem ser considerados indicativos e não conclusivos.

Ao mesmo tempo, é crescente a preocupação com o impacto ambiental causado pela atividade industrial, sobretudo na forma do tratamento de poluentes antes da sua eliminação.

Nesse contexto, propôs-se a análise de desempenho da operação periódica de um leito gotejante de carvão ativado comercial para redução da emissão do poluente atmosférico  $\text{SO}_2$  e a geração de soluções diluídas de ácido sulfúrico.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Equipamentos e acessórios

A unidade experimental utilizada na remoção do SO<sub>2</sub> de uma mistura gasosa consistiu de um aperfeiçoamento do protótipo do reator de leito gotejante utilizado por Pizzo (1998), esboçado na Figura 3.1.

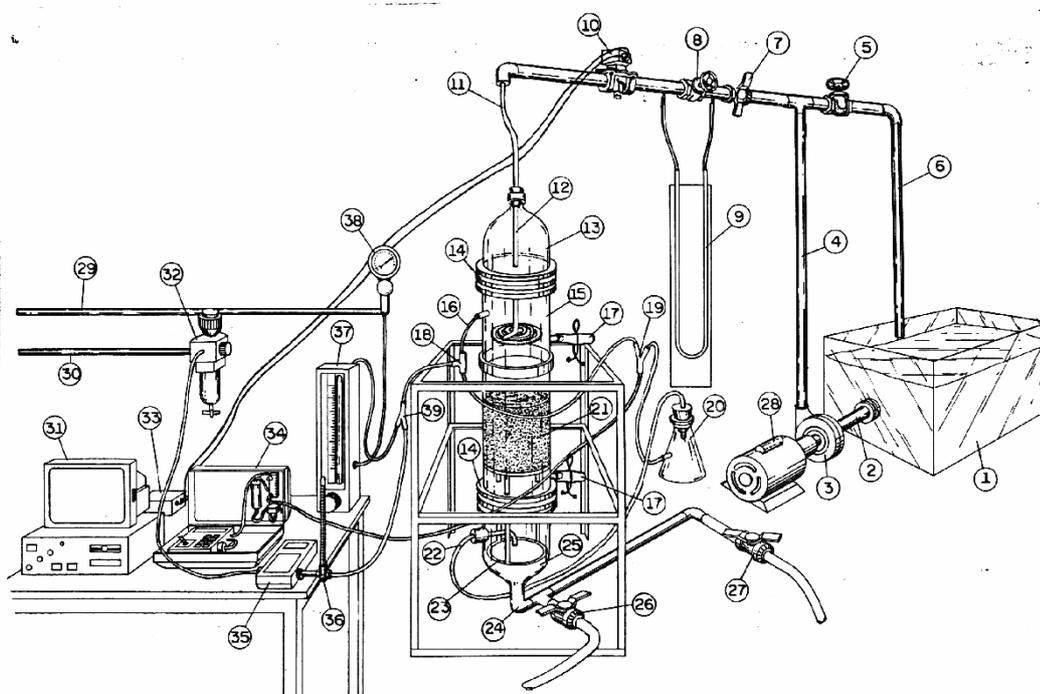


Figura 3.1 – Esboço do protótipo de reator de leito gotejante utilizado no estudo da oxidação catalítica do SO<sub>2</sub> seguida de hidratação (PIZZO, 1998): 1) Reservatório de água; 2) Tubulação da sucção; 3) Turbobomba; 4) Tubulação de recalque; 5) Válvula de globo do reciclo; 6) Tubulação do reciclo; 7) Válvula de esfera; 8) Válvula de globo reguladora de vazão; 9) Manômetro de mercúrio em “U”; 10) Válvula de solenóide; 11) Tubo de inox com mangueira de silicone; 12) Distribuidor de líquido; 13) Peça superior da coluna de recheio; 14) Flanges com *o-ring*; 15) Peça intermediária da coluna de recheio; 16) Entrada da mistura gasosa; 17) Tomadas de pressão; 18) “Tê” de vidro; 19) “Tê-misturador” de vidro; 20) Frasco de Kitasato; 21) Leito de carvão ativado; 22) Saída de gás para análise; 23) Suporte com tela de inox; 24) Saída de líquido; 25) Peça inferior da coluna de recheio; 26) Válvula de esfera de esgotamento; 27) Válvula de esfera do sifão; 28) Motor elétrico; 29) Tubulação de SO<sub>2</sub>; 30) Tubulação de ar comprimido; 31) Microcomputador AT 286; 32) Válvula redutora de pressão de ar; 33) Temporizador; 34) Analisador de gás; 35) Medidor digital de vazão de ar; 36) Termômetro de mercúrio; 37) Rotâmetro; 38) Válvulas redutora de pressão e de agulha com *vernier* para SO<sub>2</sub> e 39) “Tê-misturador” de vidro.

Em função das dificuldades encontradas na montagem e operação do sistema original, bem como da necessidade de se ampliar a faixa das variáveis observadas (velocidade superficial de gás e de líquido), um novo modelo de reator, em aço inox, foi construído. O reator de leito fixo gotejante construído em aço está representado na Figura 3.2.

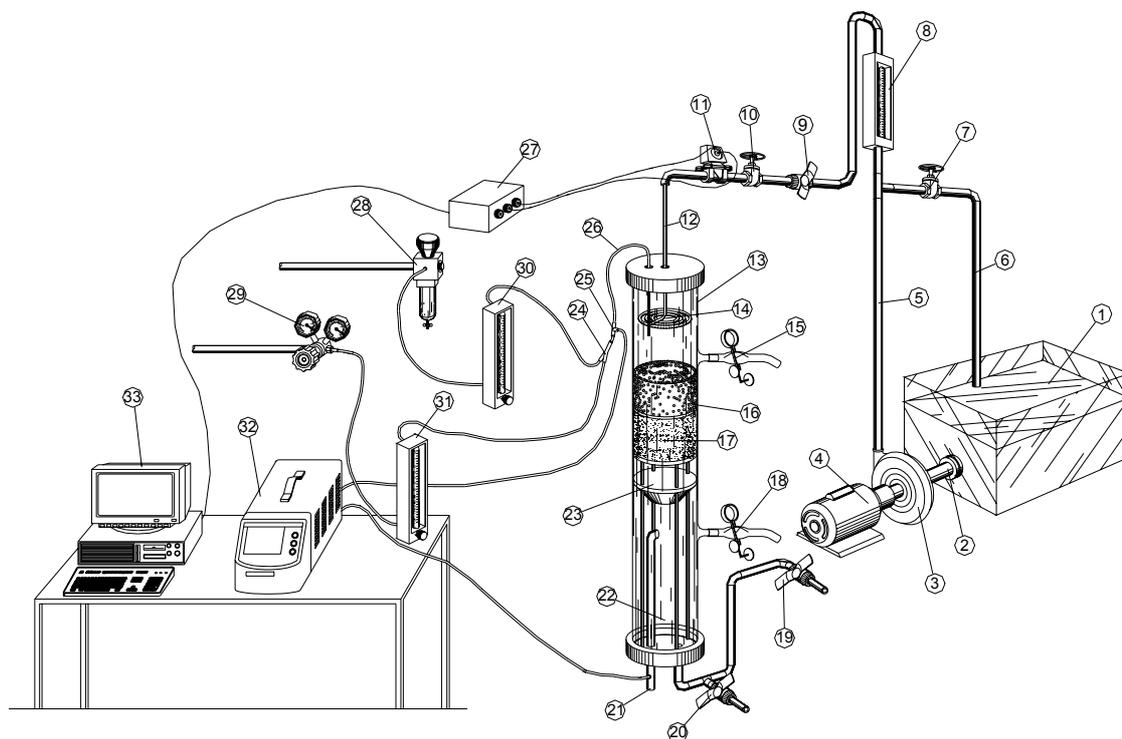


Figura 3.2 – Esboço do reator de leito gotejante de carvão ativado em aço inox utilizado no estudo da oxidação catalítica do  $\text{SO}_2$  seguida de hidratação: 1) Reservatório de água; 2) Tubulação da sucção; 3) Turbobomba; 4) Motor elétrico; 5) Tubulação de recalque; 6) Tubulação do reciclo; 7) Válvula de globo do reciclo; 8) Rotâmetro para água; 9) Válvula de esfera; 10) Válvula de globo reguladora de vazão; 11) Válvula de solenóide; 12) Tubo de inox com mangueira de silicone; 13) Reator de leito gotejante de carvão ativado (de vidro, nos ensaios preliminares e de aço inox, nos demais ensaios); 14) Distribuidor de líquido; 15) Tomada de pressão; 16) Pré-recheio de esferas de vidro; 17) Leito de carvão ativado; 18) Tomada de pressão; 19) Válvula de esfera do sifão; 20) Válvula de esfera de esgotamento do sifão; 21) Saída de gás para análise e descarte; 22) Suporte com tela de aço inox; 23) Redistribuidor de líquido; 24) “Tê-misturador” de aço inox; 25) “Tê” de aço inox; 26) Entrada da mistura gasosa; 27) Temporizador; 28) Válvula redutora de pressão para ar comprimido; 29) Válvula redutora de pressão para  $\text{SO}_2$ ; 30) Rotâmetro para ar; 31) Rotâmetro para  $\text{SO}_2$ ; 32) Analisador portátil de gases Horiba PG-250 e 33) Microcomputador.

O papel do reator de leito gotejante foi desempenhado por um tubo de aço inox com 3,0mm de espessura, 77,92mm de diâmetro interno e altura de 800mm, vedado no topo e no fundo por duas tampas de aço inox com flanges (item 13 na Figura 3.2).

Ao se comparar as Figuras 3.1 e 3.2 verifica-se que as modificações mais importantes na unidade experimental foram realizadas no próprio reator. Visando diminuir os riscos de vazamento da mistura gasosa de entrada e do gás tratado, foram eliminadas as flanges entre as três peças originais – inferior, intermediária e superior – que compunham o protótipo do reator. O novo reator consistiu de uma peça única de aço inoxidável, tendo sido as antigas peças inferior e superior substituídas pelas tampas de aço com flanges. Com isso, obteve-se maior praticidade na montagem e desmontagem do sistema e de suas partes. A localização da alimentação da mistura gasosa e de água na tampa superior e da descarga das misturas gasosa e líquida na tampa inferior permitiu a eliminação das respectivas tomadas das peças de vidro originais.

Um modelo intermediário, construído em uma peça de vidro vedada por tampas roscáveis de PVC, foi empregado nos experimentos preliminares, discutidos mais adiante.

### *Pré-recheio*

Uma seção de 70mm da parte superior do reator, abaixo do distribuidor de líquido, foi preenchida com esferas de vidro de 2,83 a 3,36mm de diâmetro (item 16 na Figura 3.2). O pré-recheio promoveu a mistura das fases para que elas entrassem no leito em condições de equilíbrio e funcionou como um “quebra-

jato”, evitando a deformação do leito. O auxílio na distribuição do líquido, segundo Haure et al. (1989) não foi verificado (PIZZO et al., 1998).

### *Catalisador*

Empregou-se um leito catalítico de 800mm de altura, contendo 203,44g de carvão ativado com partículas com  $2,00 < d_p < 2,36\text{mm}$  (item 17 na Figura de 3.2). A razão entre o diâmetro do reator e o diâmetro médio das partículas era de 36, o que é suficiente para se desprezar o efeito do escoamento de líquido pela parede (HERZKOWITZ & SMITH, 1978; SIE & KRISHNA, 1998).

O carvão ativado utilizado nesse estudo foi fornecido pela Cross Filter do Brasil S.A., manufaturado a partir de casca de coco, ativado com corrente de vapor. Inicialmente, procedeu-se ao peneiramento de todo o material de modo a se separar as partículas que constituíram o meio reacional das partículas mais finas, das mais grossas e das impurezas.

O material foi fervido em água destilada por 1h para se eliminar partículas muito finas e preencher os poros com água, antes de ser usado (BERRUTI et al., 1984). Durante o empacotamento do leito, camadas de carvão foram depositadas em seqüência, sendo vibradas e compactadas utilizando-se um martelo de borracha na parede externa do reator, para proporcionar melhor repetitividade dos dados (MORAES JR., 1991). O catalisador era suportado por uma tela de aço inox, apoiada na tampa inferior do reator (item 22 na Figura 3.2).

A caracterização física do material consistiu na determinação das densidades real e aparente. A densidade aparente foi determinada através do método da proveta, em que a densidade aparente é a razão entre o volume

ocupado pelo carvão na proveta e a massa do carvão. Também foram feitas as estimativas da área superficial específica, do raio e do volume de poros, no Laboratório de Materiais Carbonosos do Centro de Tecnologia da Unimep em Santa Bárbara D'Oeste usando a técnica de BET.

A caracterização química elementar consistiu na determinação das porcentagens presentes de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio na amostra e foi realizada no Laboratório de Análises Elementares do Departamento de Química da UFSCar, através de microanálises por cromatografia gasosa.

As porcentagens de umidade, voláteis, cinzas e de carbono fixo presentes foram determinadas através da análise imediata segundo indicações descritas em publicação da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC sobre o controle de qualidade do carvão vegetal. Esta análise imediata iniciou-se com a determinação da umidade, secando-se uma amostra do carvão em estufa a 105°C. A quantidade de voláteis no carvão foi determinada através da perda através da perda de massa da amostra usada na determinação da umidade, após aquecimento a 950°C. O teor de cinzas foi determinado após a queima da amostra em uma temperatura de 750°C. A razão entre o peso dos resíduos após a queima a 750°C e da amostra após o aquecimento 950°C representava o teor de cinzas na amostra. O carbono fixo foi determinado pela diferença entre o peso da amostra seca e os teores de voláteis e de cinzas.

A caracterização do leito de carvão ativado empregado nesse estudo é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Caracterização do leito de carvão ativado empregado na depuração do SO<sub>2</sub> em reator de leito gotejante.

|   |   |   |
|---|---|---|
| Características do leito  | Altura (mm)                               | 80,00   |
|   | Diâmetro (mm)                             | 77,92   |
|   | Área da seção (mm <sup>2</sup> )          | 4768,56                                       |
|   | Volume (mm <sup>3</sup> )                 | 381485,18                                     |
|   | Massa (g)                                 | 203,44  |
| Porosidade (calculada)  |   | 0,31  |
| Análises de densidade, área superficial específica, raio do poro e volume do poro | Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )       | 0,778   |
|   | Densidade aparente [g/cm <sup>3</sup> ]   | 0,572   |
|   | Área superficial esp. (m <sup>2</sup> /g) | 746,33 ± 67,70                                |
|   | Raio do poro (Å)                          | 9,99 ± 0,01                                   |
|   | Volume do poro (cm <sup>3</sup> /g)       | 372,9x10 <sup>-3</sup> ±33,8x10 <sup>-3</sup> |
| Análise imediata  | Umidade (%)                               | 17,06   |
|   | Voláteis (%)                              | 28,25   |
|   | Cinzas (%)                                | 10,11   |
|   | Carbono Fixo (%)                          | 61,64   |
| Análise elementar   | Carbono (%)                               | 69,46   |
|   | Nitrogênio (%)                            | 0,59  |
|   | Hidrogênio (%)                            | 0,30  |
|   | Enxofre (%)                               | 0,00  |
|   | Oxigênio (%)                              | 29,65   |

O carvão ativado analisado continha poros de, aproximadamente, 10Å. Dado que a capacidade de adsorção de SO<sub>2</sub> é relacionada com o volume de microporos menores que 7Å, segundo Raymundo-Piñero et al. (2000), amostras com distribuição de tamanho de poros maiores apresentam menor grau de oxidação do gás a trióxido de enxofre. A área superficial específica obtida é considerada mediana, e carvões ativados com áreas maiores são comuns (até 1.000m<sup>2</sup>/g ou mais).

#### *Fase líquida*

A fase líquida era a água, armazenada em um reservatório de 96L (item 1 na Figura 3.2). Ela era bombeada através do ciclo (item 6 na Figura 3.2) e para a

linha de descarga (item 5 na Figura 3.2) até o distribuidor de líquido (item 12 na Figura 3.2) por meio de uma bomba centrífuga de 1hp (item 3 na Figura 3.2).

As vazões de água utilizadas variaram entre 0,6 e 6L/min, dependendo da fração de descarga analisada, para se manter a velocidade superficial de líquido em 2mm/s. As medidas de vazão foram realizadas em um rotâmetro calibrado (item 8 na Figura 3.2).

As análises da solução líquida produzida ao final do último ciclo de cada experimento consistiram em duas séries de titulações para se detectar o ácido sulfuroso e o ácido sulfúrico. Maiores informações sobre as análises serão fornecidas a seguir. O líquido era coletado em um sifão acoplado à tampa inferior do reator, montado em PVC (item 19 na Figura 3.2).

#### *Fase gasosa*

A fase gasosa consistia de mistura de ar e SO<sub>2</sub>. O ar provinha da linha de ar comprimido e sua vazão era regulada em uma válvula redutora de pressão com filtro (item 28 na Figura 3.2) e medida em um rotâmetro com capacidade de 3 a 19L/min (divisões de 1L/min, item 30 na Figura 3.2). O SO<sub>2</sub> anidro era proveniente de um cilindro contendo o gás com grau técnico de pureza. Sua vazão era regulada ajustando-se uma válvula redutora de pressão (item 29 na Figura 3.2) e uma válvula de agulha, com o auxílio de um rotâmetro com escala de 2,5 a 25mL/min (menor divisão de 1mL/min, item 31 na Figura 3.2).

Empregaram-se composições de mistura gasosa de entrada de 500 a 1.500ppm. As velocidades superficiais de gás analisadas nos experimentos foram de 20, 40 e 60mm/s.

Grande parte do gás de saída do reator era descartada na capela do laboratório através de uma tubulação de PVC (item 21 na Figura 3.2), enquanto uma pequena parcela (0,4L/min) era succionada pelo analisador de gases HORIBA PG-250 (item 32 na Figura 3.2) para se determinar a concentração de SO<sub>2</sub>. A análise do gás era feita através do método da absorção de radiação infravermelha, com capacidade de medição de até 3.000ppm, precisão de  $\pm 1\%$  do fundo de escala e menor divisão de 1ppm.

Um manômetro com tubo em “U” contendo água foi utilizado para se medir as perdas de carga da fase gasosa e do escoamento concorrente das fases gasosa e líquida na lavagem.

#### *Descarga periódica de água*

A operação periódica do leito gotejante era caracterizada pelo escoamento intermitente de água, determinado pelo par de parâmetros período–fração de descarga, em intervalos de tempo regulares e com duração fixa.

Uma válvula de solenóide normalmente fechada (item 11 na Figura 3.2), localizada na linha de descarga de água até o reator, foi responsável pela indução dos ciclos de operação. Sua abertura e fechamento eram regulados por um temporizador (item 27 na Figura 3.2), programado por um microcomputador (item 33 na Figura 3.2) conforme os parâmetros de operação periódica preestabelecidos. No caso dos experimentos de operação contínua, a válvula de solenóide permanecia aberta ao longo de toda a operação do sistema.

### *Medidas de temperatura*

Os perfis de temperatura foram determinados pela inserção de dois termopares, localizados no topo e na base do leito de carvão ativado. Os dados eram lidos a intervalos de tempo regulares, em dois indicadores digitais de temperatura.

### **3.2 Procedimentos experimentais**

Os experimentos realizados duraram de 7 a 10 horas, dependendo da duração dos ciclos e da variação da concentração de SO<sub>2</sub> entre eles, incluindo a lavagem inicial do leito, o tempo necessário para aquecimento e calibração do analisador de gases, o estabelecimento da concentração de entrada do SO<sub>2</sub> e, por fim, as titulações da solução produzida.

A seguir são listados os procedimentos rotineiros para o início e para o encerramento dos experimentos com o reator de leito gotejante.

#### *Início*

1. Preencheu-se o selo de segurança na sucção do analisador de gases HORIBA PG-250 com água destilada;
2. Ligou-se o analisador de gases e se aguardou aquecimento para iniciar as calibrações e, posteriormente, as medições;
3. Ligou-se o computador, abriu-se o programa de aquisição de dados de concentração e se selecionaram os parâmetros de aquisição;
4. Verificou-se se as válvulas das linhas de gás (e cilindros) e as da linha de líquido (exceção do reciclo) estavam fechadas;
5. Abriram-se válvulas gerais dos cilindros de gás padrão, do N<sub>2</sub> e do SO<sub>2</sub> puros;

6. Encheu-se o reservatório de água na linha de sucção da bomba;
7. Verificou-se se a passagem para a vazão de gás estava livre através do leito (desvio da corrente gasosa para analisador fechado);
8. Abriu-se o ar da linha de ar comprimido e se regulou a vazão desejada no rotâmetro para ar para passar através do leito;
9. Ligaram-se as tomadas do filtro de linha, do estabilizador, do temporizador e do computador, e da bomba;
10. Ligaram-se o filtro de linha, o temporizador e o computador;
11. Acionou-se o programa de atuação periódica da válvula de solenóide, selecionando os parâmetros de abertura e fechamento;
12. Ligou-se a bomba;
13. Abriram-se lentamente as válvulas de gaveta, de esfera e de globo da descarga de líquido até atingir a vazão desejada;
14. Verificou-se e se ajustou, se necessário, a posição do braço móvel do sifão na saída de líquido do reator de leito gotejante;
15. Anotaram-se em alguns ciclos sucessivos as perdas de carga, do gás e do escoamento de gás com o líquido, observadas no manômetro com água conectado ao leito;
16. Desligou-se a bomba, fecharam-se as válvulas de gaveta e de esfera da descarga de líquido e se interrompeu o programa de atuação da periódica da válvula de solenóide;
17. Desviou-se o ar do leito para a linha do analisador (abriu-se a passagem da corrente gasosa para o analisador e fechar a passagem para o leito);
18. Ligou-se a capela para a exaustão da corrente do gás da saída do reator;
19. Calibrou-se o analisador de gases em zero com o nitrogênio e, posteriormente, no valor da concentração do gás padrão;
20. Observou-se se havia passagem livre para exaustão da maior parte do gás e se conectou a linha do reator ao analisador;
21. Abriram-se lentamente a válvula do SO<sub>2</sub> puro até atingir a pressão desejada e, então, a válvula de agulha até atingir a vazão desejada no rotâmetro para SO<sub>2</sub>;

22. Conectou-se o cabo de comunicação entre o computador e o analisador para transmissão de dados e se monitorou o valor da concentração da mistura gasosa no computador;
23. Observaram-se e se fixaram as marcações das medidas de vazão de ar e SO<sub>2</sub> que correspondiam à concentração desejada;
24. Desviou-se a corrente gasosa para o leito, abrindo a passagem do gás para o leito e abrindo a linha para análise do gás (da tomada de gás na saída do reator até o analisador);
25. Fechou-se a linha de desvio do gás de entrada para o analisador;
26. Regularam-se as vazões de ar e de SO<sub>2</sub> previamente fixadas, se necessário;
27. Acionou-se o programa de aquisição de dados de concentração;
28. Selecionaram-se os parâmetros de abertura e fechamento e se acionou o programa de atuação da válvula de solenóide;
29. Verificou-se e se ajustou, se necessário, a posição do braço móvel do sifão na saída de líquido do reator de leito gotejante;
30. Manteve-se atenção constante sobre as vazões dos gases, da água e sobre a operação dos ciclos;
31. Realizaram-se as medidas periódicas das temperaturas do ar, da água e nos termopares instalados no leito;
32. Desligou-se a bomba após a última lavagem, fecharam-se as válvulas de gaveta e de esfera da descarga de água e se interrompeu a atuação periódica sobre a válvula de solenóide;
33. Coletou-se a amostra de líquido para as análises químicas (titulações);
34. Desviou-se a mistura gasosa do reator para o analisador e se verificou a manutenção do valor de concentração desejado.

#### *Encerramento*

35. Fecharam-se as válvulas da linha de SO<sub>2</sub> puro;
36. Armazenou-se em geladeira a amostra da solução líquida de saída coletada para as análises posteriores;
37. Purgou-se o líquido do analisador de gases antes de seu desligamento;

38. Gravaram-se os dados de concentração e de temperatura coletados durante o experimento;
39. Abriu-se a linha de ar através da coluna (desviou-se a corrente de ar do analisador);
40. Ligou-se a bomba;
41. Acionou-se o programa de atuação periódica sobre a válvula de solenóide;
42. Abriam-se lentamente as válvulas de gaveta e de esfera da descarga para lavar o leito de carvão ativado;
43. Desligou-se a bomba;
44. Interrompeu-se o programa de atuação periódica sobre a válvula de solenóide;
45. Esvaziou-se o reservatório de água;
46. Fecharam-se as válvulas de gaveta, de esfera e de globo da linha de descarga de água;
47. Desligaram-se os equipamentos e o analisador de gases e se esvaziou o selo de água destilada na sucção do analisador;
48. Desligou-se a capela;
49. Procedeu-se às análises químicas da solução armazenada através de titulações para determinar as concentrações de ácido sulfuroso e sulfúrico produzidos no último ciclo de operação;
50. Anotaram-se os resultados das análises químicas junto com os dados de concentração e de temperatura coletados durante o experimento;
51. Lavou-se a vidraria utilizada nas titulações com água corrente e detergente, água corrente e água destilada.

A atenção aos procedimentos rotineiros de início e encerramento dos experimentos listados anteriormente foi fundamental para a segurança durante a operação do sistema experimental e para a confiabilidade dos resultados obtidos.

### 3.3 Métodos de análise

A exemplo de Lee et al. (1996a, 1996b), a eficiência de remoção do SO<sub>2</sub> da corrente do gás de entrada foi quantificada calculando-se o valor médio. Ao se verificar a reprodutibilidade aproximada entre os valores de concentração de SO<sub>2</sub> em ciclos sucessivos (o que ocorria após 10 ou mais ciclos), calculava-se a eficiência média de remoção ( $Ef_{méd}$ ), através de:

$$Ef_{méd} = \left( 1 - \frac{C_{SO_2, s, méd}}{C_{SO_2, e, méd}} \right) \times 100\% \quad (3.1)$$

Na Equação 3.1,  $Ef_{méd}$  é a eficiência percentual média de remoção do poluente e  $C_{SO_2, e, méd}$  e  $C_{SO_2, s, méd}$  são as concentrações médias de entrada e saída de SO<sub>2</sub>, respectivamente, em ppm. Princípio semelhante a esse foi adotado por Haure et al. (1989) na quantificação das taxas médias de produção de ácido sulfúrico, ao tomar as taxas de oxidação de SO<sub>2</sub> sobre suas variações de concentração.

As concentrações médias de saída foram calculadas com os valores dos últimos ciclos reprodutíveis em cada ensaio, através de:

$$C_{SO_2, s, méd} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{SO_2, s_i}}{n} \quad (3.2)$$

Na Equação 3.2,  $C_{SO_2, s_i}$  é a concentração de saída no tempo  $t_i$  ( $t_1 \leq t_i \leq t_n$ ). Essa aproximação foi possível pois as medidas de concentração ocorreram em intervalos regulares, de 10s.

A concentração média de entrada, calculada como a média dos valores de concentração de entrada no início e no final dos experimentos, era dada por:

$$C_{SO_2, e, méd} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{SO_2, e_i}}{n} \quad (3.3)$$

Na Equação 3.3,  $C_{SO_2, e, méd}$  é a concentração média de entrada e  $C_{SO_2, e_i}$  é a concentração de entrada no tempo  $t_i$  ( $t_1 \leq t_i \leq t_n$ ). Era desejável que entre essas concentrações de entrada não houvesse variação significativa; assim, as vazões de ar e de  $SO_2$  eram verificadas periodicamente e ajustadas quando necessário.

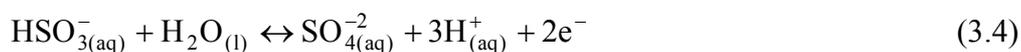
Ao final do último ciclo de operação, coletava-se a solução líquida produzida para a realização das titulações.

Dado que as amostras coletadas consistiram em misturas de ácidos, a simples determinação de pH seria inadequada para se avaliar a concentração da solução produzida. O método analítico utilizado foi descrito por Hartman & Coughlin (1972). Ele consistia em duas séries de titulações para se determinar a concentração dos ácidos sulfuroso e sulfúrico resultantes da lavagem do catalisador. A concentração de ácido sulfúrico era obtida a partir da subtração da concentração de ácido sulfuroso da concentração total de ácidos. Em cada série, as titulações foram realizadas três vezes para se verificar a reprodução dos

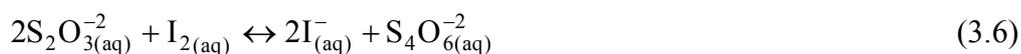
resultados. Nos cálculos das concentrações consideraram-se as médias dos volumes medidos em cada série.

*Determinação da concentração de ácido sulfuroso*

Em um erlenmeyer eram adicionados 10mL de solução coletada a 25mL de solução de iodo 0,01N. As reações que ocorriam eram as seguintes:



O iodo não consumido (em excesso) era titulado com uma solução 0,01N de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), empregando solução de amido como indicador:



A concentração de ácido sulfuroso resultante dessa série era calculada por:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{2 \times C_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2} - C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2 \times V_{\text{H}_2\text{SO}_3}} \quad (3.7)$$

Na Equação 3.7, C é a concentração em mol/L da substância e V é o volume da solução da substância em mL.

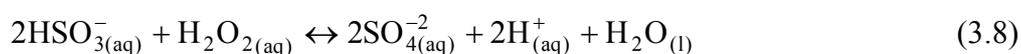
A solução de iodo era padronizada pela solução de tiosulfato de sódio. Nesse caso, uma alíquota de 25mL de solução de iodo era diluída até 50mL em um erlenmeyer para facilitar a visualização da viragem (de castanho escuro a incolor) e, então, titulada com tiosulfato de sódio e o indicador de amido.

A solução de tiosulfato de sódio, um padrão secundário, necessitava ser padronizada com solução de iodato de potássio (KIO<sub>3</sub>), um padrão primário. Para isso, a 25mL de solução de iodato de potássio adicionava-se 1g de iodeto de potássio (KI) e 20mL de solução 1:8 de ácido sulfúrico e se titulava com tiosulfato de sódio e indicador de amido.

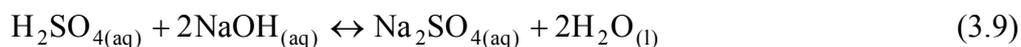
A verificação da concentração das soluções de iodo e de tiosulfato de sódio era feita periodicamente.

#### *Determinação da concentração total de ácidos*

Adicionavam-se 25mL de solução de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 0,1N a 25mL da amostra, promovendo-se a seguinte reação:



Procedia-se, então, à titulação dos íons H<sup>+</sup> com uma solução 0,01N de hidróxido de sódio (NaOH) usando fenolftaleína como indicador (na viragem, a solução passava de incolor a rosa claro):



A concentração do ácido sulfúrico total era dada por:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{2 \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (3.10)$$

Na Equação 3.10, C é a concentração em mol/L da substância e V é o volume da solução da substância em mL.

Uma titulação da solução de peróxido de hidrogênio com hidróxido de sódio era necessária, uma vez que ela é levemente ácida. Assim, 10mL de solução de peróxido de hidrogênio eram titulados com solução de hidróxido de sódio, empregando fenolftaleína como indicador. Esse resultado era subtraído da titulação anterior para fornecer a concentração total de ácido sulfúrico: aquele produzido na lavagem do catalisador em adição ao derivado da oxidação dos íons bissulfito pelo peróxido de hidrogênio.

A solução de hidróxido de sódio era padronizada com solução de ftalato ácido de potássio. Nesse caso, 25mL de solução de hidróxido de sódio eram titulados com solução de ftalato usando fenolftaleína como indicador.

Finalmente, a concentração de ácido sulfúrico produzido na lavagem do leite era obtida subtraindo-se a concentração de ácido sulfuroso da concentração de ácido total.

A taxa de reação da produção de ácido sulfúrico na operação contínua foi definida por Mata & Smith (1981) como:

$$r_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times Q_L}{m_{\text{cat}}} \quad (3.11)$$

Na Equação 3.11,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  é a concentração de ácido sulfúrico na solução produzida ao final dos experimentos e determinada a partir das análises químicas supracitadas (em mol/L),  $Q_L$  é a vazão volumétrica de água (em L/s) e  $m_{\text{cat}}$  é a massa de catalisador (em g).

Normalmente, o termo taxa de reação implica em um valor referente a uma determinada composição de reagentes. Contudo, no caso desse estudo, a taxa foi tomada como o valor médio da taxa de oxidação do dióxido de enxofre, cuja concentração variou consideravelmente. Logo, as taxas de reação relatadas a seguir são “taxas médias”, analogamente ao que foi apresentado por Mata & Smith (1981) e Haure et al. (1989).

No caso dos experimentos de operação periódica, a vazão volumétrica de água na Equação 3.11 deve ser ponderada pela fração de descarga do ciclo estudado. Assim, por exemplo, num ciclo de 10 minutos com fração de descarga de 0,1 (1 minuto de lavagem), uma vazão de água de 6L/min corresponde, na realidade, à vazão de 0,6L/min na operação contínua.

Nem todo  $\text{SO}_2$  removido da corrente gasosa era oxidado e efetivamente convertido em ácido sulfúrico. Parte desse gás era absorvido pela água, produzindo-se ácido sulfuroso em equilíbrio com o dióxido de enxofre. A conversão do dióxido de enxofre em ácido sulfúrico foi estimada através da Equação 3.12 (HAURE, 1989):

$$\chi_{\text{SO}_2} = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times Q_L}{Q_G \times C_{\text{SO}_2, \text{e, méd}}} \times 100\% \quad (3.12)$$

Na Equação 3.12,  $\chi_{\text{SO}_2}$  é a conversão percentual de dióxido de enxofre em ácido sulfúrico,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  é a concentração de ácido sulfúrico produzido (em mol/L),  $Q_L$  é a vazão volumétrica de água (em L/s),  $Q_G$  é a vazão volumétrica da mistura gasosa (em L/s) e  $C_{\text{SO}_2, e, \text{méd}}$  é a concentração média de entrada de  $\text{SO}_2$  (em ppm). Na realidade, a vazão volumétrica da mistura de gases pôde ser substituída pela vazão volumétrica de ar, uma vez que a vazão do dióxido de enxofre era desprezível para efeito de cálculo. Cabe lembrar que a Equação 3.12 fornece um valor aproximado da conversão de  $\text{SO}_2$ , baseando-se na média da concentração de entrada desse gás.

### 3.4 Condições experimentais

Os valores escolhidos para análise da velocidade superficial de gás ( $v_G$ ) foram de 20, 40 e 60mm/s, próximos daqueles apresentados na revisão bibliográfica. À velocidade inferior corresponde uma velocidade espacial de  $943\text{h}^{-1}$ , próxima do mínimo valor representativo da operação de reatores de leito gotejante em escala industrial, de  $1.000\text{h}^{-1}$  (METZINGER et al., 1994). A velocidade espacial de aproximadamente  $2.600\text{h}^{-1}$  corresponde à velocidade superficial de 60mm/s.

A longa duração dos experimentos, necessária para se obter o comportamento reprodutível da operação periódica, determinou a escolha dos períodos ( $\tau$ ) de 10 e 20 minutos, analisados em outros trabalhos.

Frações de descarga ( $\sigma$ ) inferiores a 0,5 também foram objeto de estudo nos trabalhos citados anteriormente. Assim, optou-se pelas frações de 0,1, 0,2 e

0,3, pela facilidade de se promover a abertura e o fechamento da válvula de solenóide em intervalos de tempo de minutos inteiros, pelo temporizador, nos períodos escolhidos.

Quando  $\sigma < 1$  (condição intrínseca da operação periódica) corresponde à velocidade superficial de líquido ( $v_L$ ) uma vazão volumétrica maior na operação periódica do que na operação contínua. Devido às limitações na medição da vazão de líquido e da necessidade de operação do reator em condições seguras, a velocidade superficial de líquido escolhida para todos os experimentos foi de 2mm/s. Valores dessa ordem de grandeza foram relatados na literatura.

O SO<sub>2</sub> de misturas gasosas provenientes de chaminés apresenta-se tipicamente em concentrações entre 500 e 2.000ppm (DERBYSHIRE et al., 2001). Então, foram estabelecidas as concentrações iniciais de 500, 1.000 e 1.500ppm de SO<sub>2</sub> na corrente de gás na entrada do reator.

Os experimentos com operação contínua, empregando-se os valores de  $v_G$ ,  $v_L$  e de concentração inicial do SO<sub>2</sub> supracitadas, permitiram a comparação de desempenho do processo nos dois modos de operação do reator de leito gotejante.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Operação do sistema experimental e resultados preliminares

Na primeira etapa do trabalho experimental foram realizados ensaios com o reator montado em uma peça única de vidro (anterior ao reator de aço inox). Os objetivos desses ensaios preliminares foram estabelecer os procedimentos experimentais e identificar possíveis problemas operacionais do sistema, em função das condições empregadas.

Foram analisados ciclos de 10, 20 e 30 minutos com fração de descarga de 0,1, velocidades superficiais de gás de 80, 160 e 240mm/s, concentração inicial de SO<sub>2</sub> de 1.000ppm e velocidades superficiais de líquido de 1, 2 e 3mm/s. A análise das soluções líquidas de saída para essa série restringiu-se a medidas do pH de alíquotas coletadas ao final do último ciclo de cada experimento, uma vez que ainda não se havia estabelecido a metodologia de análise para a determinação da concentração de ácidos.

Alguns resultados típicos das medidas da concentração de saída do SO<sub>2</sub> ao longo do tempo para os ensaios preliminares são vistos nas Figuras 4.1 e 4.2. Nelas, apesar de pequenas variações de ciclo para ciclo, fica evidente o caráter periódico da descarga do leito de carvão ativado.

Vale lembrar que as medições de concentração do gás na saída não foram registradas continuamente, ao contrário do que as Figuras 4.1 e 4.2 sugerem. Essa forma de representação foi adotada de maneira a facilitar a visualização dos resultados.

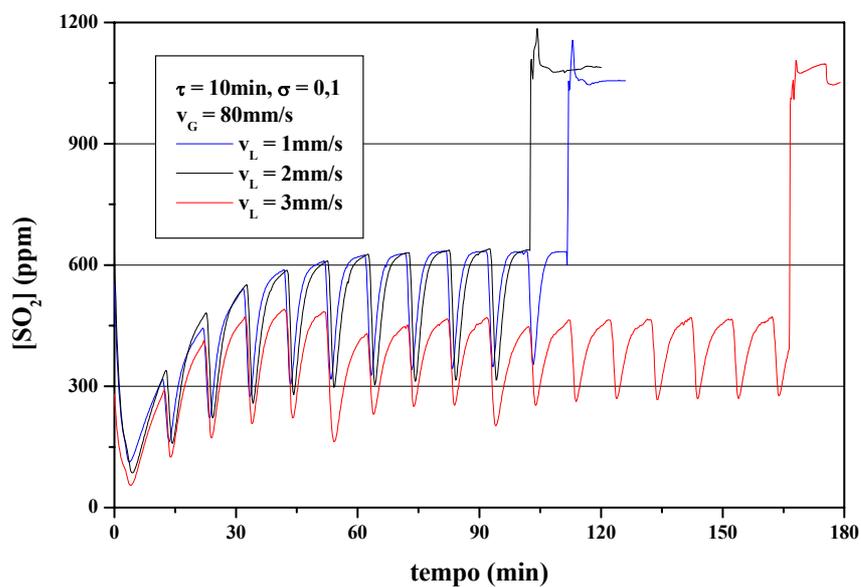


Figura 4.1 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 10 \text{ min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 80 \text{ mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3 \text{ mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000 \text{ ppm}$ .

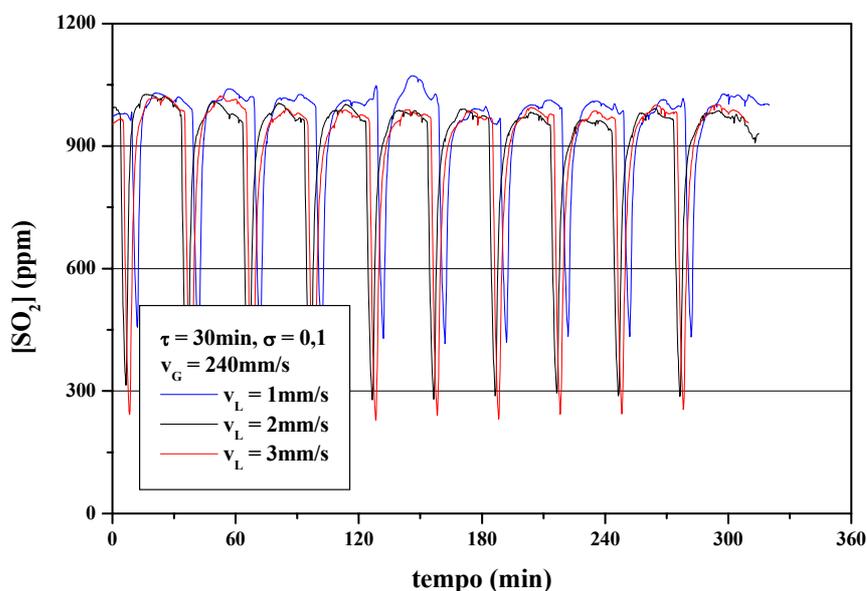


Figura 4.2 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 30 \text{ min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 240 \text{ mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3 \text{ mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000 \text{ ppm}$ .

Percebeu-se que os ciclos obtidos com as velocidades superficiais de gás de 80 e 160mm/s foram mais repetíveis que aqueles para  $v_G = 240\text{mm/s}$ , através da comparação dos gráficos nas Figuras 4.1 e 4.2 e de I.1 a I.7 no Anexo I.

No interior da coluna, variações de perda de carga eram ocasionadas pela introdução da fase adicional durante as etapas de lavagem do leito. Pequenas mudanças nas vazões de ar e de dióxido de enxofre eram observadas, sendo necessário o reajuste ao fim de cada lavagem, quando as perdas de carga voltavam aos níveis iniciais. As vazões de  $\text{SO}_2$ , por serem mil vezes menores que as vazões de ar, eram mais susceptíveis a variações. Além das diferenças ocasionadas pela variação da perda de carga, observava-se a lenta diminuição da vazão desse gás ao longo dos experimentos provavelmente devido à dinâmica de atuação da válvula redutora de pressão, visto que não foram detectados vazamentos na linha proveniente do cilindro ou no próprio reator. Por esses motivos, maior atenção foi dada à vazão do dióxido de enxofre, sendo a válvula de agulha acionada quando alterações eram observadas.

Nos experimentos conduzidos com a maior velocidade superficial de gás (240mm/s), os efeitos anteriormente descritos tornaram-se mais drásticos. As vazões de ar e de  $\text{SO}_2$  comportavam-se de maneira sensivelmente diferente ao escoar pelo desvio e através da coluna. Quando do desvio da corrente da mistura gasosa para o reator, a vazão de ar era alta o suficiente para impedir o escoamento do dióxido de enxofre. Assim, era necessário ajustar a pressão do  $\text{SO}_2$  para quase o dobro do valor inicial. Optou-se, nesses casos, pela alteração da metodologia experimental empregada até então, e os experimentos passaram a ser iniciados com o leito saturado com dióxido de enxofre, o que ocorria após

aproximadamente duas horas, quando a concentração de saída atingia o valor preestabelecido da concentração de entrada. O comportamento diferenciado da concentração de SO<sub>2</sub> na saída do leito, medida nos experimentos com  $v_G = 240\text{mm/s}$  pode ser notado na Figura 4.2. Com o sistema experimental nessas condições, observou-se que a velocidade superficial de gás de 240,0mm/s era, grosso modo, o limite máximo de operação do reator de leito gotejante com relação a essa variável.

O conjunto de fatores supracitados acarretou pequenas variações na concentração de entrada da mistura gasosa e os cálculos de eficiência de remoção basearam-se em uma concentração média de entrada,  $C_{\text{SO}_2, e, \text{méd}}$ , definida pela Equação 3.3. A verificação da manutenção da concentração de entrada original em níveis aceitáveis podia ser realizada ao final dos experimentos, desviando-se a corrente de gás da coluna para o analisador de gases, observadas as vazões de ar e de SO<sub>2</sub> que passavam através do leito. Essa mudança do “caminho” percorrido pela corrente de gás pode ser vista na Figura 4.1 como um aumento brusco e uma queda na concentração medida, até a estabilização no valor final. Para aqueles experimentos em que se aproximava a condição de saturação do leito (com  $v_G = 240\text{mm/s}$ ), a verificação era feita com a própria medida da concentração de saída da coluna. Ao contrário dos casos anteriores, a concentração medida não sofria alterações bruscas ao final dos experimentos (ver Figura 4.2).

As altas velocidades superficiais de gás foram responsáveis pelo arraste de líquido através da saída de gás. Nos casos extremos (altas velocidades superficiais de gás e de líquido), a quantidade de líquido arrastada era suficientemente grande para obstruir o escape do gás e pressurizar a coluna, o que causava a expulsão

abrupta do líquido retido no sifão, montado para manter um nível constante de líquido no reator e vedar o escape de gás. Esse fato pode ser observado na curva correspondente ao ciclo de 10 minutos,  $v_G = 80\text{mm/s}$  e  $v_L = 3\text{mm/s}$  na Figura 4.1. Como consequência, o sistema tornava-se aberto para o ambiente e a concentração de  $\text{SO}_2$  medida caía significativamente. Assim, a posição do braço móvel do sifão precisou ser reajustada de maneira a permitir a saída de gás e líquido de modo controlado, o que implicou o aumento do tempo de duração do experimento.

Uma vez que a alimentação da mistura gasosa reacional na coluna era realizada através de um único tubo (aço inox de aproximadamente 3,0mm de diâmetro interno), nas maiores velocidades superficiais de gás o jato produzido causava deformações no pré-recheio de esferas de vidro, originalmente concebido para promover o contato entre os reagentes e redistribuir o líquido. A colocação da seção de pré-recheio, de qualquer forma, evitou que o próprio leito de catalisador sofresse deformações.

Como consequência do comportamento cíclico da concentração de saída e das variações da concentração de entrada do  $\text{SO}_2$ , deve-se referir à eficiência de remoção desse gás como eficiência média, calculada empregando-se a Equação 3.1. Conceito semelhante foi utilizado por Haure et al. (1989) na quantificação das taxas de produção de ácido sulfúrico, ao tomar as taxas de oxidação de  $\text{SO}_2$  sobre as variações de concentração desse gás; essas taxas eram, então, taxas médias para composições médias de  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  na fase gasosa. Para o cálculo das concentrações médias de saída, por meio da Equação 3.2, tomaram-se os valores das concentrações de saída nos ciclos repetíveis observados a partir da segunda metade do tempo de duração dos experimentos, admitindo-se que se tenha

atingido um estado pseudo-estacionário. Percebeu-se que esse estado foi atingido mais rapidamente para os experimentos realizados com as maiores velocidades superficiais de líquido. A descrição detalhada da dinâmica de remoção de  $\text{SO}_2$  em função das variações cíclicas da concentração e da temperatura será apresentada adiante.

Em termos da remoção do  $\text{SO}_2$ , era esperado que a eficiência do processo diminuísse à medida que a velocidade superficial de gás aumentasse e a velocidade superficial de líquido diminuísse.

As maiores velocidades superficiais de gás implicariam em menores tempos de residência do  $\text{SO}_2$  no reator, dificultando sua adsorção no leito de carvão ativado. Por sua vez, nas menores velocidades superficiais de líquido a regeneração do leito, isto é, a dessorção do  $\text{SO}_3$  formado, poderia ser insuficiente e os sítios ativos de catalisador seriam bloqueados progressivamente a cada ciclo pelo produto da oxidação, que não era liberado espontaneamente. Esses fatores seriam mais marcantes para os ciclos de maior duração, visto que o leito ficaria exposto à mistura gasosa por mais tempo.

A análise dos resultados apresentados nas Figuras de 4.3 a 4.5 confirma algumas dessas hipóteses. Nelas, são apresentadas as eficiências médias de remoção com relação às velocidades superficiais de gás, tendo como parâmetro a velocidade superficial de líquido, para os ciclos de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente.

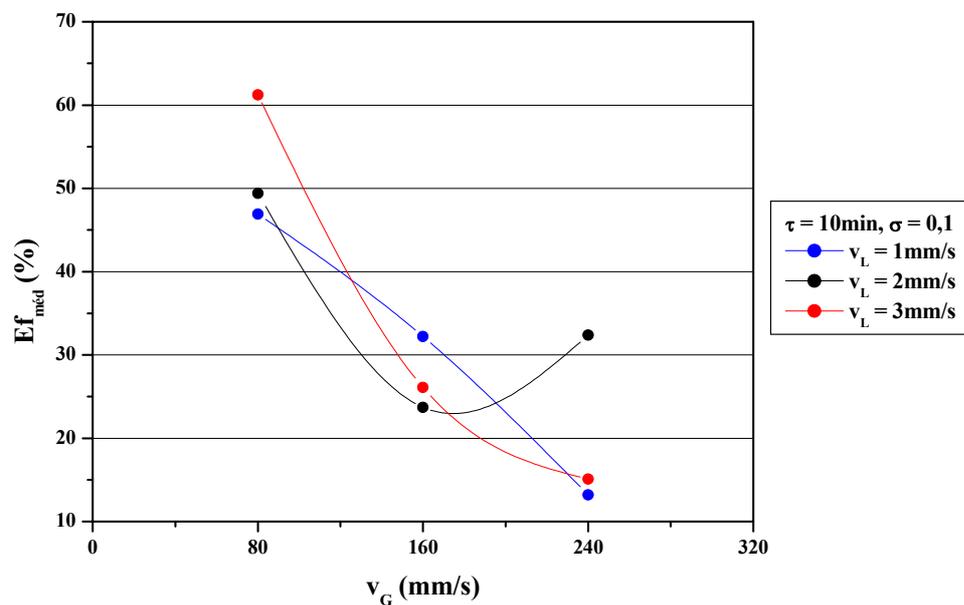


Figura 4.3 – Eficiências médias de remoção de  $\text{SO}_2$  dos experimentos de operação periódica em função de  $v_G$  para  $\tau = 10\text{min}$ ,  $\sigma = 0,1$  e concentração inicial de 1.000ppm.

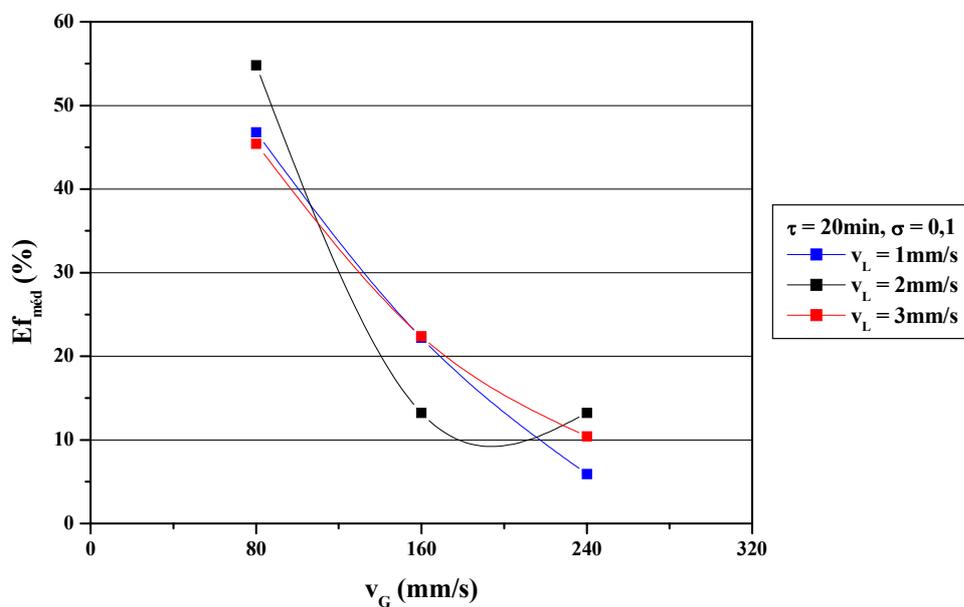


Figura 4.4 – Eficiências médias de remoção de  $\text{SO}_2$  dos experimentos de operação periódica em função de  $v_G$  para  $\tau = 20\text{min}$ ,  $\sigma = 0,1$  e concentração inicial de 1.000ppm.

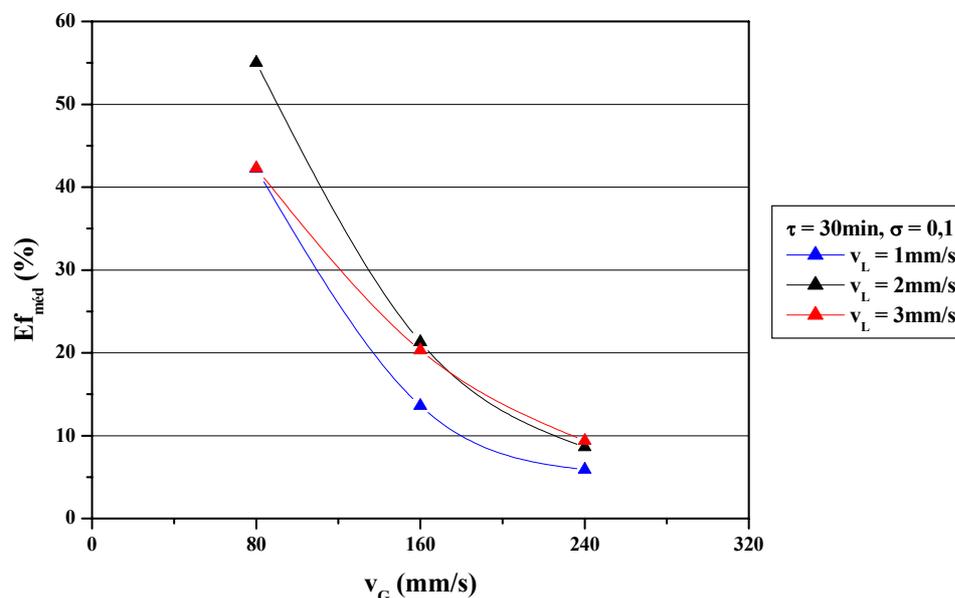


Figura 4.5 – Eficiências médias de remoção de  $\text{SO}_2$  dos experimentos de operação periódica em função de  $v_G$  para  $\tau = 30\text{min}$ ,  $\sigma = 0,1$  e concentração inicial de 1.000ppm.

Percebe-se que a eficiência média de remoção caiu com o aumento da velocidade superficial do gás, sobretudo entre 80 e 160mm/s. Além disso, a média das eficiências de remoção para as diferentes velocidades superficiais de líquido, mantido  $v_G$  constante, decresceu quando aumentou o intervalo entre duas lavagens sucessivas, ou seja, aumentando-se a duração dos ciclos. Essa influência, contudo, não é tão marcante quanto aquela oriunda do aumento de  $v_G$  para o mesmo período, conforme notou Haure et al. (1989) e Metzinger et al. (1992), ao estudarem a produção de ácido sulfúrico a partir de um gás contendo 1,3% de  $\text{SO}_2$  em ar ( $v_G = 20\text{mm/s}$ ), em um reator com descarga periódica de líquido ( $v_L = 0,86\text{-}4,0\text{mm/s}$ ) operando em ciclos de 2 a 80 minutos e frações de descarga de 0,1, 0,25 e 0,5, a 1atm e 26°C.

A influência da velocidade superficial de líquido sobre os resultados também foi pequena, confirmando as observações de Lee et al. (1995), que analisou a eficiência de remoção de  $\text{SO}_2$  de uma corrente gasosa contendo 2.500ppm desse poluente em ar,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e vapor d'água ( $v_G \cong 50\text{mm/s}$ ), em reator de leito fixo de carvão ativado operado periodicamente com ciclos de 5 a 90 minutos e tempos de lavagem de 1 a 9 minutos ( $v_L = 0,85\text{-}2,12\text{mm/s}$ ), a  $80^\circ\text{C}$ . Vê-se que não houve diferenças sensíveis entre as eficiências médias de remoção para  $v_L = 1, 2$  e  $3\text{mm/s}$ . Isso é vantajoso do ponto de vista de economia de recursos e energia, pois a regeneração do leito podia ser feita empregando-se uma menor quantidade de água. Todavia, o aumento previsto das eficiências médias de remoção com o aumento de  $v_L$  não se reproduz nas Figuras de 4.3 a 4.5. Elas refletem claramente o comportamento diferenciado dos perfis de concentração em função do tempo obtidos para cada período e velocidade superficial de gás e apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e de I.1 a I.7.

Uma ressalva deve ser feita com relação à eficiência média de remoção para a condição  $v_G = 240\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ , representada na Figura 4.3. A observação da Figura I.2 indica que a concentração de saída de  $\text{SO}_2$  não apresentou o padrão de repetição esperado para os ciclos sucessivos, graças à dificuldade de se manter a velocidade superficial de gás no valor preestabelecido. A superação dessa dificuldade foi conseguida modificando-se o procedimento experimental (conforme já descrito) para os experimentos com  $v_G = 240\text{mm/s}$  a partir de então. Assim, a avaliação de  $E_{f_{\text{méd}}}$  na condição supracitada foi prejudicada pelos resultados erráticos obtidos.

De qualquer forma, as eficiências médias de remoção foram mais baixas que aquelas obtidas para  $v_G = 56\text{mm/s}$ , entre 60 e 70%, ( $Q_G = 14,0\text{L/min}$ ), entre 60 e 70%, e apresentadas por Pizzo (1998). Os valores mais baixos foram inferiores a 10%, derivados da maior velocidade superficial de gás ( $v_G = 240\text{mm/s}$ ) e do fato do leito ser operado praticamente na condição de saturação entre uma descarga e outra de água, conforme visto nas Figuras 4.2 e de I.2 e I.5. O aumento da eficiência média de remoção nessas maiores velocidades superficiais de gás poderia ser conseguido provendo-se um maior número de sítios livres de catalisador, empregando-se leitos maiores de carvão ativado ou com maior distribuição de poros de tamanho adequado.

A análise de pH das soluções obtidas ao final dos experimentos indicou a possibilidade de produção de soluções ácidas a partir da regeneração periódica do leito de carvão ativado. Os resultados estão apresentados nas Figuras de 4.6 a 4.8.

Corroborando as considerações feitas previamente, o pH das soluções foi menor quanto menor a velocidade superficial de líquido e maior a velocidade superficial de gás. Assim, soluções mais ácidas foram obtidas quando o leito foi exposto às maiores quantidades de gás e lavado com as menores quantidades de líquido. O pH das soluções variou de 2,5 a 3,5 e, dessa vez, a tendência esperada para os resultados das análises foi mais clara.

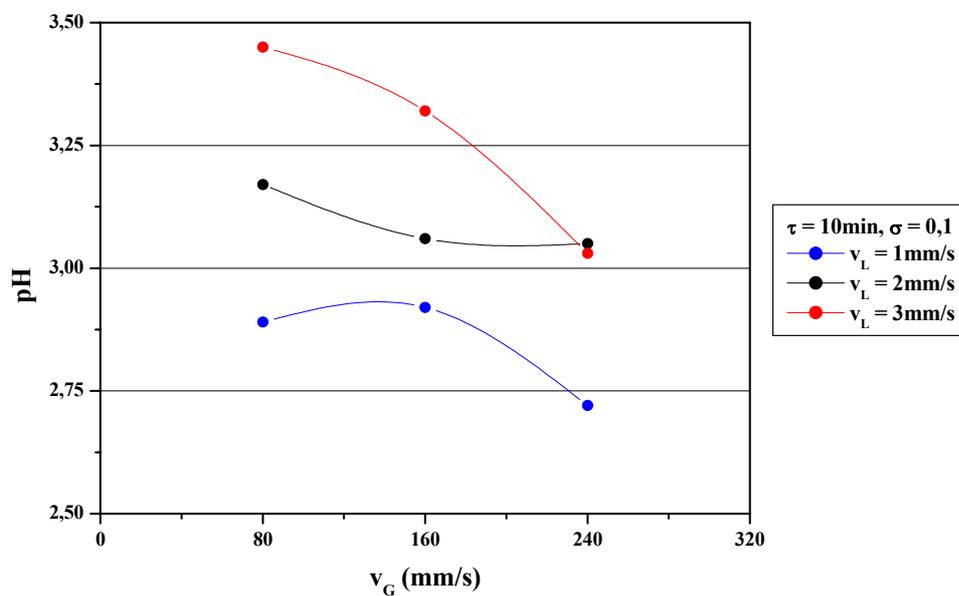


Figura 4.6 – pH das soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica em função de  $v_G$  para  $\tau = 10\text{min}$ ,  $\sigma = 0,1$  e concentração inicial de 1.000ppm.

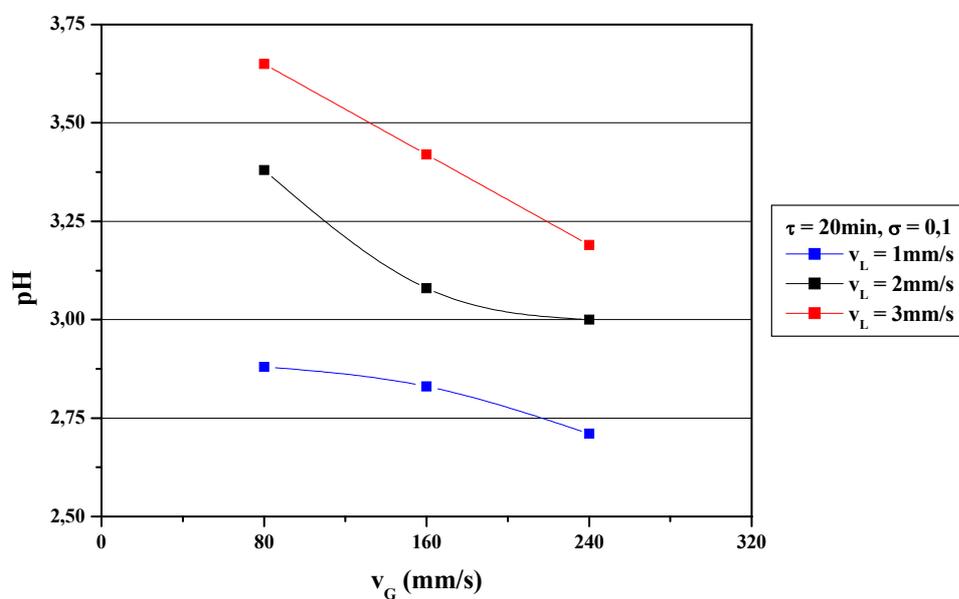


Figura 4.7 – pH das soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica em função de  $v_G$  para  $\tau = 20\text{min}$ ,  $\sigma = 0,1$  e concentração inicial de 1.000ppm.

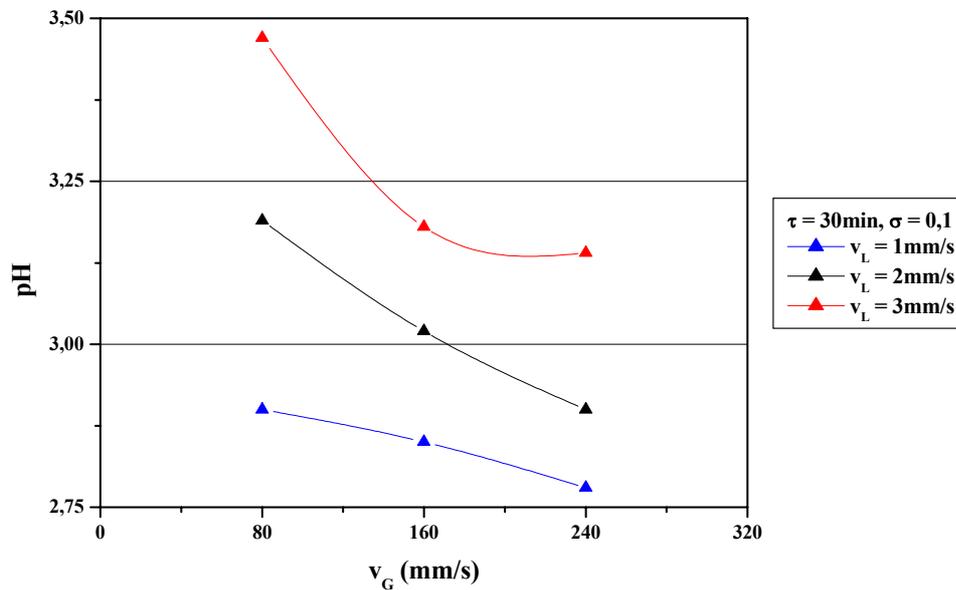


Figura 4.8 – pH das soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica em função de  $v_G$  para  $\tau = 30$  min,  $\sigma = 0,1$  e concentração inicial de 1.000 ppm.

Tendo em vista o objetivo de remover o  $\text{SO}_2$  de uma corrente gasosa, a obtenção de soluções com menor pH para os experimentos com  $v_G = 160$  e  $240$  mm/s não representaria justificativa aceitável para o emprego da operação periódica nessas condições. Apesar da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  atingir os níveis mais baixos logo após o final da descarga de água (e, assim, a eficiência de remoção atingir seus valores mais altos durante os experimentos), as baixas eficiências médias de remoção nessas condições sugerem que a velocidade superficial do gás a ser tratado seja muito menor ( $v_G \ll 160$  mm/s ou, aproximadamente,  $7.000 \text{ h}^{-1}$ ).

## **4.2 Desempenho do reator de leito gotejante de carvão ativado para o tratamento do SO<sub>2</sub>**

Nos experimentos realizados no reator de aço inox foram coletados dados de concentração de saída de dióxido de enxofre e das temperaturas do topo e da base do leito em intervalos regulares de tempo. Com isso, foi possível relacionar o comportamento da concentração do poluente aos perfis de temperatura medidos em cada ciclo, complementando o entendimento dos mecanismos envolvidos no tratamento do SO<sub>2</sub> nos leitos gotejantes.

A partir da concentração de saída do gás foram calculadas as eficiências médias de remoção, para um dado conjunto de condições experimentais, mediante a Equação 3.1. À luz dos resultados de eficiência de remoção foi analisado o desempenho do processo de tratamento.

A concentração das soluções líquidas resultantes da lavagem do leito no último ciclo de operação dos experimentos foi medida nas análises químicas citadas anteriormente. A determinação da concentração de ácido sulfúrico permitiu o cálculo da taxa média de reação com relação a esse produto da oxidação e hidratação do SO<sub>2</sub> através da Equação 3.11.

No modo periódico de operação, os perfis de concentração de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do leito apresentaram o comportamento típico da lavagem intermitente, conforme se vê na Figura 4.9.

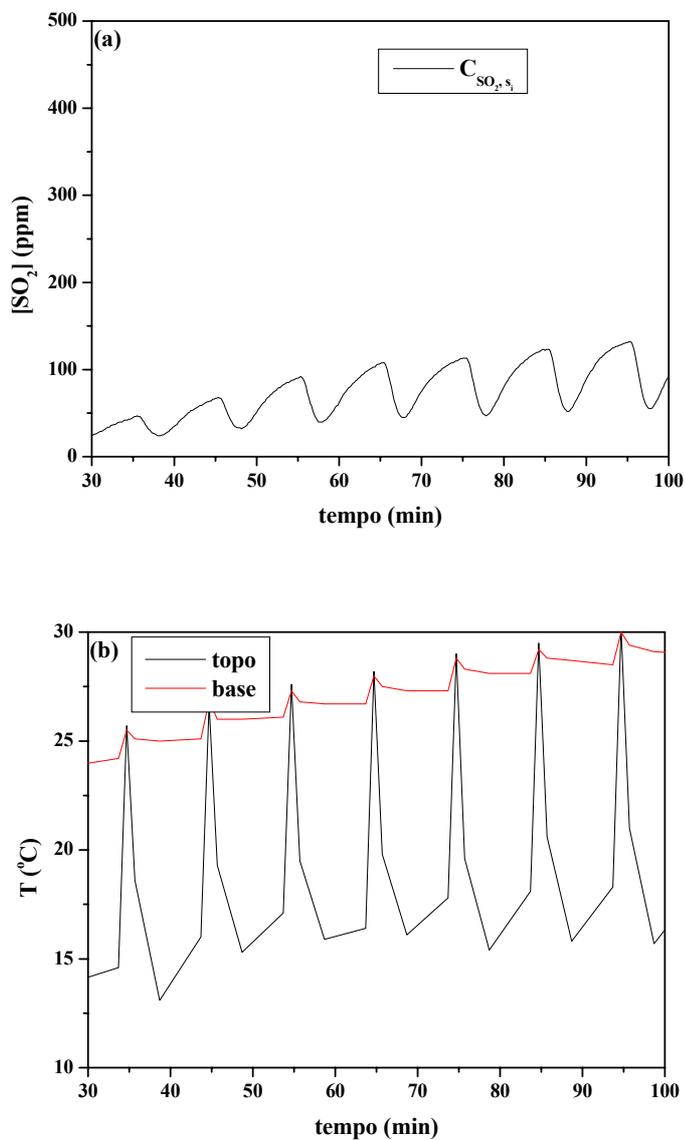


Figura 4.9 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

Os gráficos da Figura 4.9 deixam claro que tanto a concentração de SO<sub>2</sub> quanto as temperaturas do leito apresentaram o padrão de variação periódica imposto pelo modo de operação do reator. Os valores medidos dependeram diretamente do período e da fração de descarga, da velocidade superficial do gás e

da concentração inicial do  $\text{SO}_2$ . Para efeito de comparação, na Figura 4.10 são apresentados os gráficos de um experimento realizado em condições diferentes daquelas da Figura 4.9.

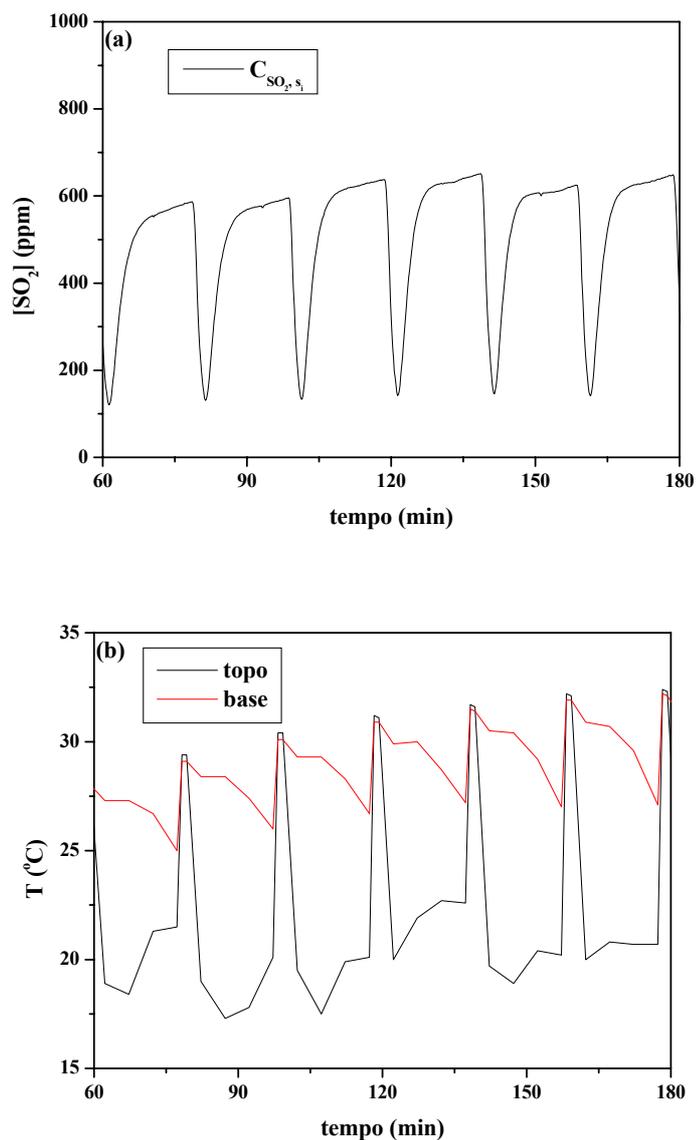


Figura 4.10 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

Na Figura 4.10, graças à maior concentração inicial e ao período mais longo, a amplitude da concentração de saída foi maior que a da Figura 4.9. Analogamente, o intervalo de tempo entre as variações das temperaturas do topo e da base do leito foi maior na Figura 4.10, assim como a amplitude dessas variações.

Alguns dos experimentos de operação periódica foram refeitos para se verificar a repetitividade dos resultados obtidos. Um exemplo desses experimentos está representado pelos gráficos da Figura 4.11.

Os resultados de concentração e de temperatura do experimento e da réplica na Figura 4.11 apresentaram pequenas diferenças, indicando a repetição dos resultados. Outros exemplos de experimentos que foram replicados são vistos nas Figuras II.4, II.7, II.11, II.24, II.26, II.30, II.33, II.34, II.46, II.47 e II.49. Em algumas delas a discrepância entre os perfis de concentração dos experimentos e de suas réplicas foi um pouco maior, devido a diferenças no valor real das concentrações iniciais empregadas. No entanto, as diferenças entre as concentrações de saída e entre as concentrações de entrada foram relativamente compensadas quando se calculou a eficiência média de remoção do gás.

O comportamento dos resultados de concentração do  $\text{SO}_2$  na saída do reator e as variações das temperaturas do topo e da base do leito estavam diretamente relacionados aos mecanismos cinéticos da reação e aos fenômenos de transferência de massa. Esse comportamento é descrito baseando-se nas observações feitas nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11. Os resultados dos outros experimentos, representados no Anexo II, apresentaram características semelhantes.

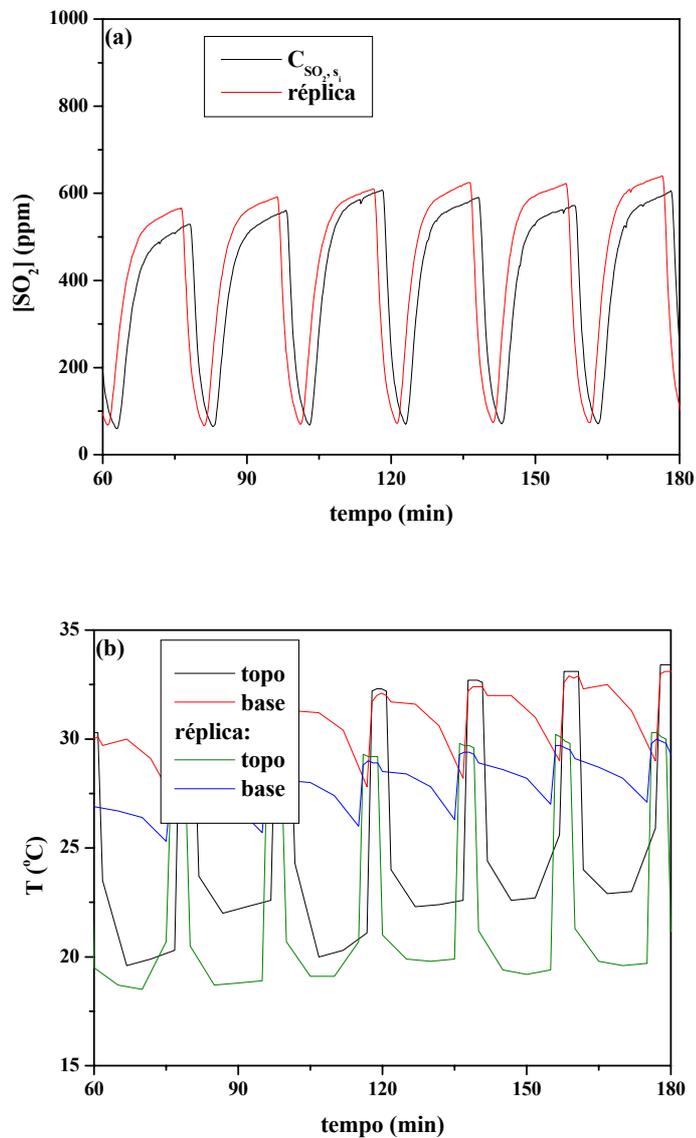


Figura 4.11 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

Na etapa de lavagem, a concentração de SO<sub>2</sub> caía bruscamente e atingia seu valor mínimo. A água em escoamento fornecia um meio de absorção do gás e regenerava o leito. Nas partículas de carvão, o SO<sub>3</sub> adsorvido na superfície e o ácido sulfúrico presente nos poros e no líquido estagnado eram arrastados. As

temperaturas no topo e na base do leito subiam, graças ao calor sensível do líquido em escoamento e da diluição do ácido sulfúrico. Na base do leito, a temperatura não sofria alterações significativas se comparada a de topo, devido ao “amortecimento” oferecido pelo próprio comprimento do leito. O topo, anteriormente exposto apenas ao escoamento do gás e que apresentava uma temperatura mais baixa graças à evaporação do líquido retido (“hold-up” estático, de acordo com Hasokowati et al., 1994), ao receber o fluxo de água tinha sua temperatura aumentada sensivelmente.

O efeito da diluição do ácido era mais pronunciado no topo, uma vez que o ácido presente nessa região era diluído com água pura. Estabelecendo-se o escoamento de líquido, as temperaturas do topo e da base atingiam seu valor máximo e praticamente se igualavam, e o leito era operado isotermicamente.

Encerrada a etapa de lavagem, as temperaturas decresciam, mais acentuadamente logo após a interrupção do escoamento do líquido e, depois, num ritmo menor, graças à evaporação. Como consequência da baixa temperatura, a taxa de reação diminuía e a concentração de  $\text{SO}_2$  subia rapidamente. Aos poucos, graças à diminuição da espessura dos filmes de líquido que recobriam as partículas de carvão, aumentava a taxa de transferência dos reagentes gasosos até a superfície do catalisador, nos sítios ativos em que se promovia a oxidação. Com o aumento da taxa de reação, a concentração de  $\text{SO}_2$  na saída interrompia seu aumento acentuado e tendia a se estabilizar. Calor era liberado pela reação exotérmica e a temperatura do topo começava a subir, enquanto a temperatura da base continuava a cair pois a “frente” de baixa temperatura movia-se na direção do escoamento do gás (HAURE et al., 1990a).

Com uma nova descarga de água, as temperaturas do topo e da base subiam e a concentração de  $\text{SO}_2$ , que até então subia muito lentamente, caía mais uma vez.

Os perfis de temperatura foram influenciados pelos parâmetros característicos da operação periódica, o período e a fração de descarga. As alterações nas temperaturas foram percebidas mais claramente nos experimentos com  $\tau = 20\text{min}$ . Nesses experimentos, o escoamento da mistura gasosa durante mais tempo entre as etapas de lavagem acentuou a evaporação do líquido retido no leito, aumentando a exposição das partículas aos reagentes. Contudo, o maior intervalo de tempo de escoamento apenas do gás acarretou uma menor eficiência média de remoção.

A variação das temperaturas entre ciclos sucessivos foi maior do que a variação da concentração de  $\text{SO}_2$  após o estabelecimento do estado pseudo-estacionário, ou seja, a concentração de dióxido de enxofre não apresentou variações significativas derivadas de mudanças no padrão de comportamento das temperaturas entre os ciclos. Hartman & Coughlin (1972) demonstraram que a taxa de remoção de  $\text{SO}_2$  sofria influência não só da cinética intrínseca da reação e, portanto, da temperatura, mas também da absorção e transporte do oxigênio através da fase líquida até o catalisador.

Os experimentos de operação contínua foram realizados nas mesmas condições experimentais daqueles de operação periódica, no que diz respeito às velocidades superficiais de gás e de líquido e às concentrações iniciais de gás. Uma vez que, nesse caso, o escoamento da água era ininterrupto e acontecia simultaneamente ao do gás, não foram definidos o período e a fração de descarga.

A concentração do gás na saída dos experimentos de operação contínua apresentou um comportamento característico que pode ser visto no exemplo da Figura 4.12.

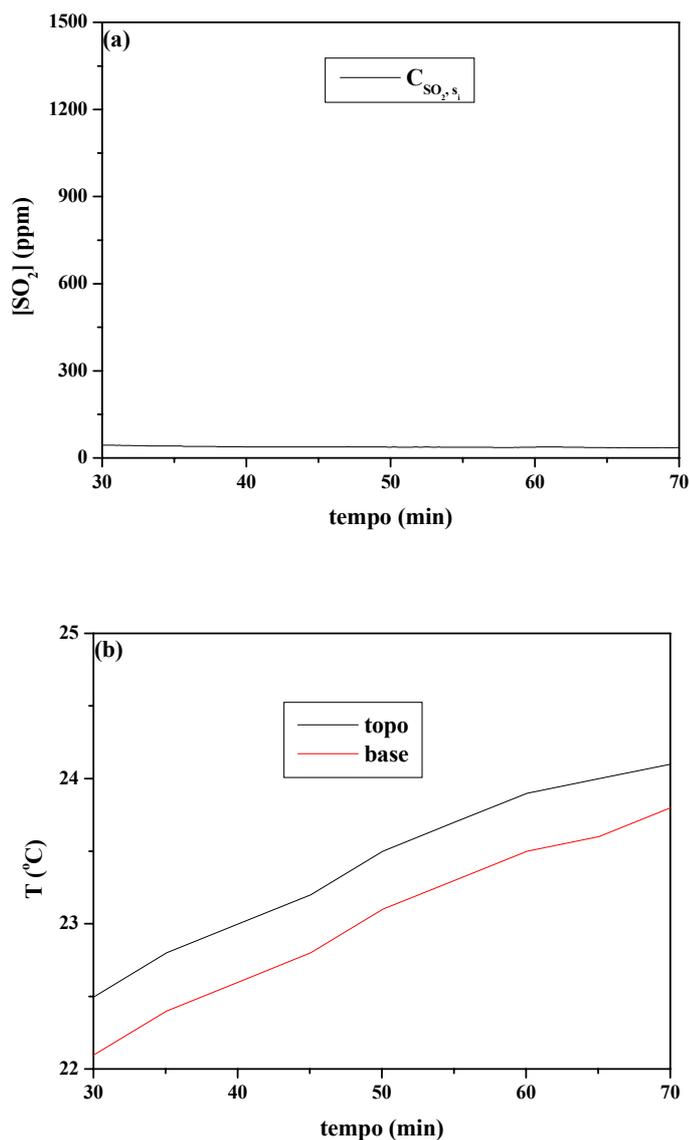


Figura 4.12 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

Dessa vez, não houve alterações cíclicas de concentração ou de temperatura. A concentração de saída se manteve praticamente constante, enquanto que as temperaturas do topo e da base do leito se mantiveram relativamente estáveis, com uma variação de apenas 2°C, se comparadas com aquelas da operação periódica.

A presença da fase líquida em escoamento ao longo de toda a operação contínua permitiu a absorção de uma grande quantidade de SO<sub>2</sub>, daí a concentração medida desse gás na saída do leito ter sido muito pequena, mesmo ao se comparar com as concentrações mínimas obtidas em cada ciclo da operação periódica. Hartman & Coughlin (1972) relataram o tratamento de uma mistura gasosa com concentração de 0,5% de SO<sub>2</sub> em ar num reator de leito fixo de carvão ativado com escoamento das fases gasosa e líquida em contracorrente e constataram que a concentração do dióxido de enxofre na fase líquida era duas ordens de grandeza superior a de oxigênio.

De forma análoga ao que foi feito nos experimentos de operação periódica, foi verificada a repetitividade dos resultados da operação contínua. Na Figura 4.13 é mostrada uma das repetições realizadas. Nas Figuras III.1, III.2 e III.5 estão representados os outros casos de réplicas da operação contínua.

Os gráficos das Figuras III.1 a III.7 parecem indicar alterações significativas nas temperaturas do topo e da base do leito, tanto ao longo dos experimentos de operação contínua quanto na comparação com os resultados das réplicas. Conforme já foi citado anteriormente, entretanto, a amplitude dessas variações foi menor que nos casos de operação periódica, pois a água ofereceu um meio eficiente de remoção de calor.

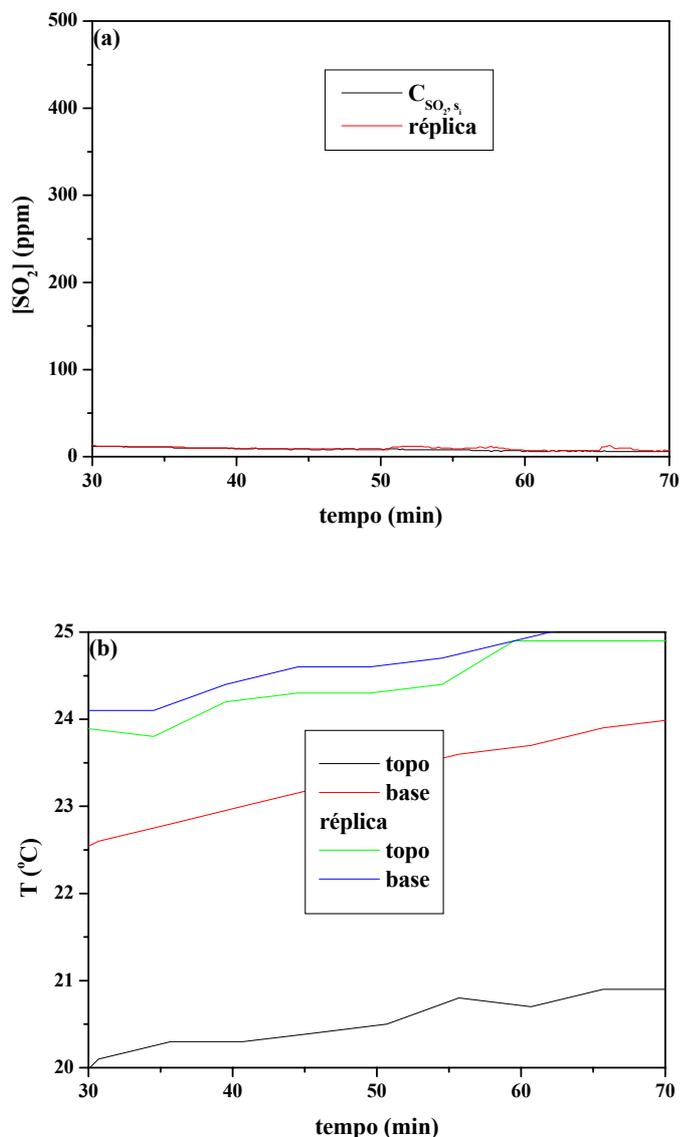


Figura 4.13 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

É provável que as pequenas mudanças ocorridas na temperatura do topo e da base do leito tenham sido causadas pela dificuldade de ajuste da vazão de água nos experimentos de operação contínua. Deve-se lembrar que para se estabelecer a mesma velocidade superficial de líquido da operação periódica (2mm/s) a vazão

de água empregada na operação contínua era menor. Por exemplo, a vazão de água ajustada em um experimento de operação contínua era dez vezes menor que nos casos dos experimentos de operação periódica com  $\sigma = 0,1$ . A despeito disso, na maior parte dos casos as temperaturas do leito subiram durante os ensaios, mas a concentração de dióxido de enxofre não sofreu perturbações.

A partir da determinação da concentração média de saída de  $\text{SO}_2$  foi possível calcular as eficiências médias de remoção para os experimentos dos dois modos de operação e, assim, comparar seu desempenho no tratamento do gás.

As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam as eficiências médias de remoção dos experimentos realizados com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  na corrente do gás de 500, 1.000 e 1.500ppm, respectivamente, tanto da operação contínua quanto da operação periódica do reator. Os pontos mostrados fora das curvas traçadas para os pares  $\tau$ - $\sigma$  indicam os resultados das réplicas dos experimentos realizados.

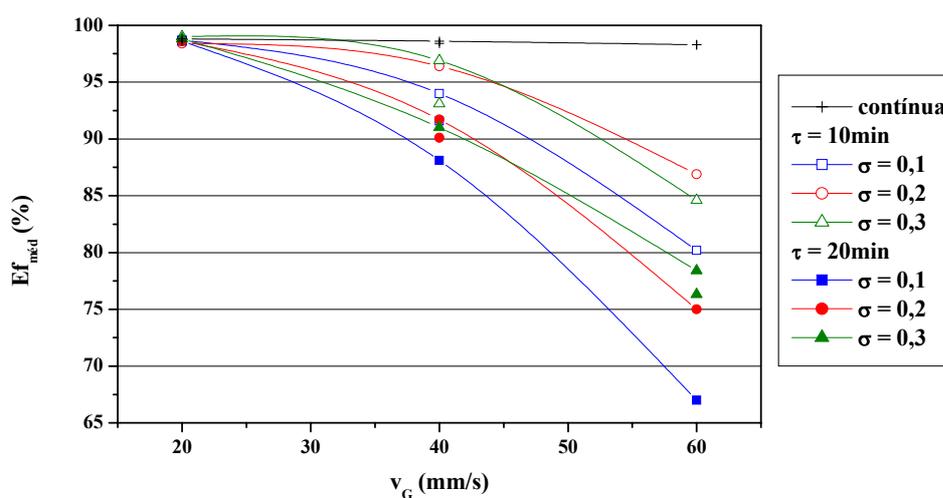


Figura 4.14 – Eficiências médias de remoção dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$ .

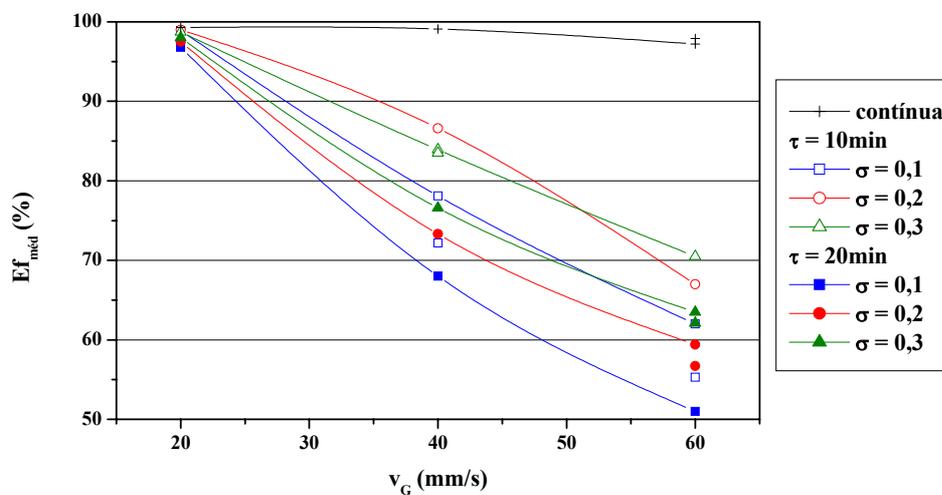


Figura 4.15 – Eficiências médias de remoção dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $SO_2$  de 1.000ppm e  $v_L = 2$  mm/s.

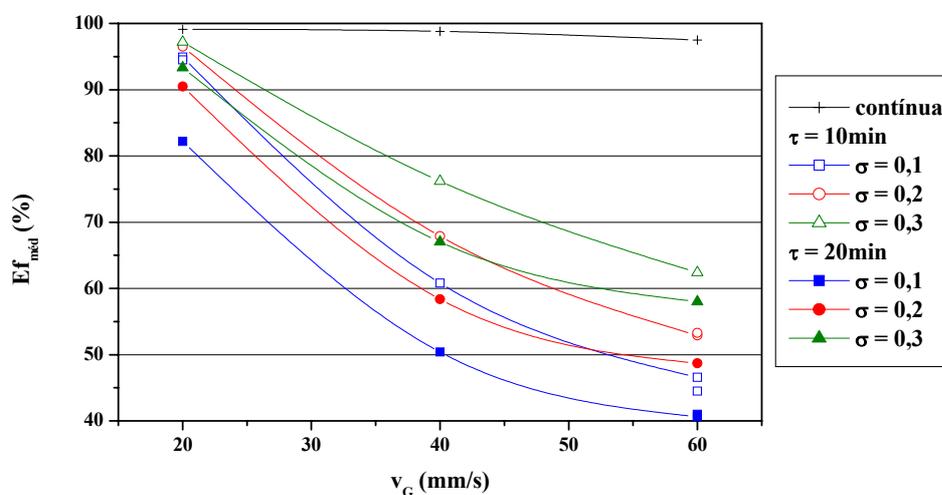


Figura 4.16 – Eficiências médias de remoção dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $SO_2$  de 1.500ppm e  $v_L = 2$  mm/s.

No conjunto de experimentos de operação periódica, a menor eficiência de remoção foi de aproximadamente 65% para a concentração inicial de 500ppm, 50% para 1.000ppm e de 40% para 1.500ppm, na maior velocidade superficial do gás,  $v_G = 60$  mm/s ( $2.673h^{-1}$ ), enquanto que na menor velocidade superficial do

gás, 20mm/s ( $943\text{h}^{-1}$ ), as eficiências de remoção atingiram seus maiores valores, entre 90 e 100%.

Apesar de confirmar a expectativa de que a eficiência média de remoção seria menor quanto maior a velocidade superficial de gás (e, portanto, maior a velocidade espacial), a tendência de variação de  $E_{f_{\text{méd}}}$  com relação a  $v_G$  não foi a mesma nos experimentos com concentração inicial de 500, 1.000 e 1.500ppm. A variação da concentração inicial e da velocidade superficial do gás foram os fatores que exerceram maior influência sobre o desempenho do processo nesse modo de operação.

Embora tenha ocorrido o cruzamento de dados de algumas das curvas dos parâmetros período-fração de descarga, vê-se que o aumento do período de 10 para 20 minutos diminuiu a eficiência de remoção do poluente. De forma análoga, a diminuição da fração de descarga para um dado período implicou em menores níveis de eficiência do leito. Nesses casos, as partículas de carvão ativado foram expostas à mistura gasosa por mais tempo e regeneradas com menos frequência, sobretudo para  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ . Em geral, as maiores eficiências foram obtidas para  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ . As eficiências médias de remoção calculadas são comparáveis àquelas relatadas em outros trabalhos, mesmo ao se empregar algumas condições experimentais diferentes (METZINGER et al., 1994; LEE et al., 1996a e 1996b).

A influência da duração dos ciclos sobre os resultados foi menos marcante que a da duração da etapa de lavagem para a concentração inicial de 1.500ppm. Haure et al. (1989) notaram que o tempo de envenenamento do catalisador utilizado era muito grande se comparado com os períodos analisados. Por outro

lado, Metzinger et al. (1994) indicaram que a fração de descarga era uma variável operacional importante. Lee et al. (1995) demonstraram a existência de uma fração de descarga ótima para cada período. Desde que se proporcionasse o tempo mínimo de lavagem para regenerar o leito, a remoção do  $\text{SO}_2$  poderia ser incrementada utilizando-se menores frações de descarga e se reduzindo a retenção de líquido no leito. Além disso, a diminuição da fração de descarga em um período fixo ou o aumento do período para uma dada fração de descarga produziriam resultados semelhantes na oxidação do  $\text{SO}_2$ .

Por sua vez, o modo de operação contínua do reator propiciou os melhores níveis de remoção, de praticamente 100% para todos os casos analisados, independentemente da concentração inicial do gás e de sua velocidade superficial. A absorção do gás pela água parece ter-se sobreposto a sua adsorção no leito fixo e posterior oxidação pelo oxigênio. Vale notar que quanto mais os ciclos da operação periódica se aproximavam da operação contínua, ou seja, quanto maior a fração de descarga mantendo-se o período constante, mais eficiente foi a limpeza do gás.

Apesar de ter apresentado os maiores níveis de remoção, a operação contínua do leito propiciou menor conversão do  $\text{SO}_2$  em ácido sulfúrico que a operação periódica, em muitos casos. Isso pode ser notado nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19.

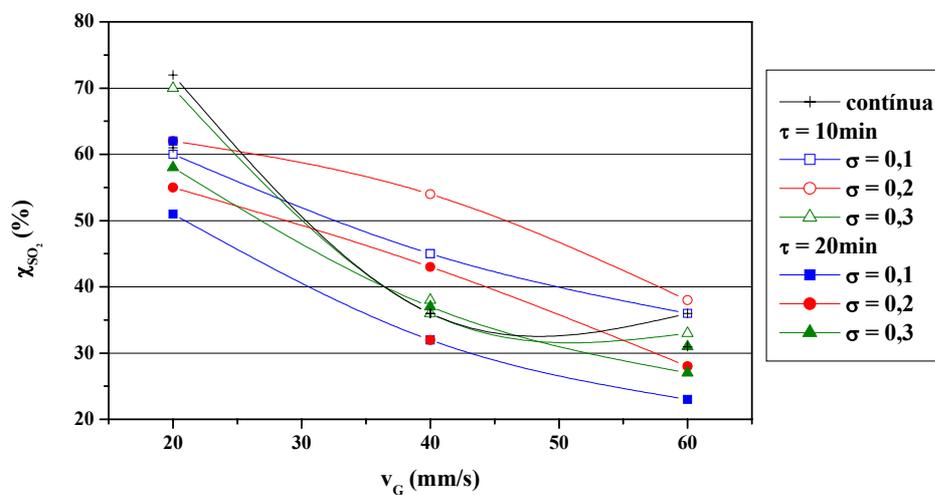


Figura 4.17 – Conversão a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nos experimentos com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$ .

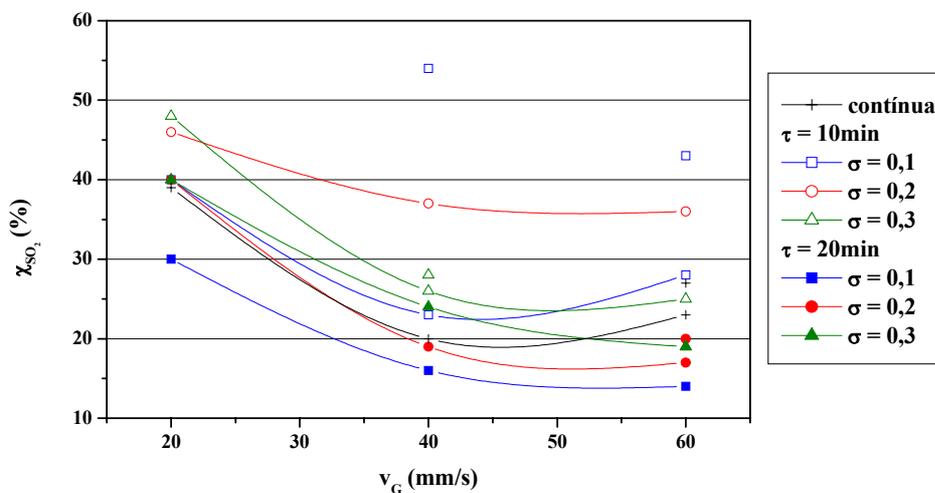


Figura 4.18 – Conversão a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nos experimentos com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 1.000ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$ .

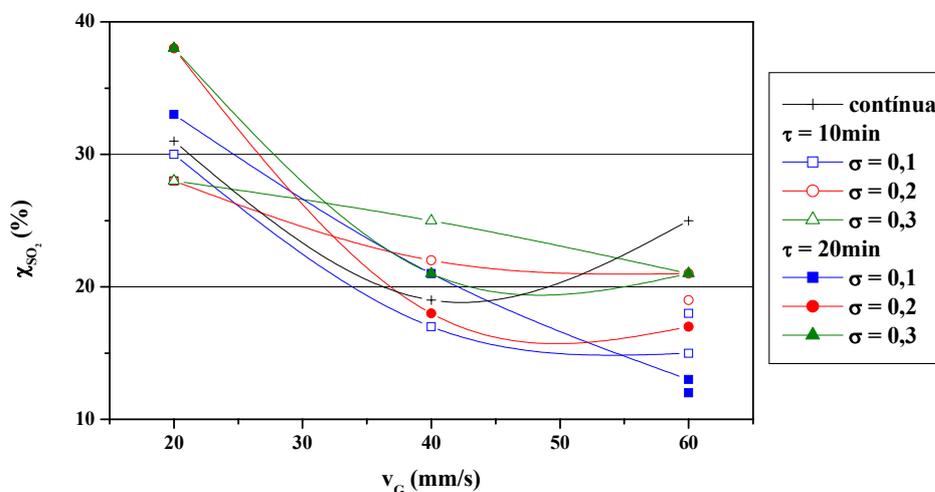


Figura 4.19 – Conversão a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nos experimentos com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 1.500ppm e  $v_L = 2\text{mm/s}$ .

A conversão do dióxido de enxofre a ácido sulfúrico diminuiu a medida em que cresceu a velocidade superficial de gás, analogamente ao que ocorreu com a eficiência média de remoção, sobretudo entre 20 e 40mm/s. Na menor velocidade superficial de gás, entre 30 e 70% do  $\text{SO}_2$  em escoamento foi efetivamente transformado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , enquanto que a conversão na maior velocidade superficial foi de apenas 20 a 40%. Esses resultados indicam que a velocidade superficial do gás foi um fator importante não só na remoção, mas também na oxidação do  $\text{SO}_2$ . O aumento da concentração inicial do  $\text{SO}_2$  em ar também diminuiu a conversão a ácido sulfúrico.

Dessa vez, contudo, não foi possível identificar com clareza a tendência de variação da conversão a ácido com relação aos parâmetros da operação periódica, ao contrário do que foi visto em termos da eficiência de remoção.

Na lavagem contínua a maior parte do gás era absorvida pela água, não sendo adsorvida e efetivamente oxidada a  $\text{SO}_3$ . Era formado, então, o ácido

sulfuroso em equilíbrio com o  $\text{SO}_2$  dissolvido. Ao final, como o ácido sulfuroso é um ácido fraco, o  $\text{SO}_2$  se desprendia da fase líquida, ao invés de permanecer na solução. Por outro lado, na operação periódica o  $\text{SO}_2$  se difunde através dos filmes de líquido ao redor das partículas de carvão ativado e é oxidado na superfície do catalisador, sendo produzido o ácido sulfúrico na presença da água retida nos poros internos e nos espaços entre as partículas. Assim, a conversão a ácido sulfúrico pode ser maior em situações particulares da operação periódica.

A conversão obtida na operação contínua com concentração inicial de 1.500ppm de  $\text{SO}_2$  e  $v_G = 60\text{mm/s}$ , mostrada na Figura 4.19, deveu-se provavelmente a erro experimental, uma vez que não foi verificada qualquer perturbação na concentração do gás de saída, conforme se observa na Figura 4.12.

Soluções líquidas foram coletadas ao final de todos os experimentos de operação periódica e de operação contínua para se determinar a concentração de ácido sulfuroso e sulfúrico por titulação.

Ao contrário de Haure et al. (1989), que não realizaram medições de concentração na fase gasosa e optaram por monitorar a operação periódica mediante análises da fase líquida, no presente trabalho não foram realizadas titulações durante os ciclos ou entre eles. O monitoramento da operação periódica através das análises das soluções líquidas seria muito difícil nesse caso pois, conforme confirmado posteriormente, as concentrações de ácidos seriam muito baixas.

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram os resultados da determinação da concentração de ácido sulfuroso dos experimentos realizados, respectivamente, com concentração inicial de 500, 1.000 e 1.500ppm.

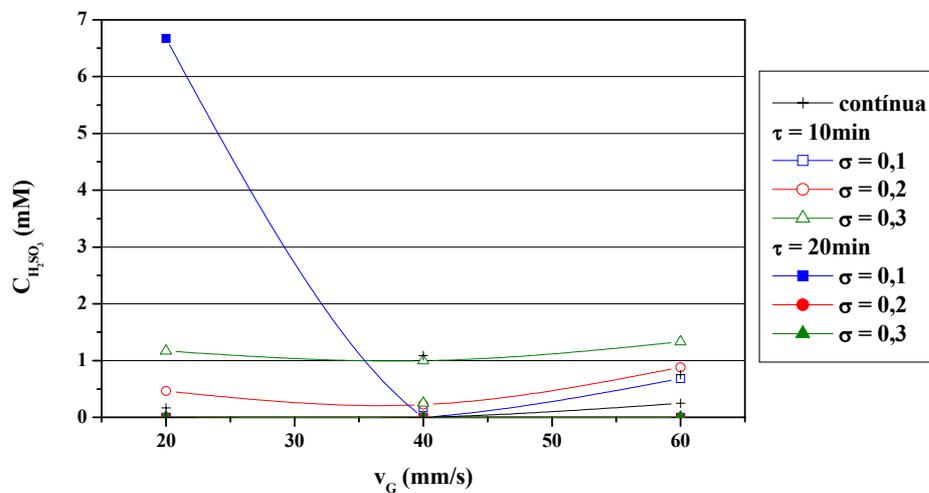


Figura 4.20 – Concentração de ácido sulfuroso nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $SO_2$  de 500ppm e  $v_L = 2$ mm/s.

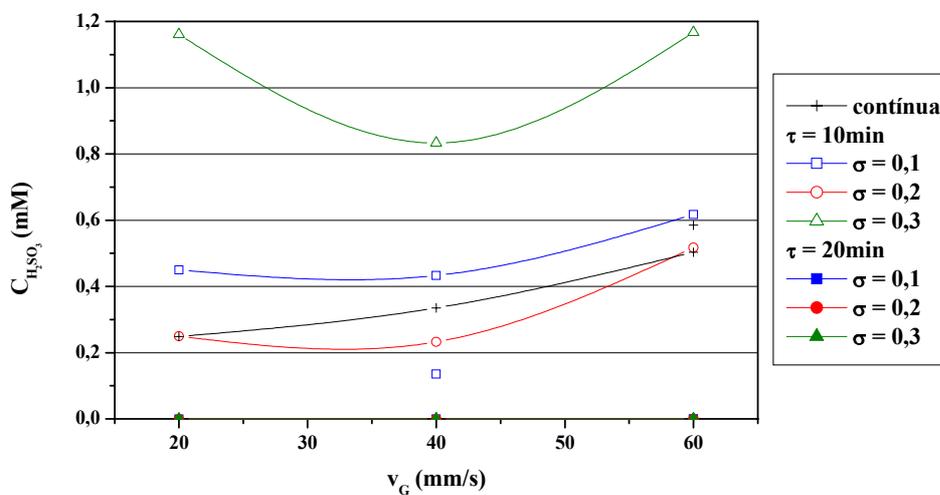


Figura 4.21 – Concentração de ácido sulfuroso nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $SO_2$  de 1.000ppm.

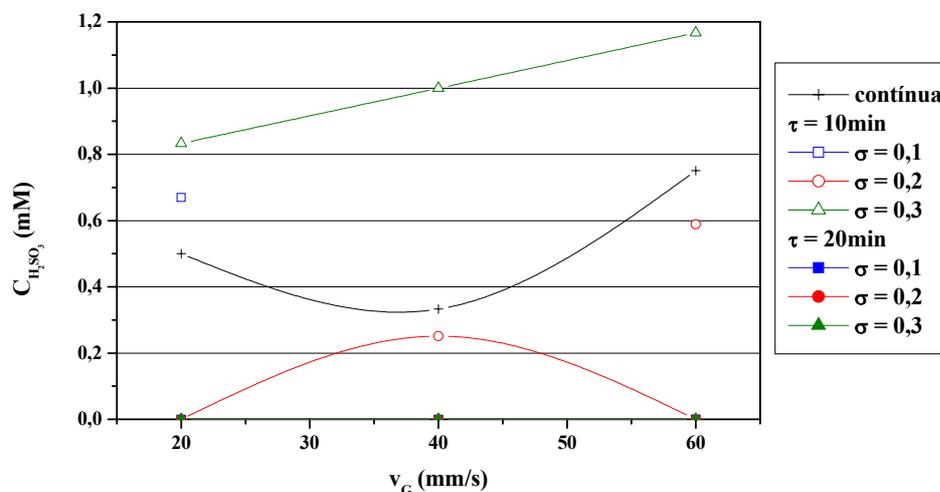


Figura 4.22 – Concentração de ácido sulfuroso nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $SO_2$  de 1.500ppm e  $v_L = 2$ mm/s.

Apesar de os resultados variarem entre zero e 1,2mM (a não ser no caso de  $v_G = 20$ mm/s,  $\tau = 20$ min,  $\sigma = 0,1$  e concentração inicial de 500ppm) e de apresentarem alguma tendência de variação, eles devem ser considerados como erros experimentais.

Nas titulações para determinação do ácido sulfuroso, os volumes de solução titulante (tiosulfato de sódio) utilizados eram praticamente iguais àqueles das titulações “em branco”, isto é, naquelas em que era padronizada a solução de iodo a ser empregada após os ensaios. A maior concentração medida, de aproximadamente 6,5mM, provavelmente foi consequência da evaporação da solução de iodo contida no erlenmeyer durante a titulação naquele experimento (lembrando que o iodo reagiria com o ácido sulfuroso coletado e a extensão dessa reação seria quantificada pelo volume de tiosulfato de sódio consumido na bureta). A descrição detalhada dos procedimentos envolvidos na análise química das soluções líquidas encontra-se no item 3.3.

A atribuição das concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  a erros experimentais fica mais clara ao se verificar as concentrações de ácido sulfúrico nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25.

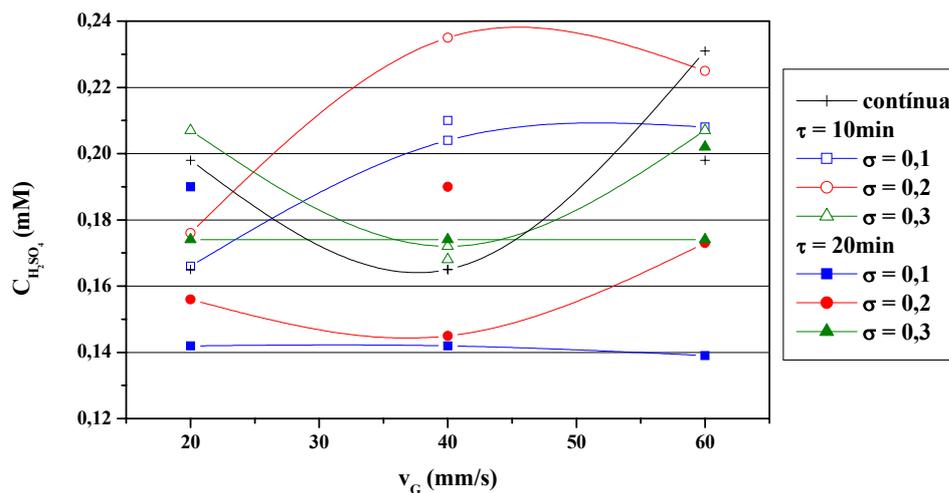


Figura 4.23 – Concentração de ácido sulfúrico nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 500ppm e  $v_L = 2$ mm/s.

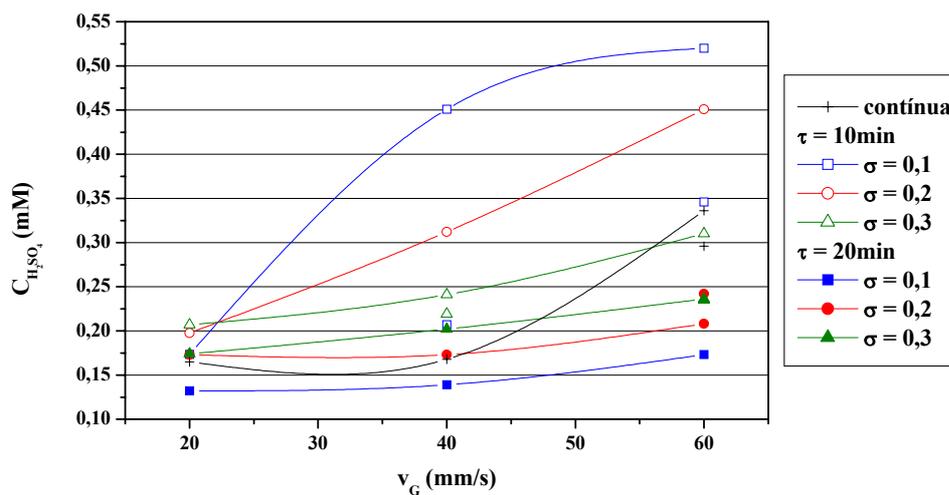


Figura 4.24 – Concentração de ácido sulfúrico nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $\text{SO}_2$  de 1.000ppm e  $v_L = 2$ mm/s.

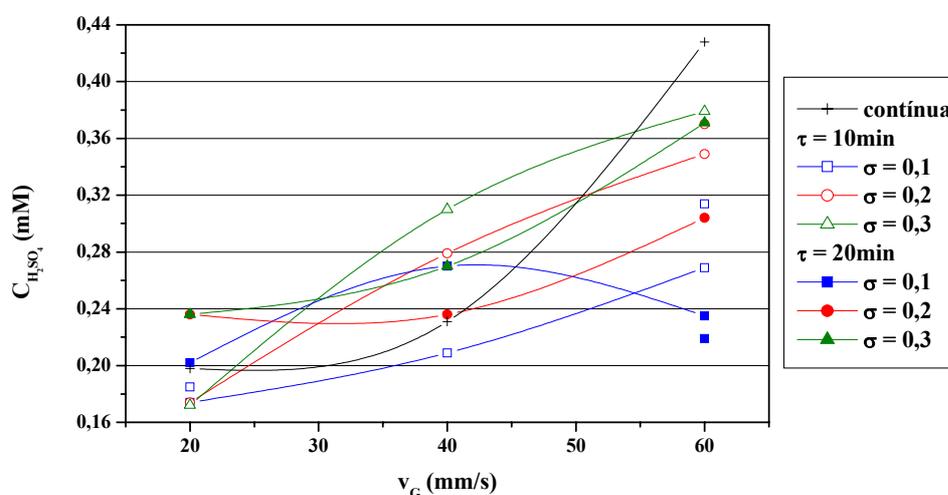


Figura 4.25 – Concentração de ácido sulfúrico nas soluções coletadas ao final dos experimentos de operação periódica e de operação contínua com concentração inicial de  $SO_2$  de 1.500ppm e  $v_L = 2$ mm/s.

Na segunda etapa das análises, às soluções líquidas coletadas era adicionada a solução de  $H_2O_2$  em quantidade suficiente para se oxidar todo o ácido produzido a ácido sulfúrico e seria improvável obterem-se concentrações de  $H_2SO_4$  menores que aquelas de  $H_2SO_3$  determinadas imediatamente antes.

O ácido sulfuroso é um composto que se volatiliza com facilidade e se desprende como  $SO_2$  das soluções ácidas diluídas (VOGEL 1981a e 1981b). Hartman & Coughlin (1972) mostraram que a presença de ácido sulfúrico na solução interrompia a ionização do dióxido de enxofre dissolvido e aumentava sua pressão parcial na fase gasosa. Assim, foram desprezados os valores de concentração de ácido sulfuroso.

Os dados de concentração de ácido sulfúrico apresentaram-se dispersos e variaram de 0,14 a 0,55mM, indicando a produção de soluções muito diluídas. As soluções ácidas mais fracas derivaram do emprego da menor concentração inicial de dióxido de enxofre.

Esperava-se que as soluções mais ácidas fossem produzidas nos experimentos com os maiores períodos e menores frações de descarga. Entretanto, nos experimentos com  $\tau = 10\text{min}$ , o leito de carvão ativado foi capaz de oxidar mais dióxido de enxofre que nas outras situações em função da maior segregação do escoamento das fases, o que permitiu a redução da resistência dos filmes de líquido ao redor das partículas à transferência dos gases até a superfície do carvão. É provável que com o período maior o líquido tenha se distribuído mais efetivamente entre as partículas de catalisador (irrigação homogênea), oferecendo então maior resistência à transferência de massa entre a fase gasosa e a superfície do carvão. O ácido produzido nas etapas “secas” era, então, descarregado nas etapas de lavagem.

Ainda que os valores sejam próximos entre si, as concentrações de ácido sulfúrico em alguns experimentos de operação periódica superaram as da operação contínua. Se do ponto de vista da eficiência de tratamento os resultados da operação contínua foram superiores, na operação periódica foram obtidas soluções mais ácidas. Por se tratarem de soluções muito diluídas, o processo de evaporação necessário para se concentrar o ácido sulfúrico seria economicamente inviável. Essas soluções ácidas poderiam, então, ser recicladas no reator e empregadas nas etapas de lavagem do leito. Dessa forma, obter-se-ia ácido sulfúrico mais concentrado sem que o leito perdesse a capacidade de remover o  $\text{SO}_2$  nos níveis desejados (GANGWAL et al., 1993; METZINGER et al., 1994).

As taxas médias de produção de ácido sulfúrico, calculadas através da Equação 3.11, são listadas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 – Taxas de produção de ácido sulfúrico para os experimentos de operação periódica do reator de leito gotejante de carvão ativado.

| $\tau$<br>(min) | $\sigma$ | $v_G$<br>(mm/s) | $C_{SO_2, e, méd}$<br>(ppm) | $r_{H_2SO_4} \times 10^7$<br>(mol/g.s) |
|-----------------|----------|-----------------|-----------------------------|--|
| 10              | 0,1      | 20              | 500                         | 0,0816                                 |
| 10              | 0,1      | 20              | 1.000                       | 0,0852                                 |
| 10              | 0,1      | 20              | 1.500                       | 0,0855<br>(0,0909)                     |
| 10              | 0,1      | 40              | 500                         | 0,100<br>(0,103)                       |
| 10              | 0,1      | 40              | 1.000                       | 0,222<br>(0,102)                       |
| 10              | 0,1      | 40              | 1.500                       | 0,103                                  |
| 10              | 0,1      | 60              | 500                         | 0,102                                  |
| 10              | 0,1      | 60              | 1.000                       | 0,256<br>(0,170)                       |
| 10              | 0,1      | 60              | 1.500                       | 0,154<br>(0,132)                       |
| 10              | 0,2      | 20              | 500                         | 0,0865                                 |
| 10              | 0,2      | 20              | 1.000                       | 0,0971                                 |
| 10              | 0,2      | 20              | 1.500                       | 0,0855                                 |
| 10              | 0,2      | 40              | 500                         | 0,116                                  |
| 10              | 0,2      | 40              | 1.000                       | 0,153                                  |
| 10              | 0,2      | 40              | 1.500                       | 0,137                                  |
| 10              | 0,2      | 60              | 500                         | 0,111                                  |
| 10              | 0,2      | 60              | 1.000                       | 0,222                                  |
| 10              | 0,2      | 60              | 1.500                       | 0,172<br>(0,182)                       |
| 10              | 0,3      | 20              | 500                         | 0,102                                  |
| 10              | 0,3      | 20              | 1.000                       | 0,102                                  |
| 10              | 0,3      | 20              | 1.500                       | 0,0845                                 |
| 10              | 0,3      | 40              | 500                         | 0,0845<br>(0,0826)                     |
| 10              | 0,3      | 40              | 1.000                       | 0,118<br>(0,108)                       |
| 10              | 0,3      | 40              | 1.500                       | 0,152                                  |
| 10              | 0,3      | 60              | 500                         | 0,102                                  |
| 10              | 0,3      | 60              | 1.000                       | 0,152                                  |
| 10              | 0,3      | 60              | 1.500                       | 0,186                                  |

continua

Tabela 4.1 – Taxas de produção de ácido sulfúrico para os experimentos de operação periódica do reator de leito gotejante de carvão ativado. (continuação)

| $\tau$<br>(min) | $\sigma$ | $v_G$<br>(mm/s) | $C_{SO_2, e, méd}$<br>(ppm) | $r_{H_2SO_4} \times 10^7$<br>(mol/g.s) |
|-----------------|----------|-----------------|-----------------------------|--|
| 20              | 0,1      | 20              | 500                         | 0,0698<br>(0,0934)                     |
| 20              | 0,1      | 20              | 1.000                       | 0,0649                                 |
| 20              | 0,1      | 20              | 1.500                       | 0,0993                                 |
| 20              | 0,1      | 40              | 500                         | 0,0698                                 |
| 20              | 0,1      | 40              | 1.000                       | 0,0683                                 |
| 20              | 0,1      | 40              | 1.500                       | 0,133                                  |
| 20              | 0,1      | 60              | 500                         | 0,0683                                 |
| 20              | 0,1      | 60              | 1.000                       | 0,0850                                 |
| 20              | 0,1      | 60              | 1.500                       | 0,108<br>(0,116)                       |
| 20              | 0,2      | 20              | 500                         | 0,0767                                 |
| 20              | 0,2      | 20              | 1.000                       | 0,0850                                 |
| 20              | 0,2      | 20              | 1.500                       | 0,116                                  |
| 20              | 0,2      | 40              | 500                         | 0,0713<br>(0,0934)                     |
| 20              | 0,2      | 40              | 1.000                       | 0,0850                                 |
| 20              | 0,2      | 40              | 1.500                       | 0,116                                  |
| 20              | 0,2      | 60              | 500                         | 0,0850                                 |
| 20              | 0,2      | 60              | 1.000                       | 0,102<br>(0,119)                       |
| 20              | 0,2      | 60              | 1.500                       | 0,149                                  |
| 20              | 0,3      | 20              | 500                         | 0,0855                                 |
| 20              | 0,3      | 20              | 1.000                       | 0,0855                                 |
| 20              | 0,3      | 20              | 1.500                       | 0,116                                  |
| 20              | 0,3      | 40              | 500                         | 0,0855                                 |
| 20              | 0,3      | 40              | 1.000                       | 0,0993                                 |
| 20              | 0,3      | 40              | 1.500                       | 0,133                                  |
| 20              | 0,3      | 60              | 500                         | 0,0855<br>(0,0993)                     |
| 20              | 0,3      | 60              | 1.000                       | 0,116<br>(0,116)                       |
| 20              | 0,3      | 60              | 1.500                       | 0,182                                  |

Tabela 4.2 – Taxas de produção de ácido sulfúrico para os experimentos de operação contínua do reator de leito gotejante de carvão ativado.

| $v_G$<br>(mm/s) | $C_{SO_2, e, méd}$<br>(ppm) | $r_{H_2SO_4} \times 10^7$<br>(mol/g.s) |
|-----------------|-----------------------------|--|
| 20              | 500                         | 0,0973<br>(0,0811)                     |
| 20              | 1.000                       | 0,0811                                 |
| 20              | 1.500                       | 0,0973                                 |
| 40              | 500                         | 0,0811<br>(0,0811)                     |
| 40              | 1.000                       | 0,0826                                 |
| 40              | 1.500                       | 0,114                                  |
| 60              | 500                         | 0,114<br>(0,0973)                      |
| 60              | 1.000                       | 0,165<br>(0,145)                       |
| 60              | 1.500                       | 0,210                                  |

As taxas calculadas foram uma ordem de grandeza inferiores àquelas apresentadas por Haure (1989), para condições aproximadas de velocidade superficial de gás, período e fração de descarga. Haure (1989) empregou uma concentração de entrada de  $SO_2$  significativamente maior, de 1,3%, menores velocidades superficiais de líquido e um carvão de atividade alta, com constante cinética intrínseca de oxidação alta. Utilizou, também, dois leitos de atividade baixa, contendo carvão comercial com constante cinética intrínseca de oxidação mais baixa: um de densidade alta, com 0,3g de carvão/mL de leito e outro, de densidade baixa, com 0,18g de carvão/mL. A área superficial específica dos dois tipos de carvão ativado, de alta e de baixa atividade, era próxima de 1.100m<sup>2</sup>/g.

Neste trabalho foram utilizados 203,44g de um carvão ativado comercial de área superficial específica mediana (700m<sup>2</sup>/g) em um leito de 80,00mm de altura e 77,92mm de diâmetro. A densidade do leito era, então, de 0,5g de carvão/mL de leito. Para efeito de comparação com os resultados listados na

Tabela 4.1, os resultados do leito de atividade baixa e densidade alta de Haure (1989) são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Taxas de produção de ácido sulfúrico para algumas condições de operação periódica de um reator de leito gotejante de carvão ativado de atividade baixa e densidade alta apresentadas por Haure (1989).

| $\tau$<br>(min) | $\sigma$ | $v_G$<br>(mm/s) | $v_L$<br>(mm/s) | $r_{H_2SO_4} \times 10^7$<br>(mol/g.s) |
|-----------------|----------|-----------------|-----------------|--|
| 10              | 0,1      | 23,68           | 0,29            | 0,530                                  |
| 10              | 0,1      | 22,98           | 0,29            | 0,416                                  |
| 10              | 0,1      | 22,90           | 0,29            | 0,466                                  |

Para ilustrar o potencial de produção de soluções mais concentradas de ácido sulfúrico a partir de diferentes condições experimentais, a Tabela 4.4 lista algumas das taxas obtidas por Haure (1989) com o leito de atividade alta.

Tabela 4.4 – Taxas de produção de ácido sulfúrico para algumas condições de operação periódica de um reator de leito gotejante de carvão ativado de atividade alta, apresentadas por Haure (1989).

| $\tau$<br>(min) | $\sigma$ | $v_G$<br>(mm/s) | $v_L$<br>(mm/s) | $r_{H_2SO_4} \times 10^7$<br>(mol/g.s) |
|-----------------|----------|-----------------|-----------------|--|
| 10              | 0,1      | 23,50           | 0,332           | 0,890                                  |
| 20              | 0,1      | 23,36           | 0,332           | 0,935                                  |
| 20              | 0,1      | 24,29           | 0,332           | 0,920                                  |
| 10              | 0,25     | 22,47           | 0,829           | 0,664                                  |
| 20              | 0,25     | 23,42           | 0,780           | 0,969                                  |
| 20              | 0,25     | 23,75           | 0,763           | 0,743                                  |
| 20              | 0,25     | 23,21           | 0,746           | 0,827                                  |

O aumento das taxas de produção de ácido sulfúrico pode ser conseguido empregando-se carvões ativados contendo uma distribuição de tamanho de poros mais apropriada ou tratados quimicamente para tornar disponíveis mais sítios ativos antes bloqueados por complexos C–O estáveis (DeBARR & LIZZIO, 1997;

LIZZIO & DeBARR, 1997; RAYMUNDO-PIÑERO et al., 2000). Metzinger et al. (1994) empregaram um catalisador impregnado com platina, com maior área superficial específica (por volta de  $1.800\text{m}^2/\text{g}$ ) que carvões ativados comuns. Porém o alto custo do material tornaria inviável sua utilização em instalações que lidassem com grandes vazões de poluente.

A solução produzida pode ser reciclada e utilizada na própria lavagem do leito (METZINGER et al., 1994). Todavia, a presença de ácido sulfúrico na solução de lavagem acima de um determinado limite pode inibir a dissolução do  $\text{SO}_2$  e, portanto o transporte do gás até a superfície do catalisador (HARTMAN & COUGHLIN, 1972).

Os parâmetros de operação periódica também podem ser manipulados. Diminuir a fração de descarga mantendo-se o período fixo ou aumentar o período com uma fração de descarga constante foram recursos empregados por Lee et al. (1995) e Lee et al. (1996a e 1996b) para se obter soluções mais concentradas. É preciso respeitar, porém, o tempo mínimo de lavagem requerido para a restauração do leito. De forma análoga, a velocidade superficial de líquido pode ser reduzida (HAURE et al., 1989, HAURE et al., 1990).

Muitas vezes, porém, o aumento das taxas de produção de ácido sulfúrico, por conta de uma alta concentração de entrada de  $\text{SO}_2$  ou das reduzidas frações de descarga e de velocidade superficial de líquido, implicam em menores eficiências de remoção do poluente, conforme indicado nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16. Em termos dos limites de concentração de gás aceitáveis, isso tornaria inviável o tratamento de emissões contendo  $\text{SO}_2$  exclusivamente através da operação periódica.

Além de tornar possível a obtenção de um ácido mais concentrado que na operação contínua, a operação periódica apresenta menor perda de carga através do leito.

As perdas de carga no leito foram baixas, mesmo nas maiores velocidades superficiais de gás e as medidas eram imprecisas. Entretanto, houve uma diferença significativa nos valores de perda de carga entre as partes do ciclo em que ambas as fases escoavam concorrentemente e as partes em que havia a passagem apenas do gás. A Figura 4.26 traz as perdas de carga do escoamento do gás e do escoamento conjunto de gás e líquido através do leito.

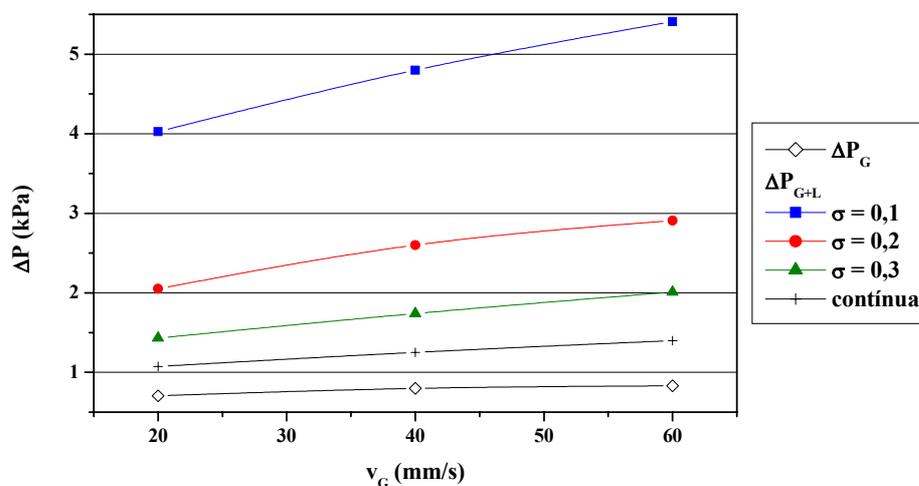


Figura 4.26 – Perdas de carga através do leito para os experimentos de operação contínua e de operação periódica, com  $v_L = 2\text{mm/s}$ .

À semelhança de Metzinger et al. (1994), vê-se que as diferentes durações da lavagem produziram perdas de carga distintas, graças à alteração do “hold-up” estático do líquido. Essa observação contradiz os dados levantados por Hasokowati et al. (1994), que indicaram que a operação periódica não afetou o tempo de drenagem e a quantidade de líquido retida no leito.

Embora, durante a maior parte dos ciclos, as perdas de carga apresentadas pelo modo periódico de operação do leito tenham sido menores que aquelas do modo contínuo, da observação da Figura 4.26 percebe-se que a introdução de uma fase adicional durante o escoamento do gás aumentou significativamente a diferença de pressão medida. Assim, para que o escoamento da fase líquida não perturbe em demasia as vazões dos gases que atravessam o leito, é necessário o uso de um compressor capaz de vencer a resistência ao escoamento do ar e do  $\text{SO}_2$ . Em geral, o compressor selecionado é do tipo de deslocamento positivo, como por exemplo o compressor por anel de líquido.

A ausência de melhora significativa da taxa de remoção a partir da interrupção periódica do escoamento de líquido indica que a vantagem dessa forma de operação é o potencial para a produção de ácidos mais concentrados com menores perdas de carga através do leito, sem perdas significativas de carvão. A perda de carga é um fator importante a ser considerado pois a recompressão do gás aumenta substancialmente o custo da depuração dos gases (LEE et al., 1995).

Segundo Metzinger et al. (1994), a produção de um ácido moderadamente concentrado só seria factível em pequenas instalações industriais em que se utilizasse de modo econômico um carvão ativado especialmente preparado, como o impregnado com platina. Nessas instalações, operadas em temperaturas maiores que a ambiente ( $\cong 80^\circ\text{C}$ ) e com velocidades espaciais de gás reduzidas, a absorção do  $\text{SO}_2$  seria mais lenta e a fração convertida em ácido sulfúrico aumentaria. A reciclagem do ácido seria capaz de manter níveis altos de remoção no leito e de produzir um ácido gradualmente mais concentrado, desde que a solubilidade do

oxigênio em solução aquosa não fosse muito reduzida. A validade dessas hipóteses já havia sido confirmada por Gangwal et al. (1993).

Grandes unidades geradoras do dióxido de enxofre como fundições e usinas termelétricas seriam capazes de produzir apenas soluções muito diluídas e, por limitações econômicas, deveriam empregar o carvão ativado comum como catalisador. Mais uma vez a reciclagem do ácido na etapa de lavagem constituiria uma alternativa interessante ao uso da água.

De qualquer forma, verificou-se neste trabalho que a operação contínua foi capaz de tratar praticamente 100% do gás. Por sua vez, a operação periódica produziu ácido sulfúrico mais concentrado e possibilitou boas eficiências de remoção, sugerindo que esse processo pode ser aperfeiçoado ao se empregar a reciclagem da solução líquida produzida na lavagem do leito, economizando um importante recurso natural como a água. Entretanto, a produção de ácido sulfúrico não deve ser encarada como um fim em si para a operação periódica, uma vez que o principal objetivo dessa via de tratamento do gás é o abatimento do dióxido de enxofre.

## 5. CONCLUSÕES

A realização dos experimentos e das réplicas nesse estudo permitiu concluir, para as condições experimentais, que:

- a) O processo de oxidação do  $\text{SO}_2$  em leito fixo de carvão ativado comum, com descarga periódica de água, forneceu eficiências médias de remoção do poluente de 40 a 100%, aproximadamente;
- b) No caso da operação periódica, o desempenho do processo de tratamento do poluente foi mais influenciado pela variação da velocidade superficial de gás. Adicionalmente, a remoção de  $\text{SO}_2$  foi mais efetiva ao se diminuir o período e se aumentar a fração de descarga;
- c) As eficiências de remoção obtidas na operação contínua foram de praticamente 100% em todos os casos;
- d) Nas soluções produzidas pela lavagem periódica com água foram obtidas taxas de produção de ácido sulfúrico de  $0,649 \times 10^{-8}$  a  $0,256 \times 10^{-7}$  mol/g catalisador.s;
- e) No caso da operação contínua, as taxas de produção de ácido sulfúrico variaram entre  $0,811 \times 10^{-8}$  e  $0,210 \times 10^{-7}$  mol/g catalisador.s;

- f) Os resultados da taxa de produção de ácido sulfúrico não apresentaram tendência clara de comportamento, quando analisadas paralelamente às eficiências médias de remoção do dióxido de enxofre;
- g) Em algumas situações, a operação periódica do leito permitiu obter taxas de produção de ácido sulfúrico maiores que as da operação em estado estacionário;
- h) A vantagem oferecida pela interrupção periódica do escoamento de líquido é o potencial para a produção de ácido sulfúrico mais concentrado, com menor perda de carga através do leito, com baixas perdas de carvão;
- i) Em vista das baixas concentrações medidas de ácido sulfúrico, a reciclagem das soluções produzidas na lavagem do catalisador constituiria uma alternativa viável ao uso da água;
- j) A literatura referente à operação periódica do leito fixo de carvão ativado para tratamento do dióxido de enxofre ressalta as vantagens do processo com base nos resultados de produção de ácido sulfúrico. Entretanto, conforme demonstrado anteriormente, taxas de produção de ácido sulfúrico maiores foram obtidas nas maiores velocidades superficiais de gás e com as maiores concentrações iniciais de  $\text{SO}_2$ , que implicaram nas menores eficiências de remoção. Assim, sugere-se que a operação periódica seja empregada como pré-tratamento das emissões de gases.

## 6. SUGESTÕES

Para a continuidade do trabalho, são listadas as seguintes sugestões:

### 6.1 Alterações na unidade experimental

- a) Montar uma linha de reciclo de ácido, para que as soluções diluídas produzidas na lavagem pudessem ser utilizadas nas descargas subseqüentes. Isso permitiria a obtenção de taxas maiores de produção de ácido sulfúrico com a economia de água;
- b) Instalar um circuito de aquecimento do reator, com isolamento térmico para o estudo do tratamento do SO<sub>2</sub> em temperaturas maiores que a ambiente;
- c) Instalar uma série de termopares em diferentes posições axiais e radiais do leito para se verificar eventuais flutuações de temperatura e o surgimento de “pontos quentes”. Assim, seriam mais claramente identificados os mecanismos cinéticos e de transferência de massa intervenientes no processo, além de se constatar o desempenho eficiente do leito como um todo no tratamento do poluente.

## 6.2 Estudos futuros

- a) Estudar o processo de tratamento variando-se o tamanho e o tipo das partículas de carvão ativado;
- b) Verificar a eficiência de remoção do poluente de uma mistura simulando os gases de combustão no lugar da mistura de ar e SO<sub>2</sub>;
- c) Analisar o uso de soluções ácidas produzidas na lavagem do leito nas descargas subsequentes para se obter ácido sulfúrico mais concentrado;
- d) Realizar o processo de tratamento do dióxido de enxofre em temperaturas maiores que a do ambiente;
- e) Realizar a variação de escala do sistema para otimizar o uso dos recursos de pesquisa e desenvolvimento e atestar a real aplicabilidade da operação periódica do leito fixo de carvão ativado para o tratamento do dióxido de enxofre de grandes fontes emissoras;
- f) Propor a modelagem matemática do processo, identificando qual é o mecanismo limitante, se a difusão do SO<sub>2</sub>, a adsorção nos poros de carvão ativado, a reação ou a dessorção, a partir do ajuste de equações que contenham parâmetros característicos de cada abordagem.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUZZOLI, F.A.G. **Remoção de poluente gasoso dióxido de enxofre por oxidação em um reator de carvão ativado operado periodicamente**. 2000, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- BAIRD, C. **Environmental chemistry**. 2<sup>nd</sup>. ed. New York : W.H. Freeman and Company, 1998. 557 p.
- BERRUTI, F.; HUDGINS, R.R.; RHODES, E.; SICARDI, S. Oxidation of sulfur dioxide in a trickle-bed reactor: a study of reactor modelling. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 62, p. 644-650, 1984.
- BRASIL. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. **Legislação Estadual: Controle de Poluição Ambiental do Estado de São Paulo** (atualizada até Setembro de 1995). São Paulo : CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1995. 300 p.
- CASQUEIRA, R.G. **Depuração do poluente gasoso dióxido de enxofre em um leito fluidizado binário através da reação com hidróxido de cálcio comercial**. 1999, 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- DAVTYAN, O.K.; OVCHINIKOVA, E.N. Chemisorption and the oxidation of sulfur dioxide on solid catalysts at room temperature. **Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.**, v. 104, p. 857-860, 1955.
- DeBARR, J.A.; LIZZIO, A.A. Adsorption of SO<sub>2</sub> on bituminous coal char and activated carbon fiber. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 267-271, 1997.
- DERBYSHIRE, F.; JAGTOYEN, M.; ANDREWS, R.; RAO, A.; MARTIN-GULLÓN, I.; GRULKE, E.A. Carbon materials in environmental applications. **Chemistry and physics of carbon**, v. 27, p. 1-66, 2001.
- DUDUKOVIĆ, M.P.; LARACHI, F.; MILLS, P.L. Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends. **Catalysis Reviews**, v. 44, n. 1, p. 123-246, 2002.
- FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS/CETEC, Belo Horizonte. **Série de publicações técnicas, carvão vegetal - destilação - carvoejamento - propriedades - controle de qualidade**. Belo Horizonte, 1982. 175 p.

- GANGWAL, S.K.; HOWE, G.B.; SPIVEY, J.J.; SILVESTON, P.L.; HUDGINS, R.R.; METZINGER, J.G. Low-temperature carbon-based process for flue-gas cleanup. **Environmental Progress**, v. 12, n. 2, p. 128-132, 1993.
- HARTMAN, M.; COUGHLIN, R.W. Oxidation of SO<sub>2</sub> in a trickle-bed reactor packed with carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 867-880, 1972.
- HASOKOWATI, W.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L. Loading, draining and hold-up in periodically operated trickle-bed reactors. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 72, p. 405-410, June 1994.
- HAURE, P.M. **Periodic operation of a trickle bed reactor**. 1989, 317 s. Thesis (PhD in Chemical Engineering) – University of Waterloo, Ontario, Canada.
- HAURE, P.M.; BOGDASHEV, S.M.; BUNIMOVICH, M.; STEGASOV, A.N.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L. Thermal waves in the periodic operation of a trickle-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 8, p. 2255-2261, 1990a.
- HAURE, P.M.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L. Periodic operation of a trickle-bed reactor. **AIChE Journal**, v. 35, n. 9, p. 1437-1444, 1989.
- HAURE, P.M.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L. Steady-state models for SO<sub>2</sub> oxidation in a trickle-bed reactor. **The Chemical Engineering Journal**, v. 43, p. 121-125, 1990b.
- HAURE, P.M.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L. Investigation of SO<sub>2</sub> oxidation rates in trickle-bed reactors operating at low liquid flow rates. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 70, p. 600-603, 1992.
- HERZKOWITZ, M.; SMITH, J.M. Liquid distribution in trickle-bed reactors, Part I: Flow measurements. **AIChE Journal**, v. 24, n. 3, p. 439-450, 1978.
- KEY, M.M.; et al. **Occupational diseases: a guide to their recognition**. Washington : U.S. Department of Health, Education and Welfare, 1997. 608 p.
- KIARED, K.; ZOULALIAN, A. Study and modelling of catalytic sulfur dioxide oxidation in “verlifix” three phase reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 13/14, p. 3705-3712, 1992.
- KOMIYAMA, H.; SMITH, J.M. Sulfur dioxide oxidation in slurries of activated carbon. **AIChE Journal**, v. 21, p. 664-676, 1975.
- LEE, J.K.; FERRERO, S.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L. Catalytic SO<sub>2</sub> oxidation in a periodically operated trickle-bed reactor. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 74, p. 706-712, October 1996a.

- LEE, J.K.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L. A cycled trickle-bed reactor for SO<sub>2</sub> oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 16, p. 2523-2530, 1995.
- LEE, J.K.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L. SO<sub>2</sub> oxidation in a periodically operated trickle bed: comparison of activated carbon catalysts. **Environmental Progress**, v. 15, n. 4, p. 239-244, Winter 1996b.
- LIZZIO, A.A.; DEBARR, J.A. Mechanism of SO<sub>2</sub> removal by carbon. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 284-291, 1997.
- MANAHAN, A. **Environmental chemistry**. 6<sup>th</sup>. ed. New York : Lewis Publishers, Inc., 1996. 811 p.
- MATA, A.R.; SMITH, J.M. Oxidation of sulfur dioxide in a trickle-bed reactor. **The Chemical Engineering Journal**, v. 22, p. 229-235, 1981.
- MATROS, Y.S. Forced unsteady-state processes in heterogeneous catalytic reactors. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 74, p. 566-578, 1996.
- METZINGER, J.V.; HASOKOWATI, W.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L.; GANGWAL, S. Application of a periodically operated trickle-bed to sulfur removal from stack gas. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 13/14, p. 3723-3727, 1992.
- METZINGER, J.V.; KÜHTER, A.; SILVESTON, P.L.; GANGWAL, S.K. A novel periodic reactor for scrubbing SO<sub>2</sub> from industrial stack gases. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 24A, p. 4533-4546, 1994.
- MORAES JR., D. **Metodologia para o estudo de um sistema biológico de tratamento de emissões gasosas e aplicação na depuração do gás amoníaco**. 1991, 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- PISANI JR., R. **Desenvolvimento de uma unidade experimental para o tratamento do poluente gasoso dióxido de enxofre com calcário dolomítico calcinado em um leito fluidizado binário**. 1997, 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- PISANI JR., R. **Estudo comparativo do tratamento do poluente gasoso dióxido de enxofre com o calcário dolomítico e a cal hidratada em um leito fluidizado binário**. 2002, 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

- PIZZO, S.M. **Unidade experimental para a remoção do poluente gasoso dióxido de enxofre em leito gotejante de carvão ativado com descarga periódica.** 1998, 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- PIZZO, S.M.; MORAES JR., D.; FERNANDES, F.A.N.; KOBAYASI, M.S.; PAZINI, R.J. Analysis of liquid distribution in a packed column on a pilot scale. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 7, p. 2844-2849, 1998.
- RAVINDRA, P.V.; RAO, D.P.; RAO, M.S. A model for the oxidation of sulfur dioxide in a trickle-bed reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 12, p. 5125-5132, 1997.
- RAYMUNDO-PIÑERO, E.; CAZORLA-AMORÓS, D.; SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C.; LINARES-SOLANO, A. Factors controlling the SO<sub>2</sub> removal by porous carbons: relevance of the SO<sub>2</sub> oxidation step. **Carbon**, v. 38, p. 335-344, 2000.
- RUBIO, B.; IZQUIERDO, M.T. Low cost adsorbents for low temperature cleaning of flue gases. **Fuel**, v. 77, n. 6, p. 631-637, 1998.
- SEABURN, J.T.; ENGEL, A.J. Sorption of sulfur dioxide by suspension of activated carbon in water. **AIChE Symposium Series**, n. 134, v. 69, p. 71, 1973.
- SIE, S.T.; KRISHNA, R. Process development and scale-up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 14, p. 203-252, 1998.
- SIEDLEWSKI, Y.U. The mechanism of catalytic oxidation on activated carbon, the role of free carbon radicals in the oxidation of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>. **International Chemical Engineering**, v. 5, p. 608, 1965.
- SILVESTON, P.L.; HUDGINS, R.R.; RENKEN, A. Periodic operation of catalytic reactors – introduction and overview. **Catalysis Today**, v. 25, p. 91-112, 1995.
- STEGASOV, A.N.; KIRILLOV, V.A.; SILVESTON, P.L. Modelling of catalytic SO<sub>2</sub> oxidation for continuous and periodic liquid flow through a trickle-bed. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 22, p. 3699-3710, 1994.
- SUYADAL, Y.; OGUZ, H. Oxidation of SO<sub>2</sub> in a trickle bed reactor packed with activated carbon at low liquid flow rates. **Chemical & Engineering Technology**, v. 23, p. 619-622, 2000.

VLADEA, R.V.; HINRICHS, N.; HUDGINS, R.R.; SUPPIAH, S.; SILVESTON, P.L. High-efficiency structured-packing catalysts with activated carbon for SO<sub>2</sub> oxidation from flue gas. **Energy & Fuels**, v. 11, n. 2, p. 277-283, 1997.

VOGEL, A.I. **Análise inorgânica quantitativa**. 4<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro : Editora Guanabara, 1981. 690 p.

VOGEL, A.I. **Química analítica qualitativa**. 5<sup>a</sup>. ed. São Paulo : Mestre Jou, 1981. 634 p.

ZWIJNENBURG, A.; STANKIEWICZ, A.; MOULIJN, J.A. Dynamic operation of chemical reactors: friend or foe? **Chemical Engineering Progress**, p. 39-47, November 1998.

## ANEXO I: DADOS EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÃO DE SO<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO DOS ENSAIOS PRELIMINARES

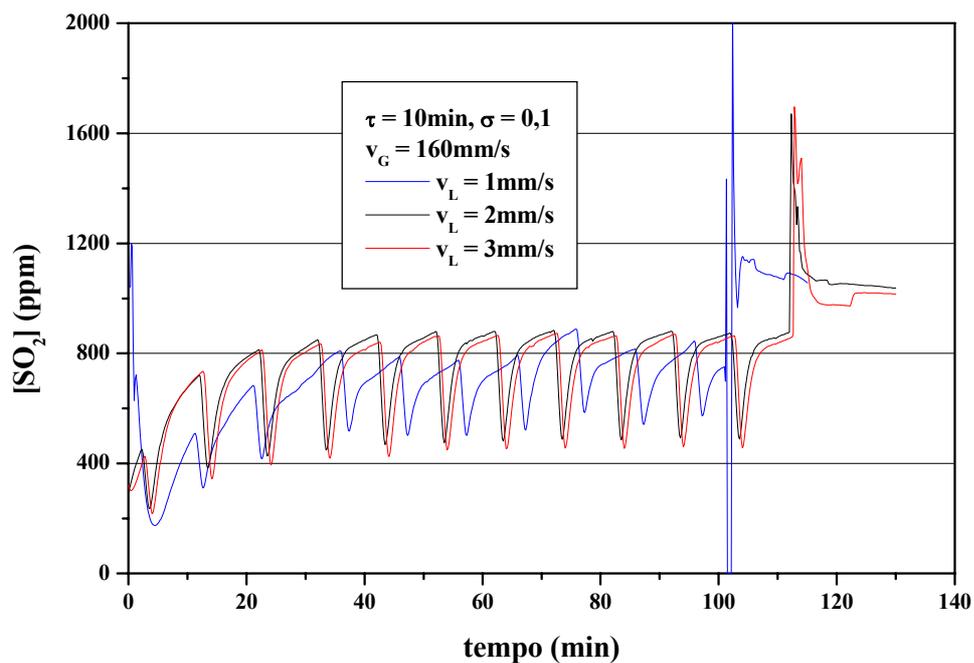


Figura I.1 – Concentrações de saída de SO<sub>2</sub> dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 10 \text{ min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 160 \text{ mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2 \text{ e } 3 \text{ mm/s}$  e concentração inicial de 1.000ppm.

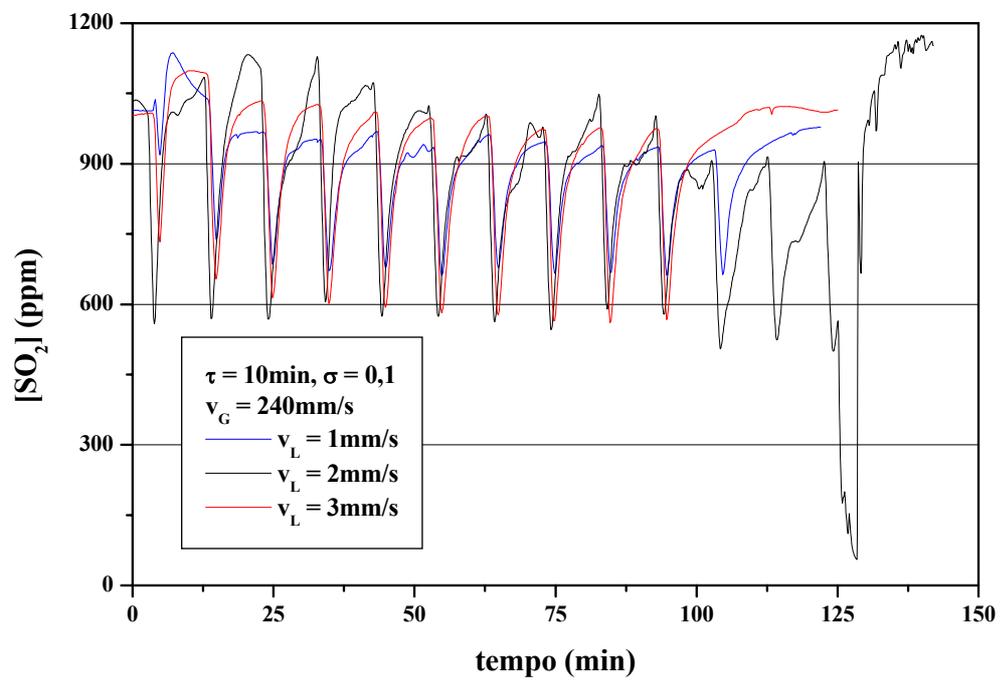


Figura I.2 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 10 \text{ min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 240 \text{ mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3 \text{ mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000 \text{ ppm}$ .

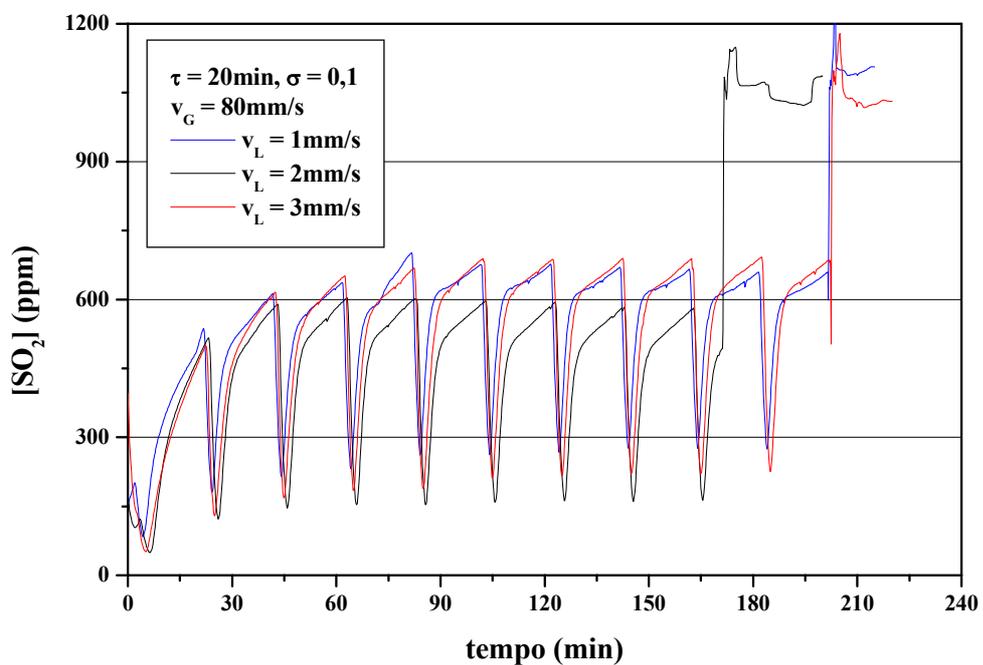


Figura I.3 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 20 \text{ min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 80 \text{ mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3 \text{ mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000 \text{ ppm}$ .

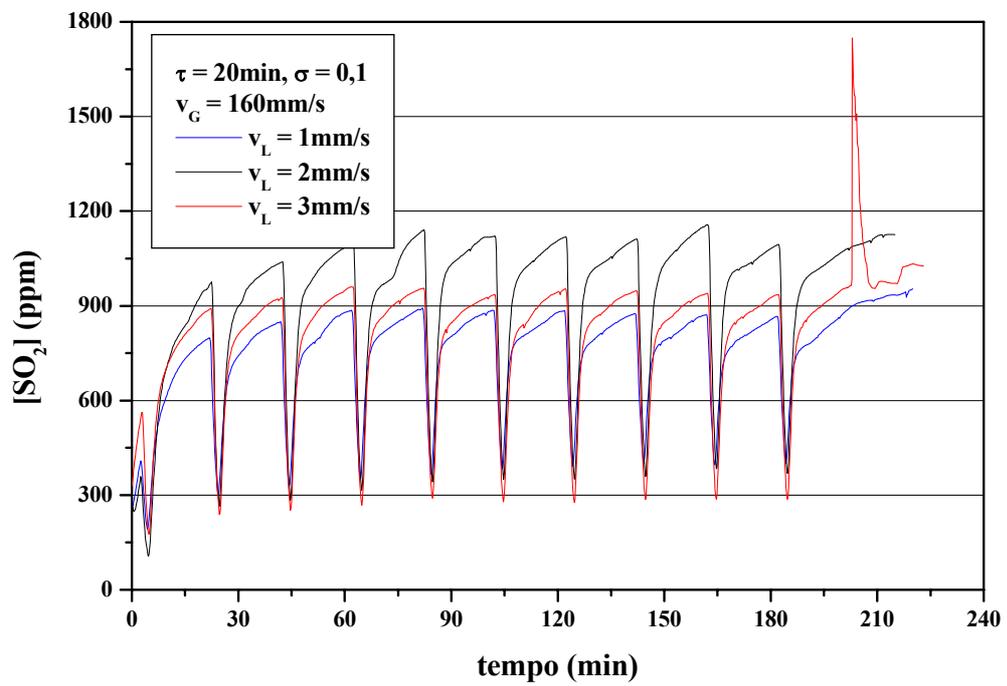


Figura I.4 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 20 \text{ min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 160 \text{ mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2 \text{ e } 3 \text{ mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000 \text{ ppm}$ .

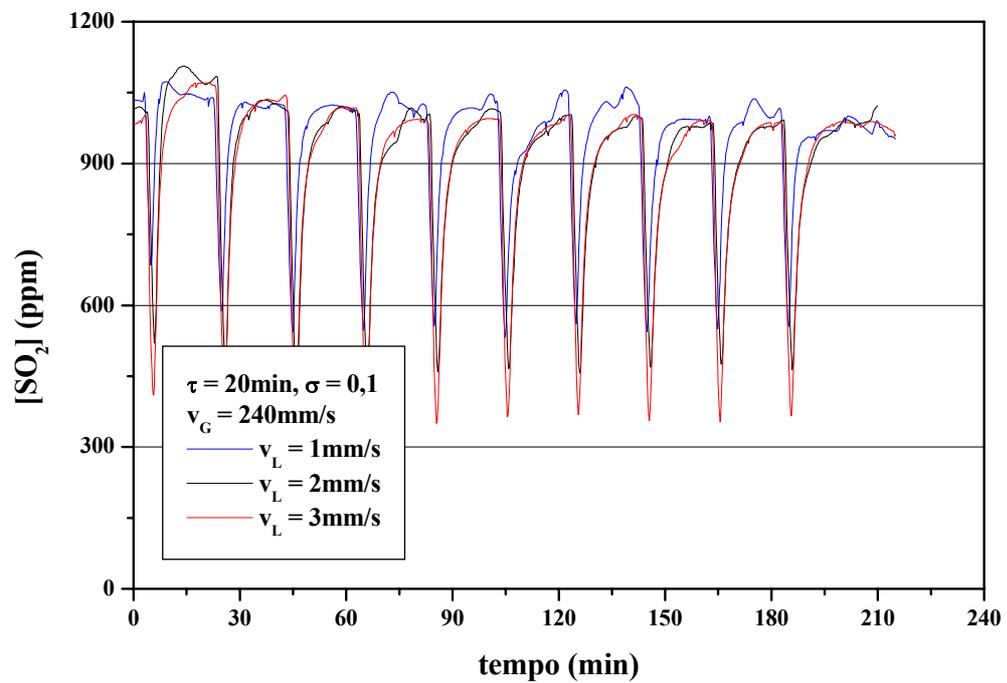


Figura I.5 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 20 \text{ min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 240 \text{ mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3 \text{ mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000 \text{ ppm}$ .

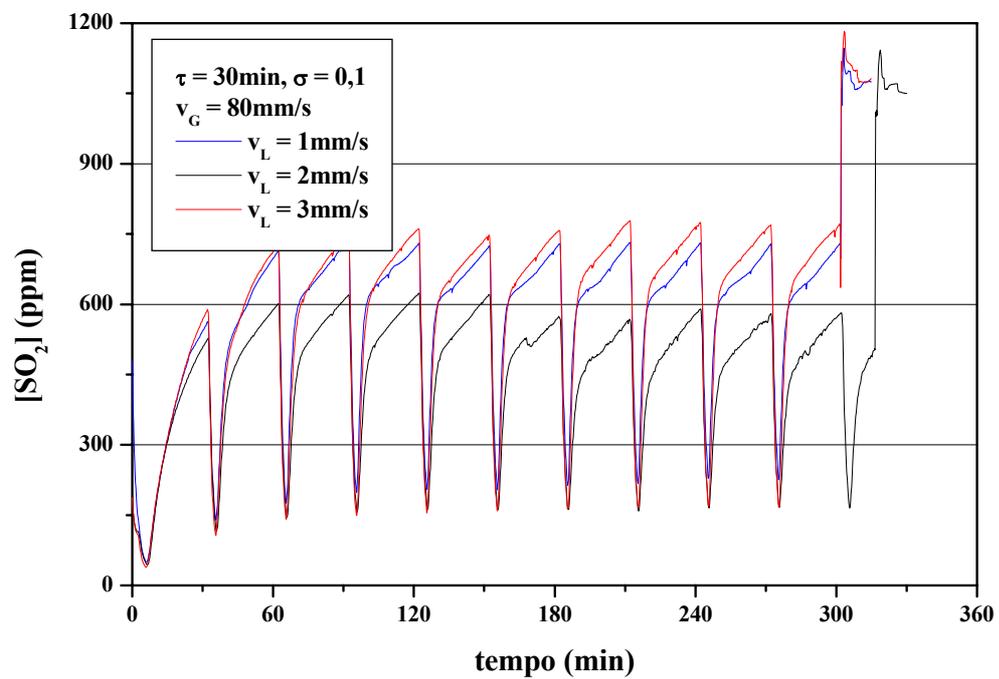


Figura I.6 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 30 \text{ min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 80 \text{ mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3 \text{ mm/s}$  e concentração inicial de  $1.000 \text{ ppm}$ .

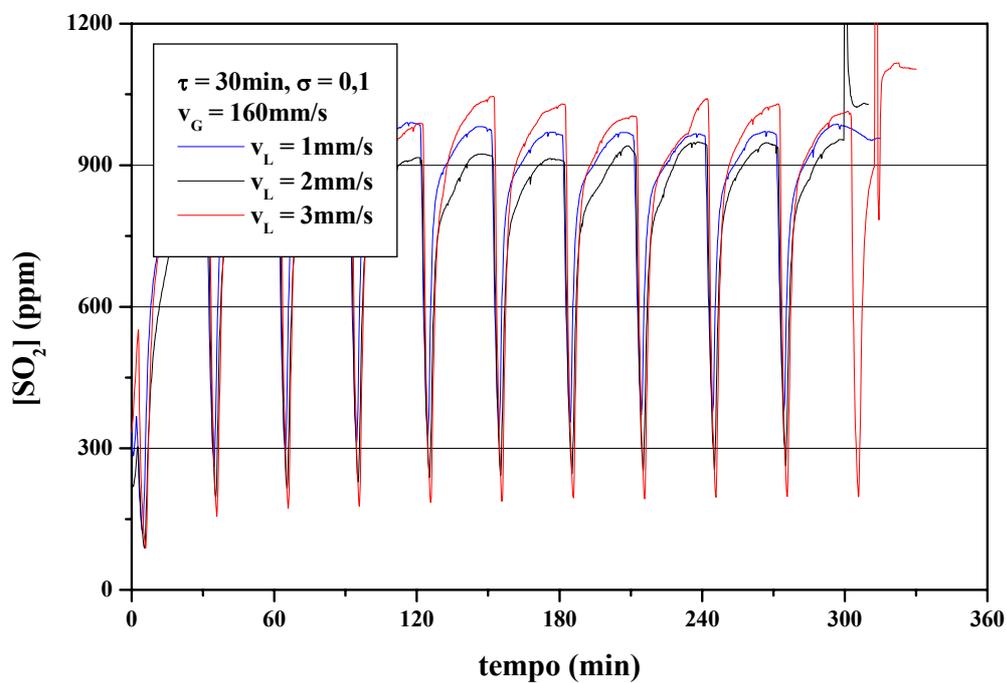


Figura I.7 – Concentrações de saída de  $\text{SO}_2$  dos experimentos em operação periódica para  $\tau = 30 \text{ min}$ . Outras condições experimentais empregadas:  $v_G = 160 \text{ mm/s}$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $v_L = 1, 2$  e  $3 \text{ mm/s}$  e concentração inicial de 1.000 ppm.

**ANEXO II: DADOS EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÃO DE SO<sub>2</sub> E DE TEMPERATURA DO LEITO EM FUNÇÃO DO TEMPO DOS ENSAIOS DE OPERAÇÃO PERIÓDICA**

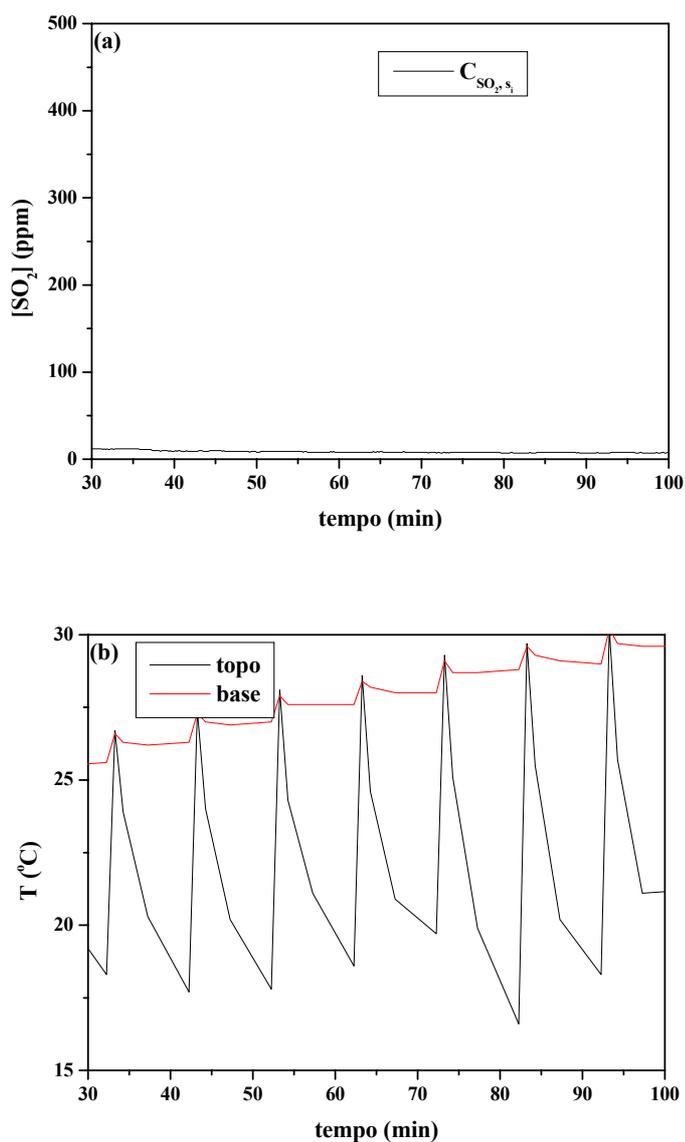


Figura II.1 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

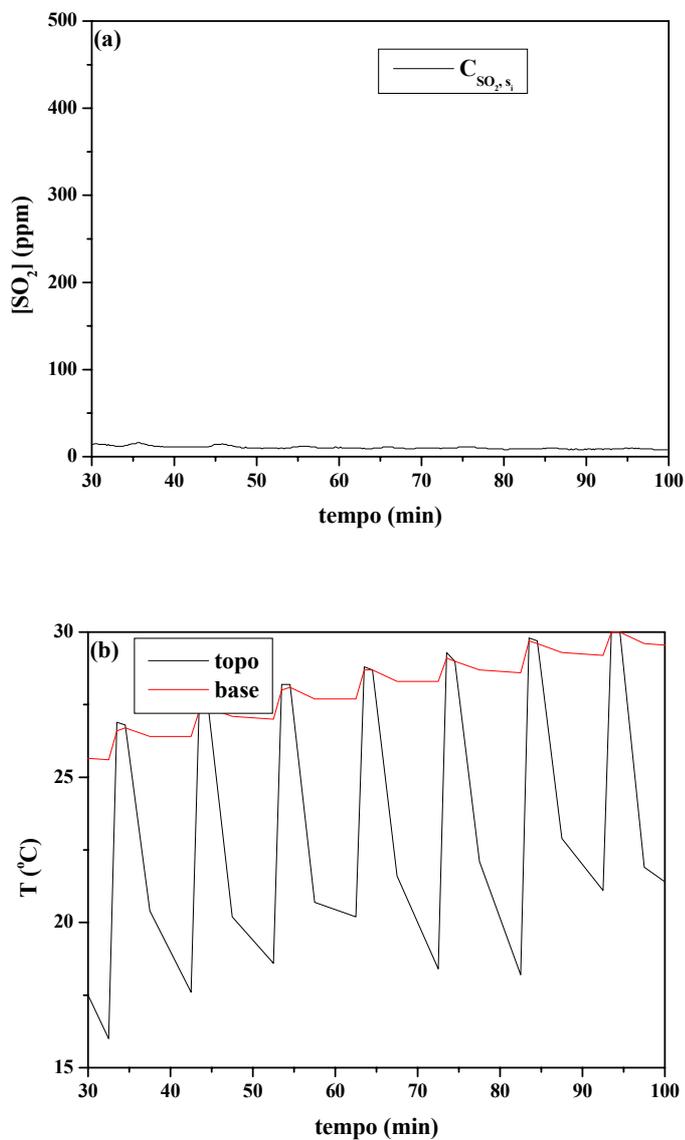


Figura II.2 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

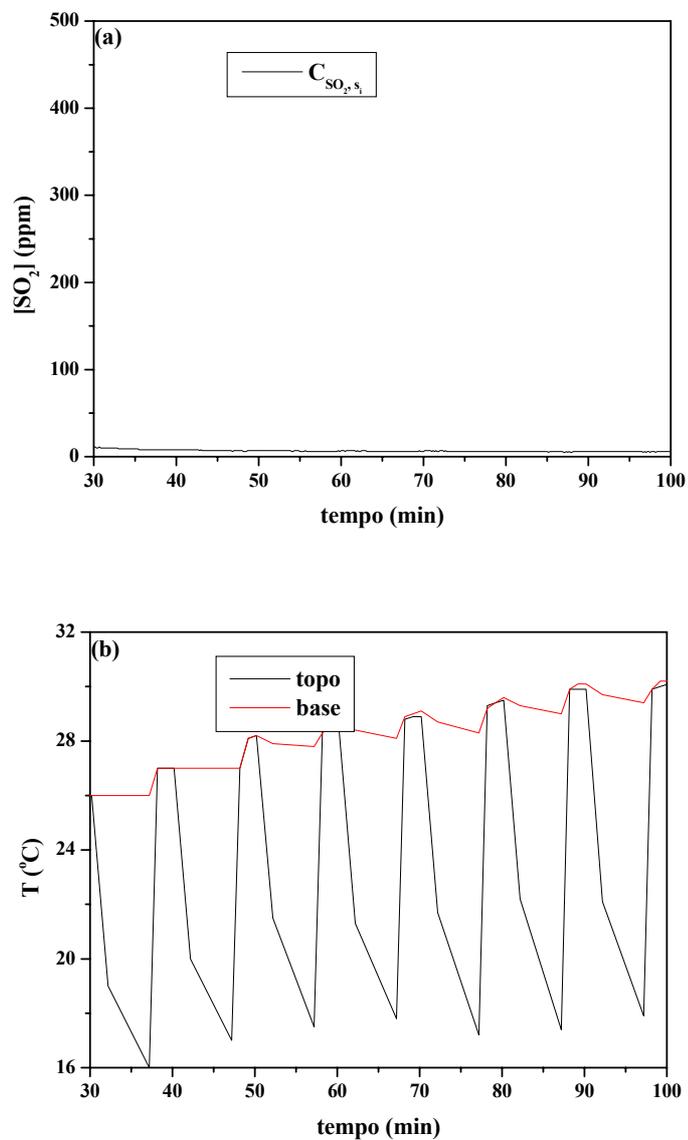


Figura II.3 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

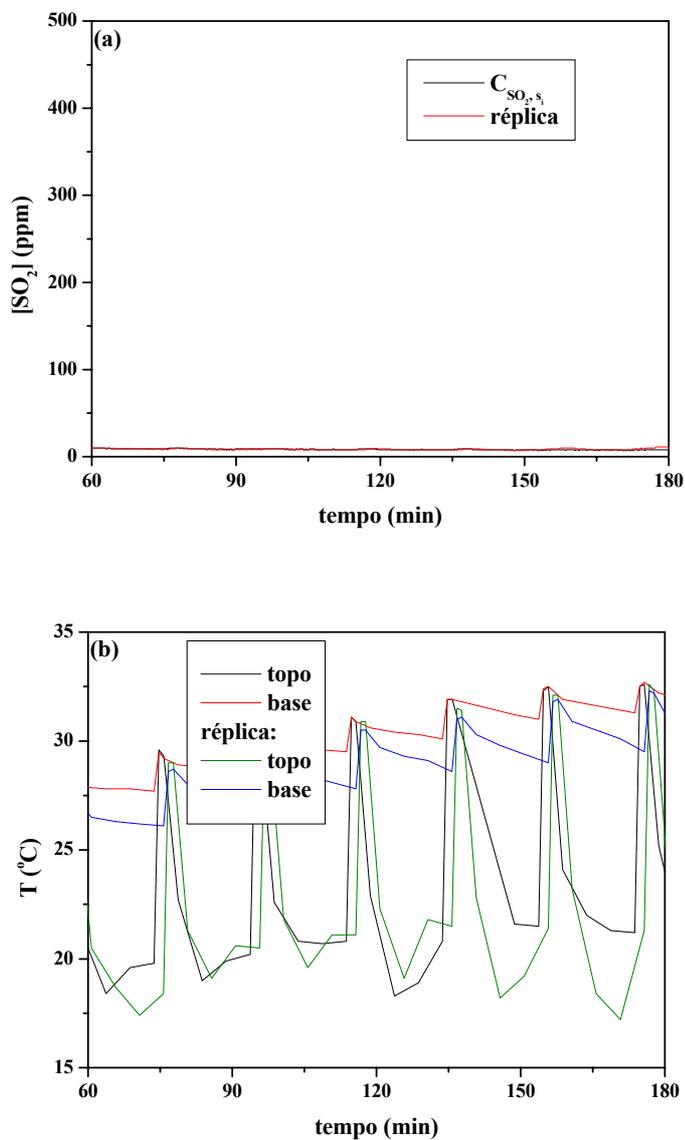


Figura II.4 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

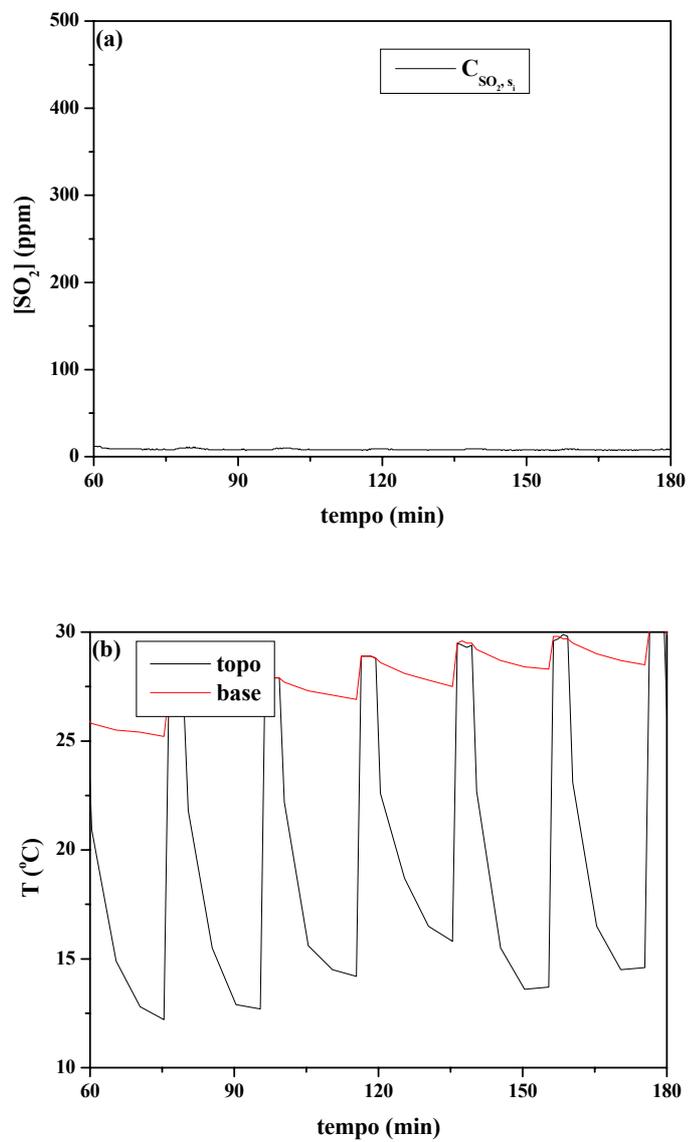


Figura II.5 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

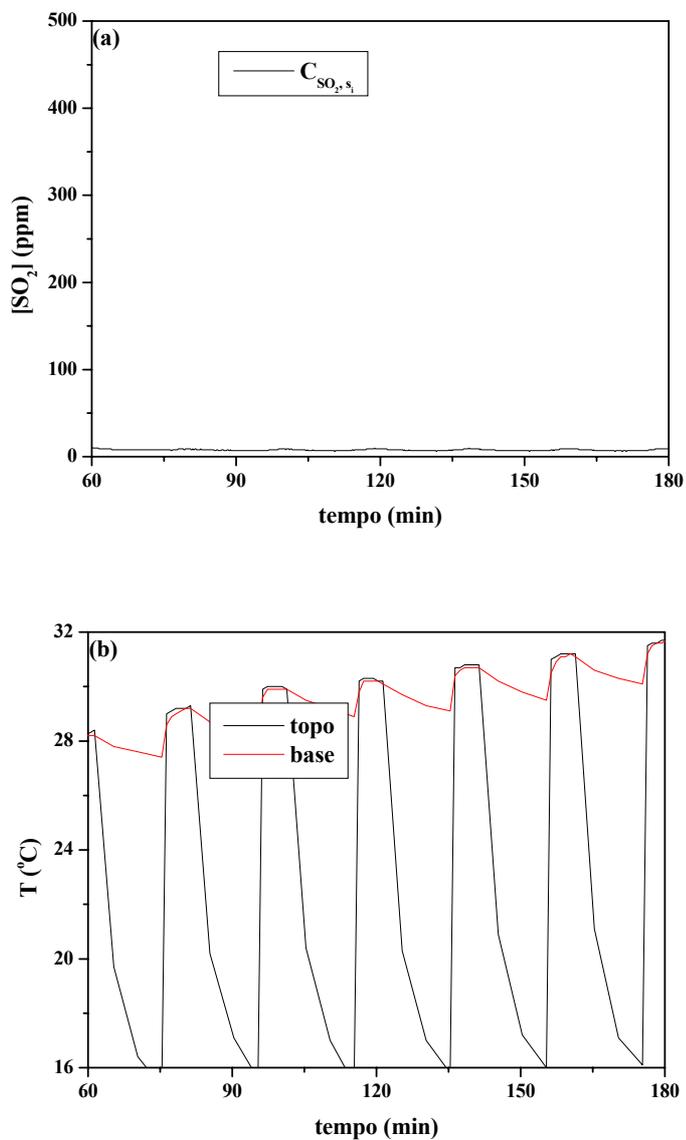


Figura II.6 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

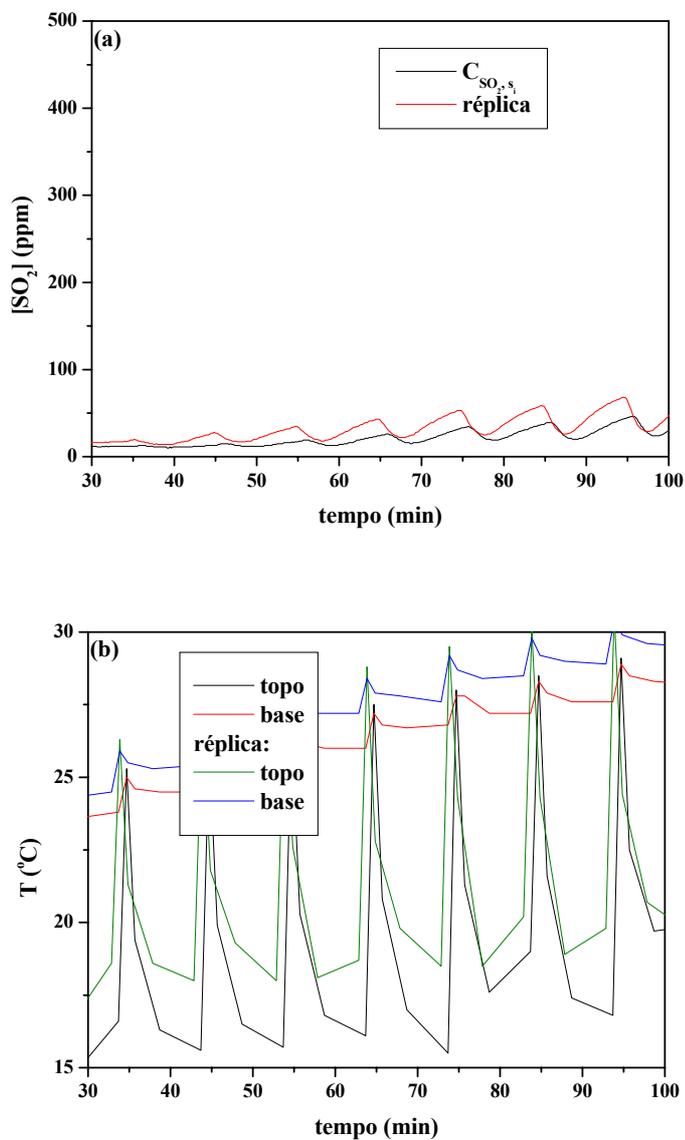


Figura II.7 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

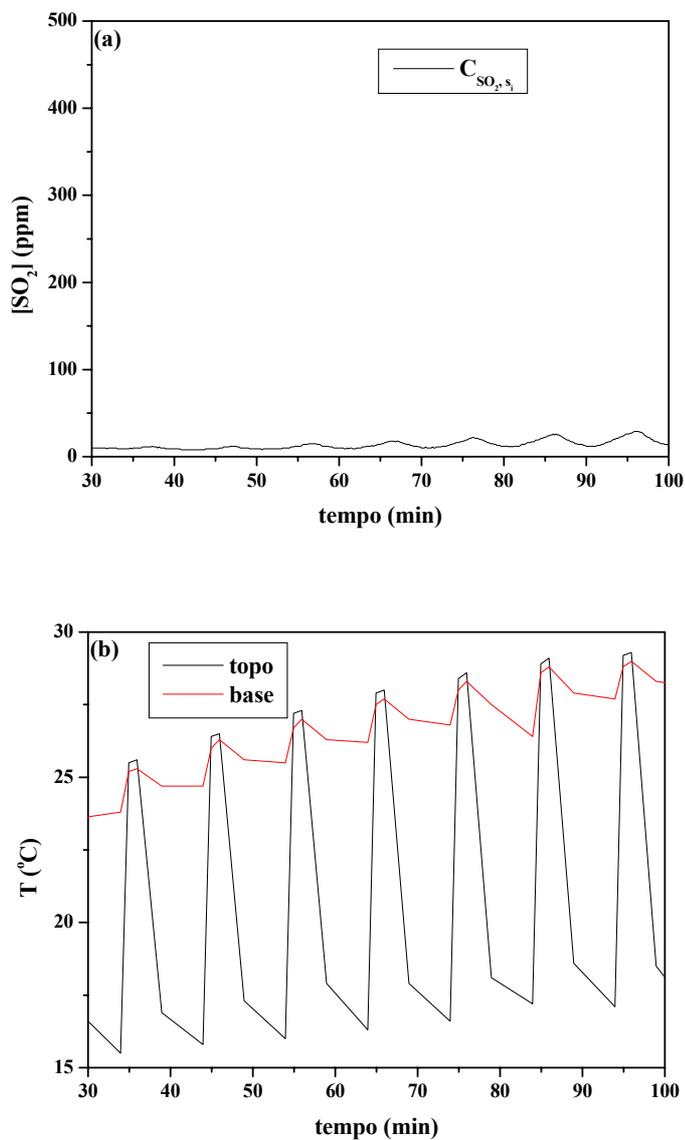


Figura II.8 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

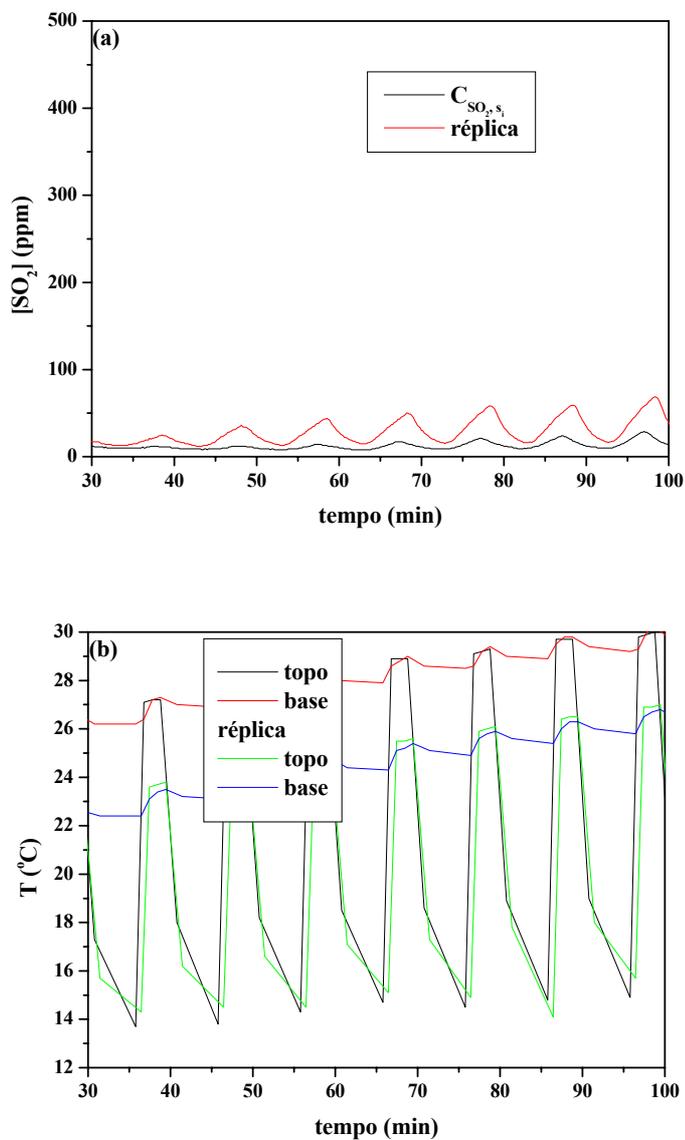


Figura II.9 – Variação da concentração de saída de  $SO_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^{\circ}C$ .

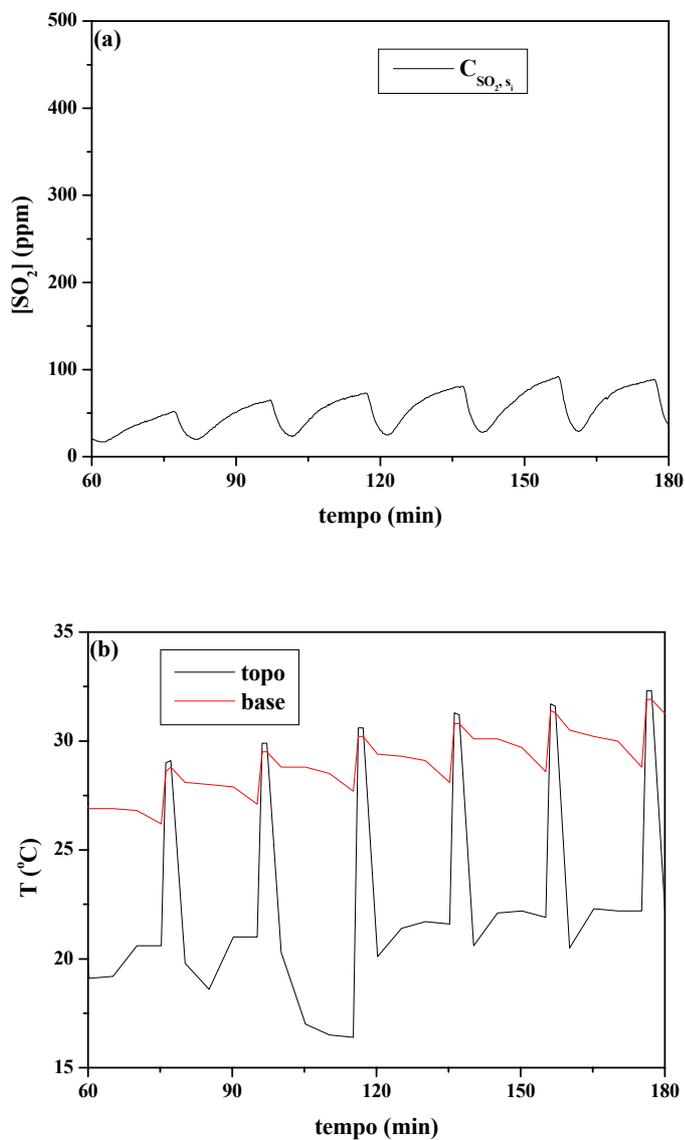


Figura II.10 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

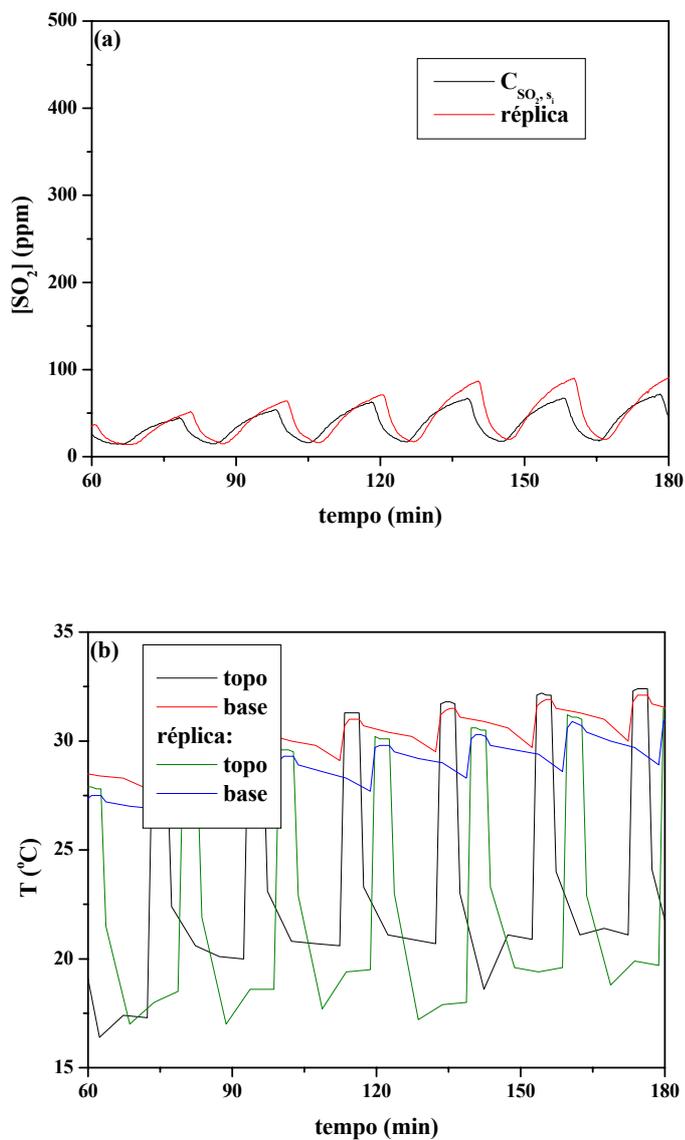


Figura II.11 – Variação da concentração de saída de  $SO_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^{\circ}C$ .

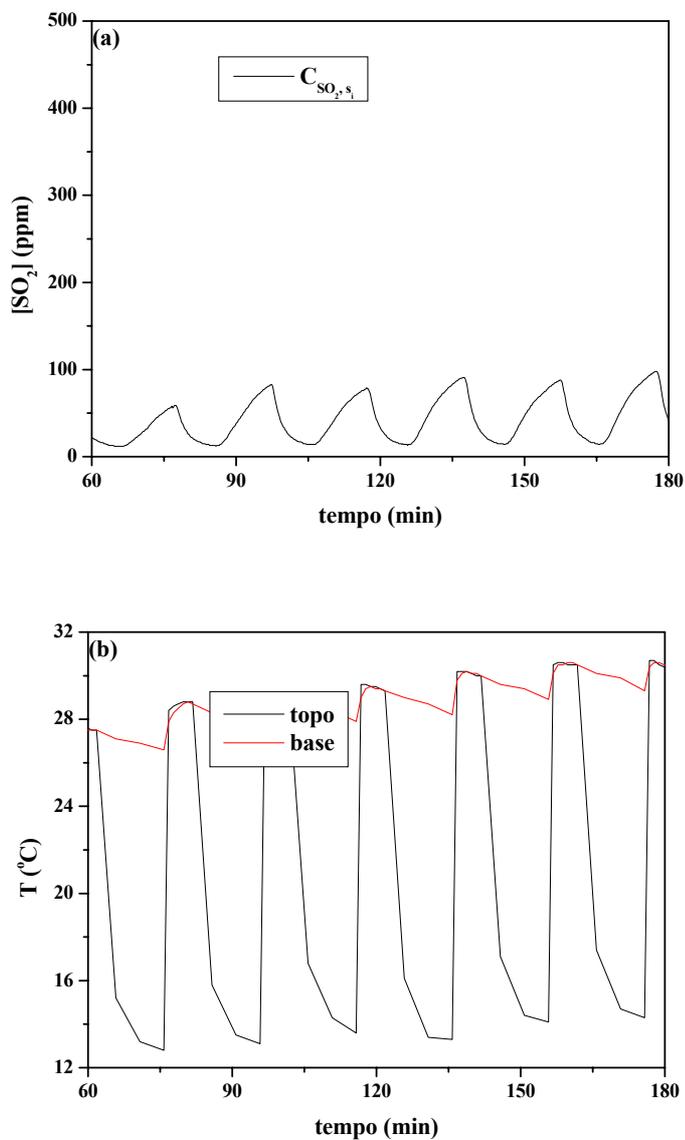


Figura II.12 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

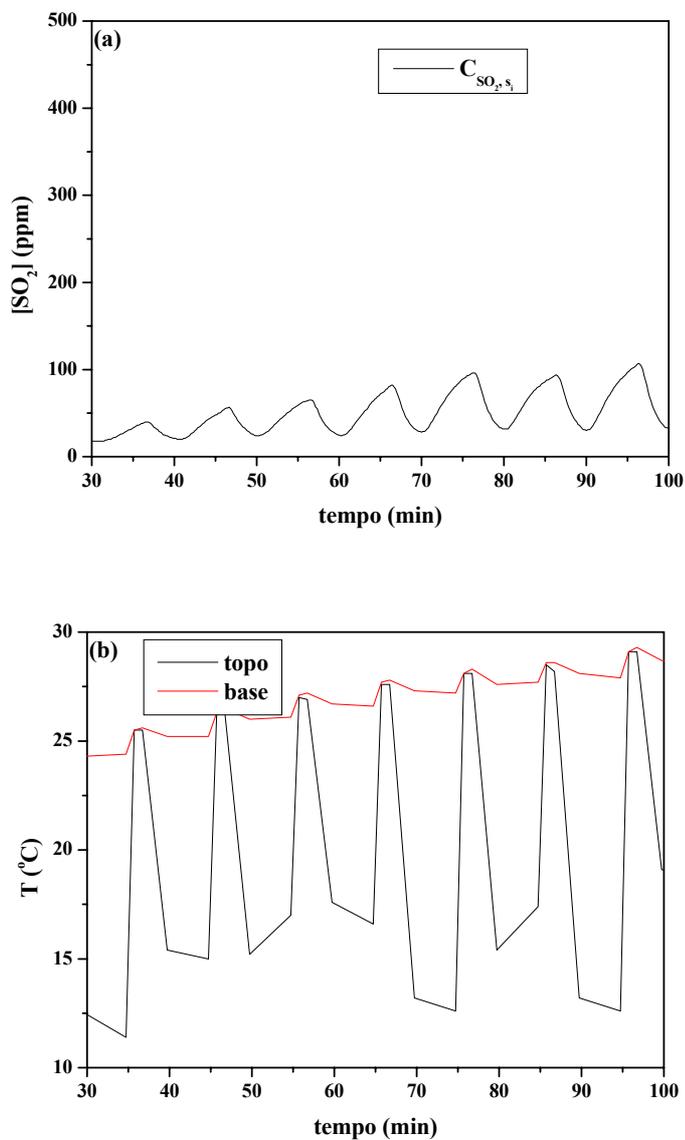


Figura II.13 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

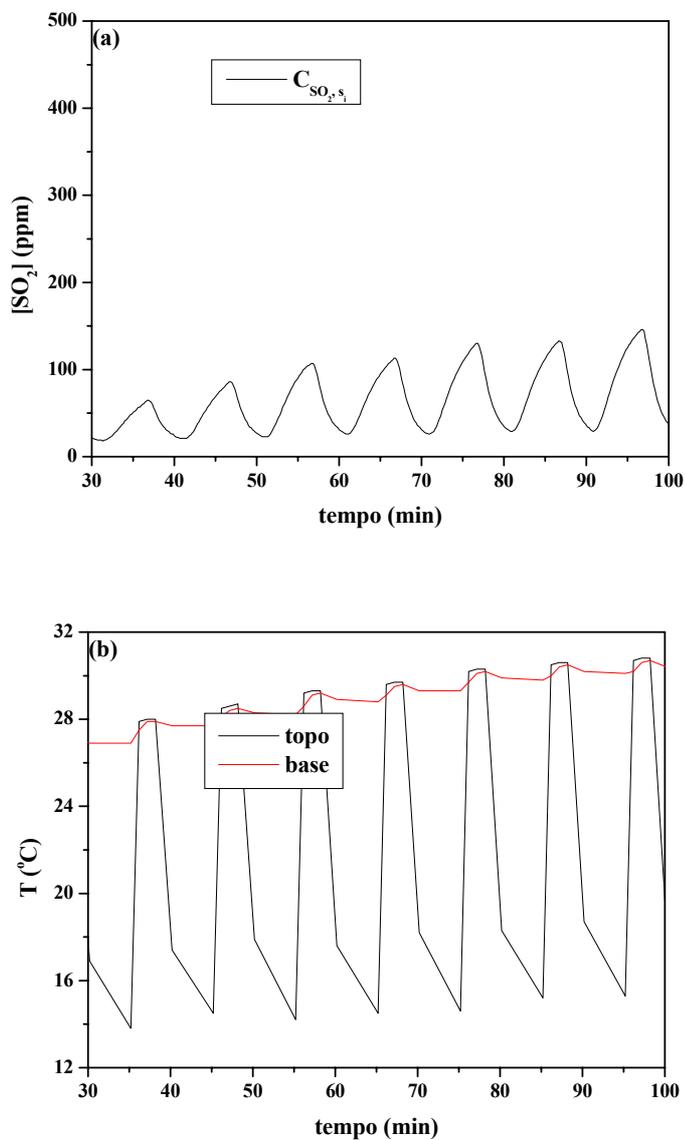


Figura II.14 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

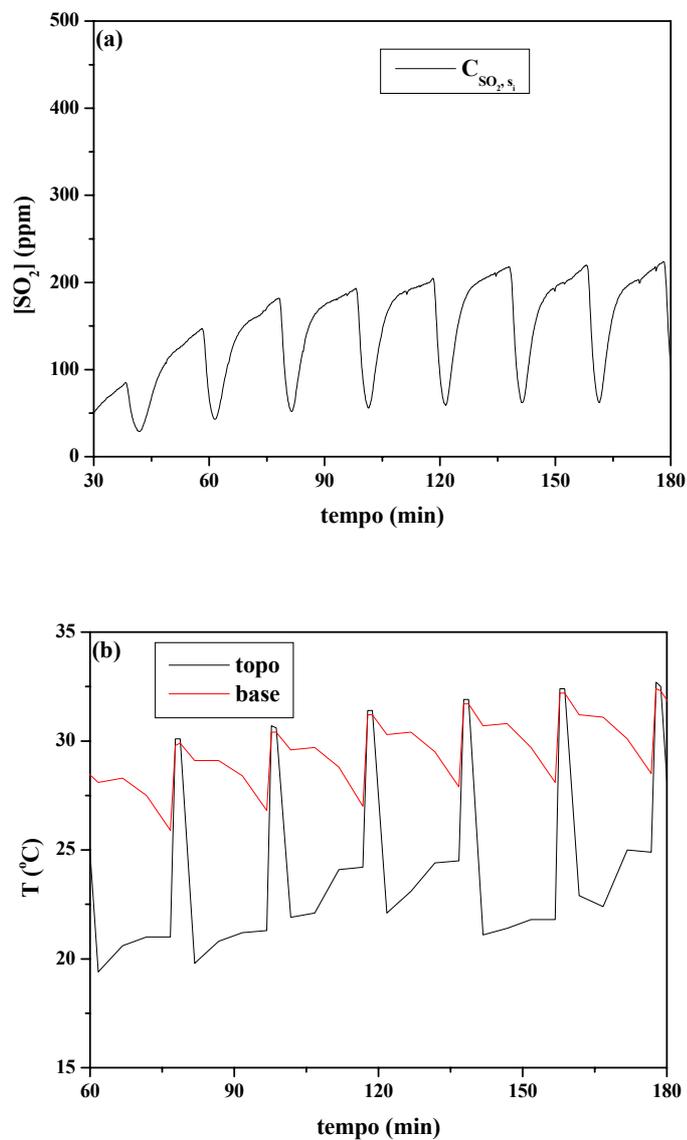


Figura II.15 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

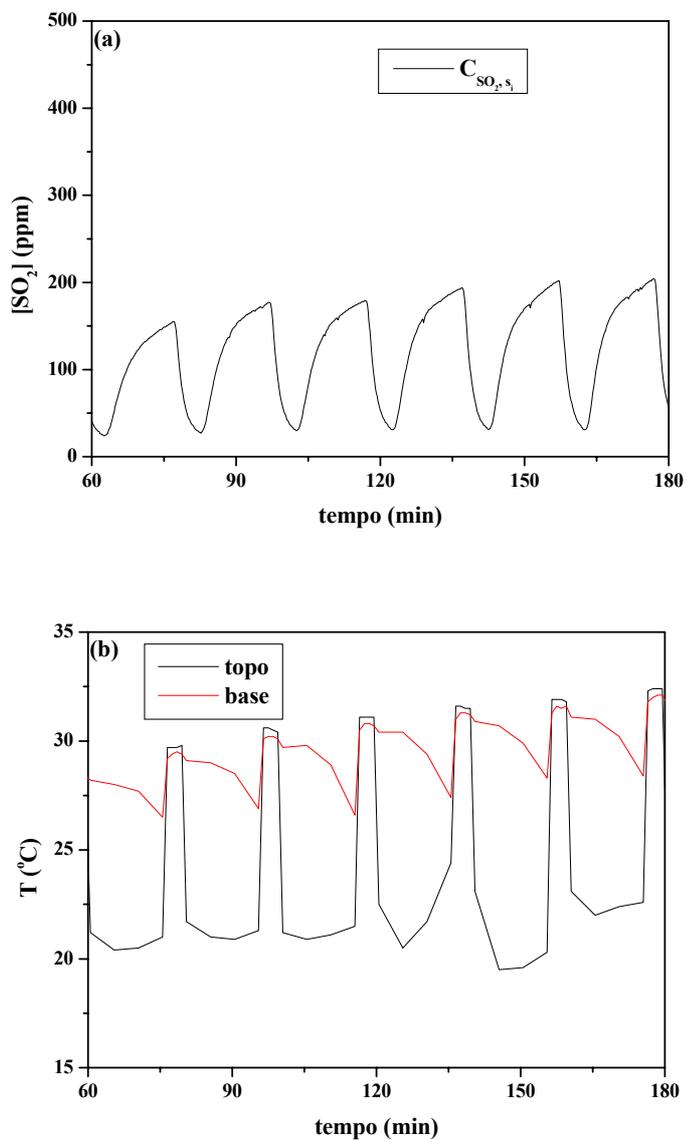


Figura II.16 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

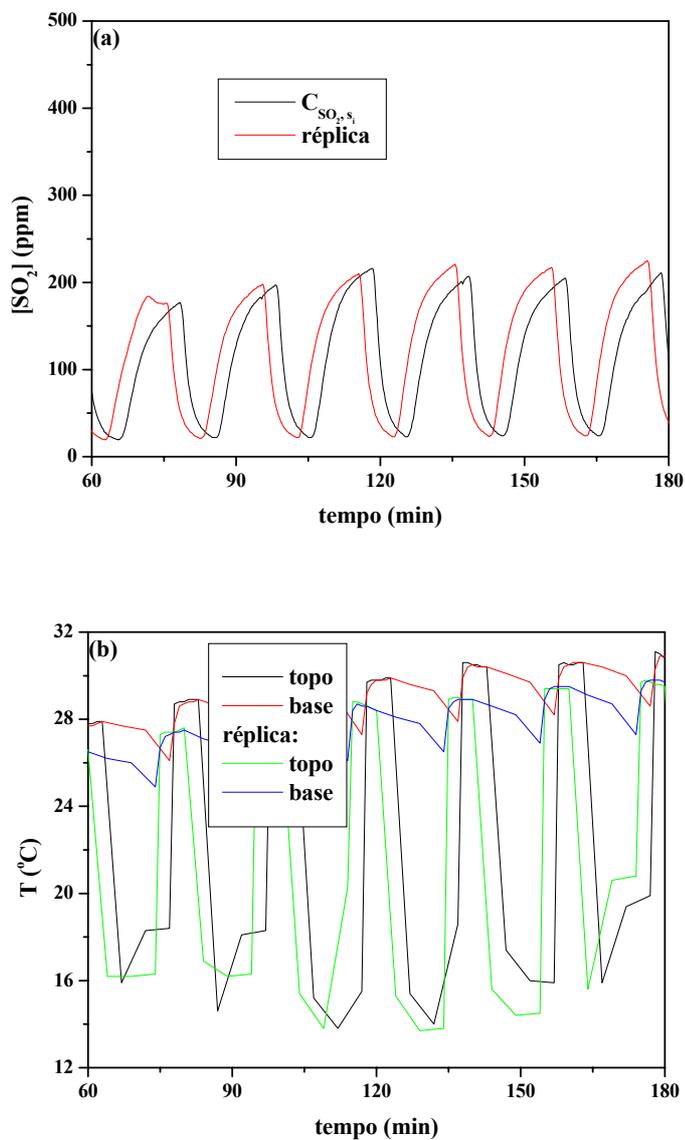


Figura II.17 – Variação da concentração de saída de  $SO_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

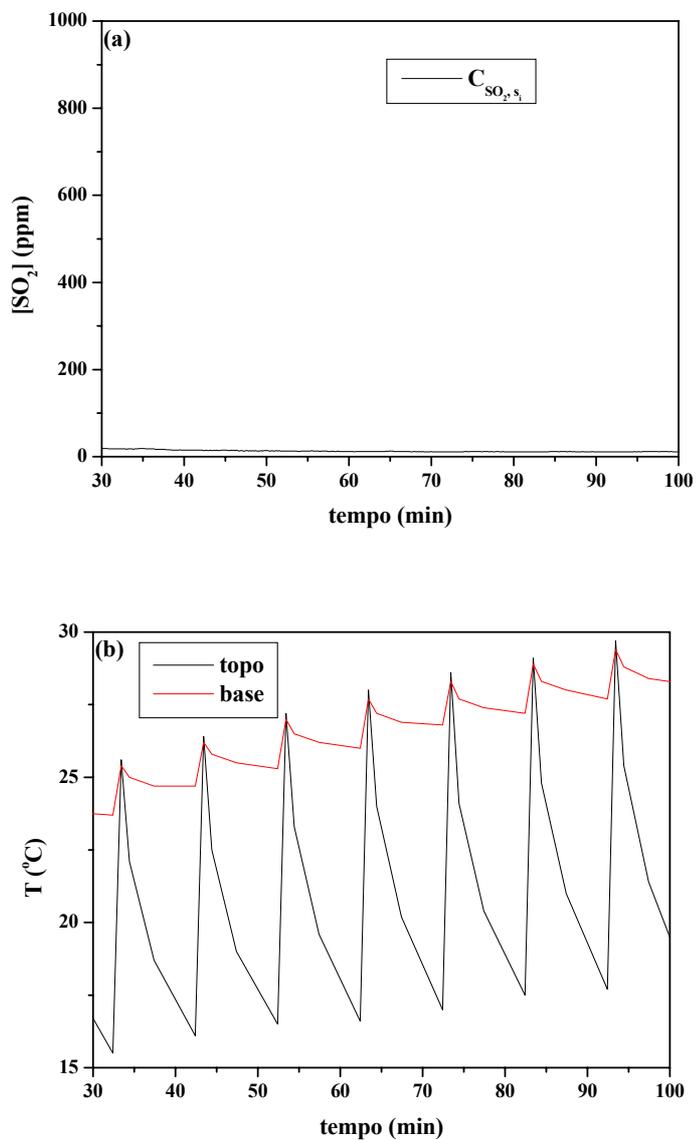


Figura II.18 – Variação da concentração de saída de  $SO_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

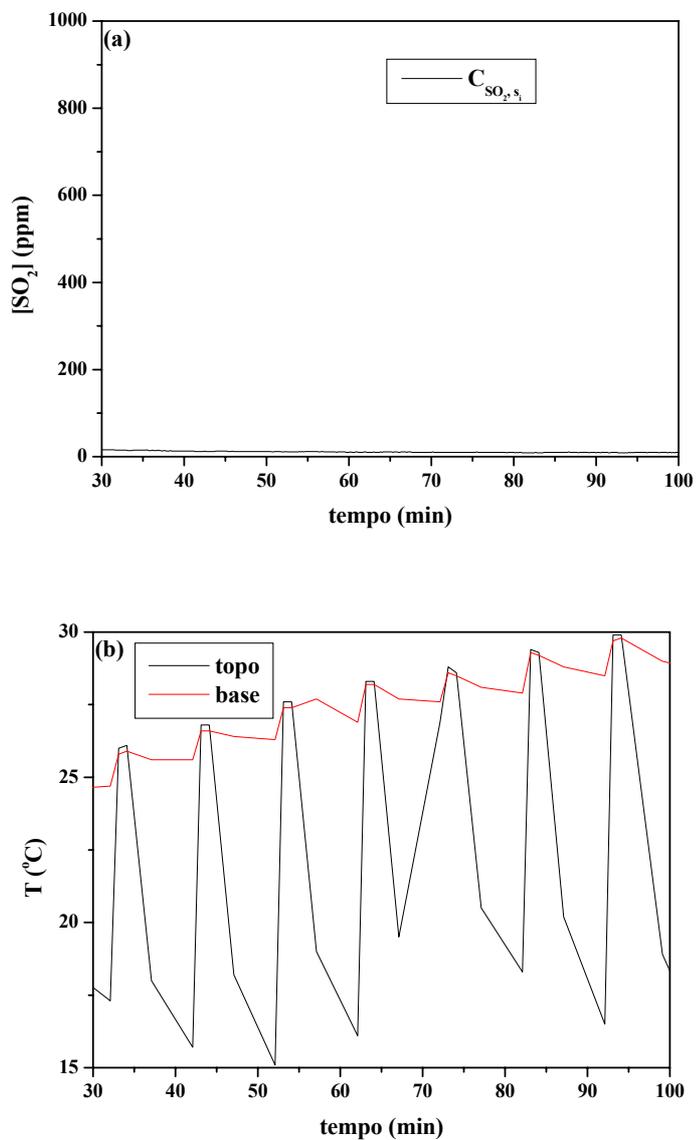


Figura II.19 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

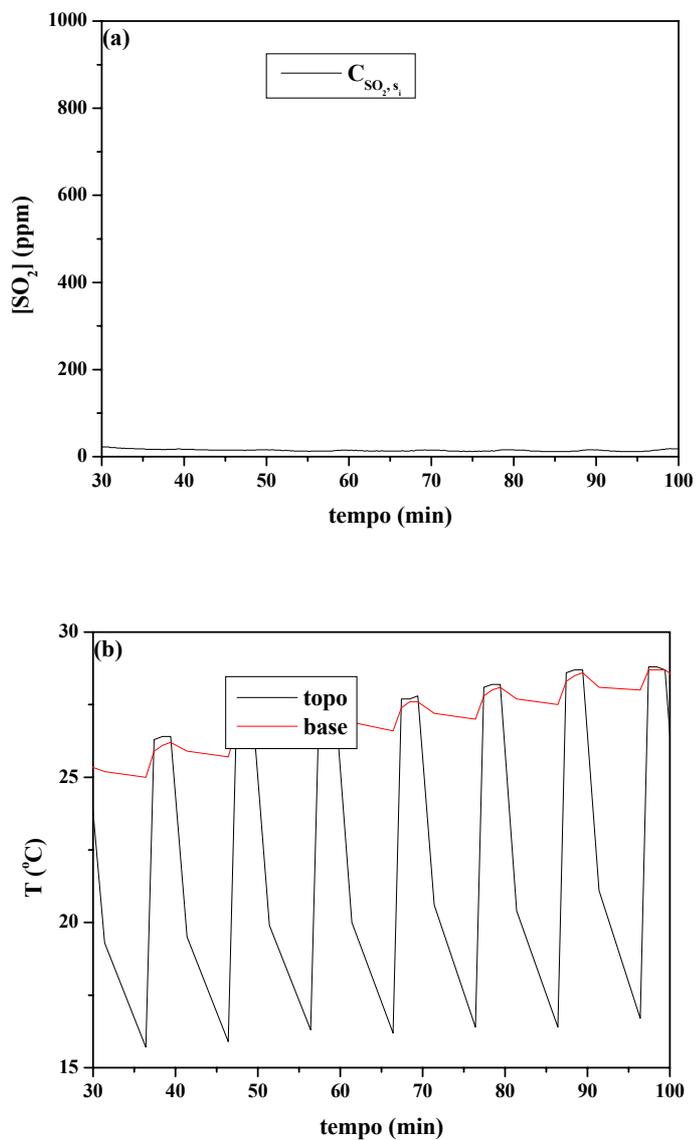


Figura II.20 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

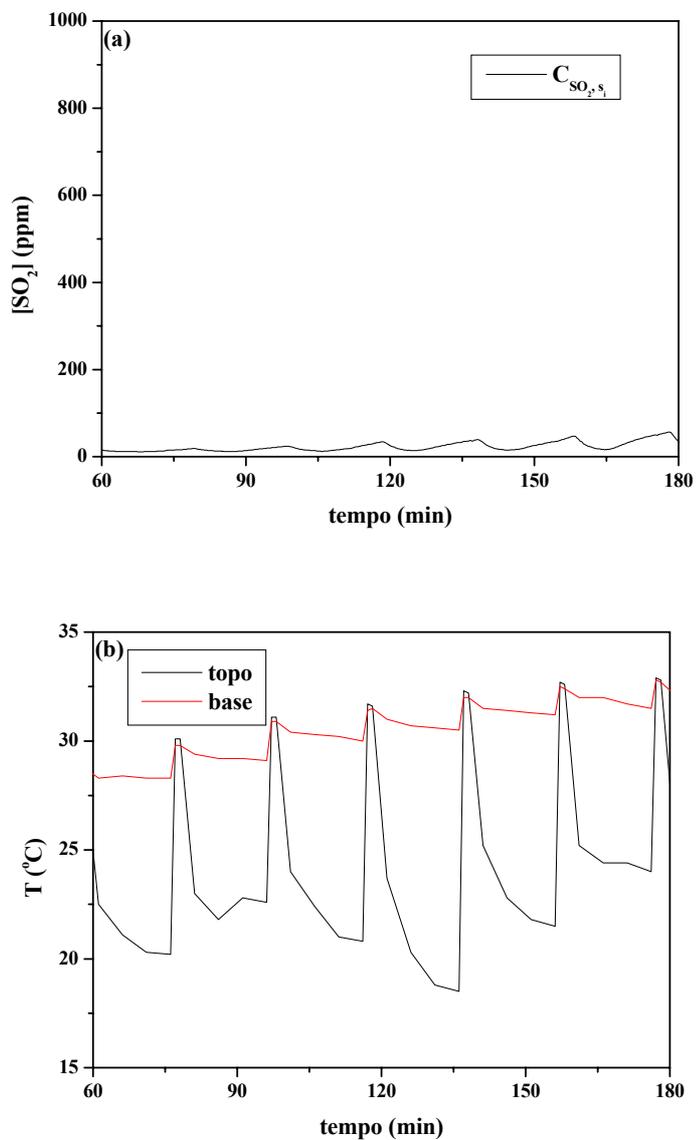


Figura II.21 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

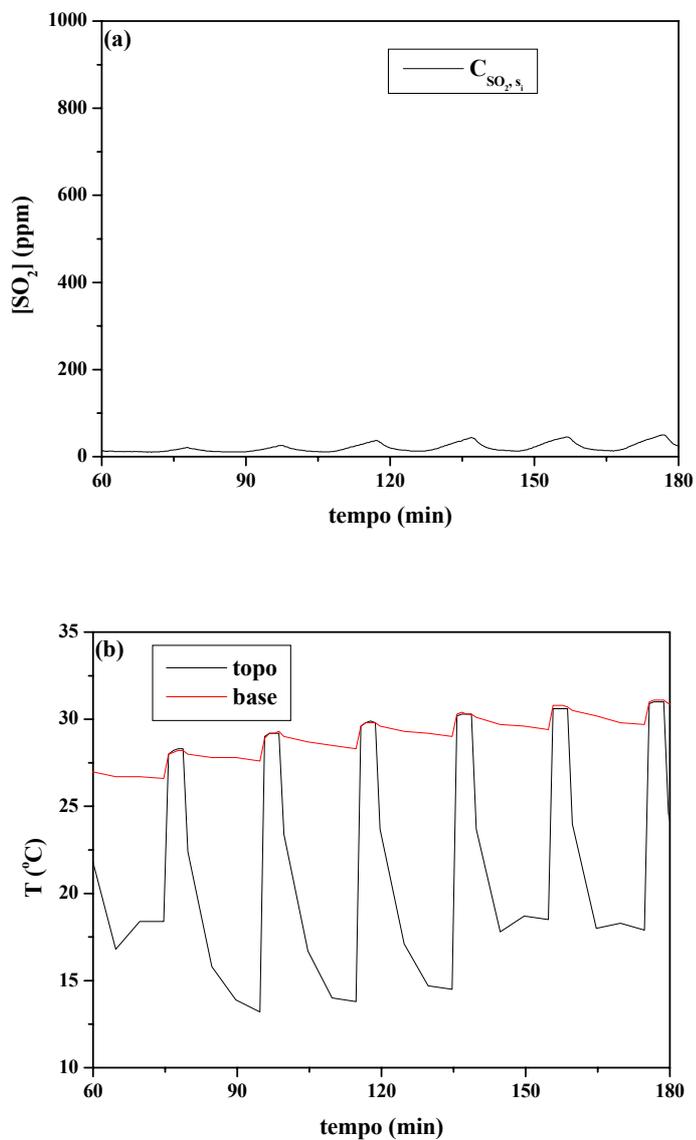


Figura II.22 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

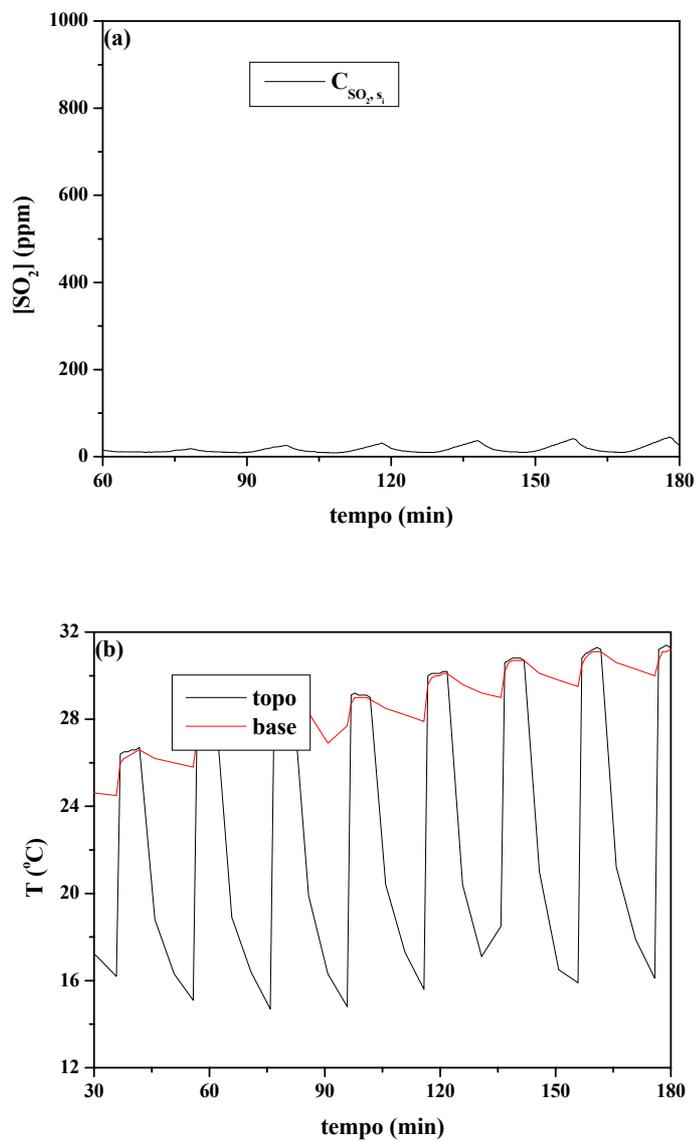


Figura II.23 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

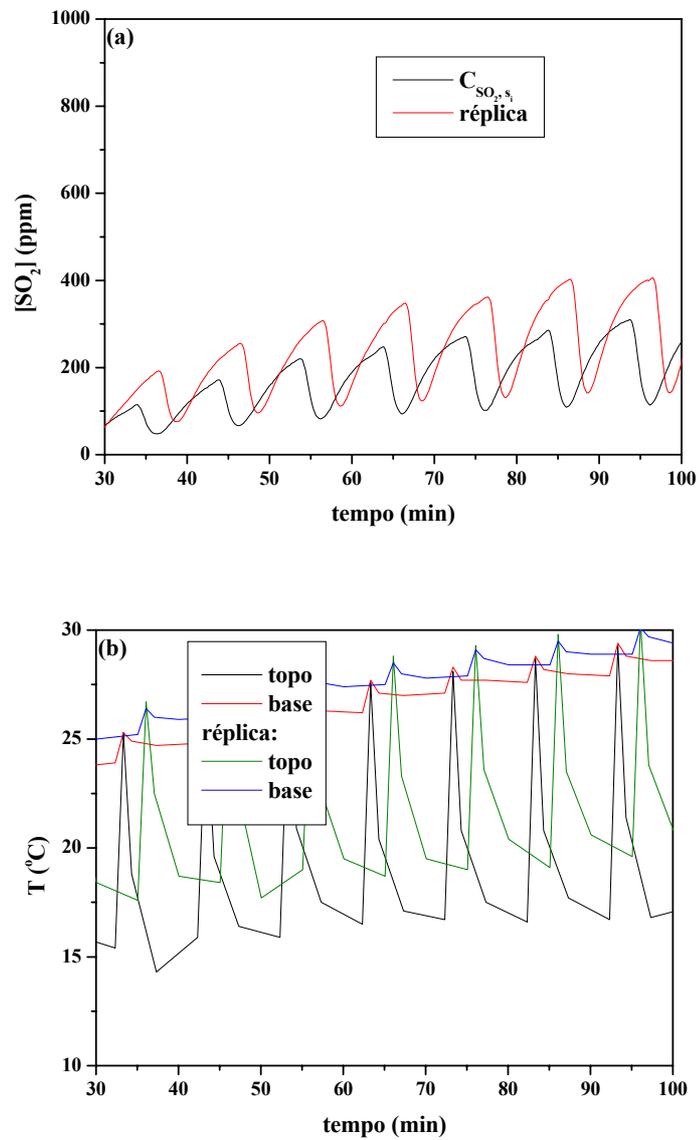


Figura II.24 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

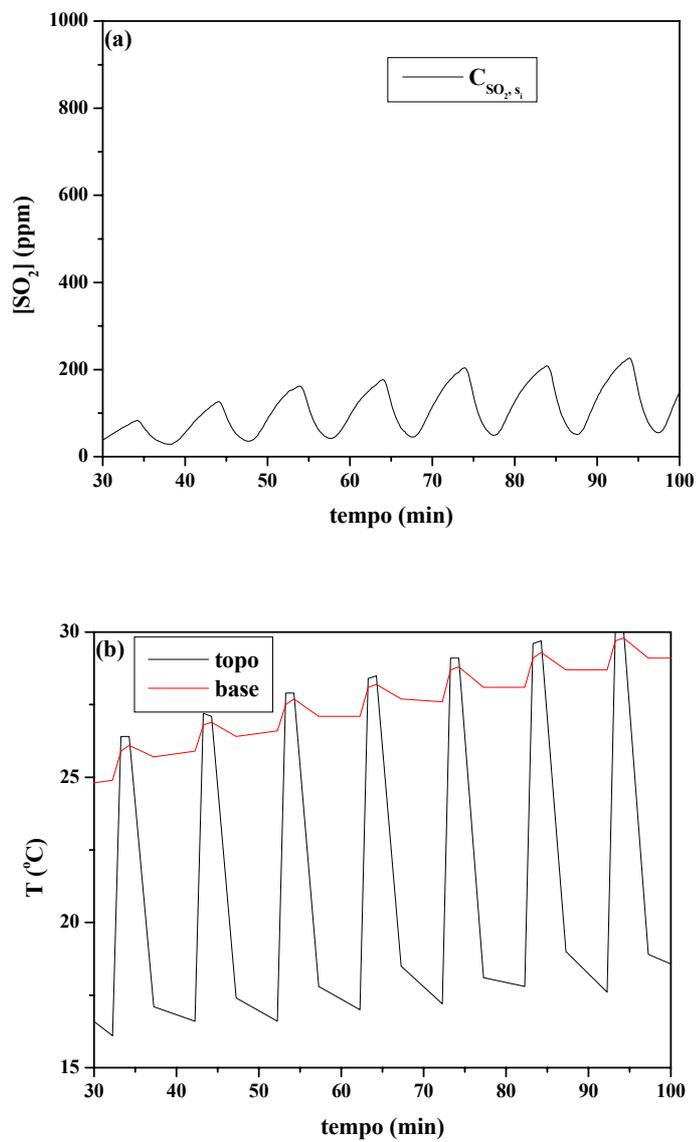


Figura II.25 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

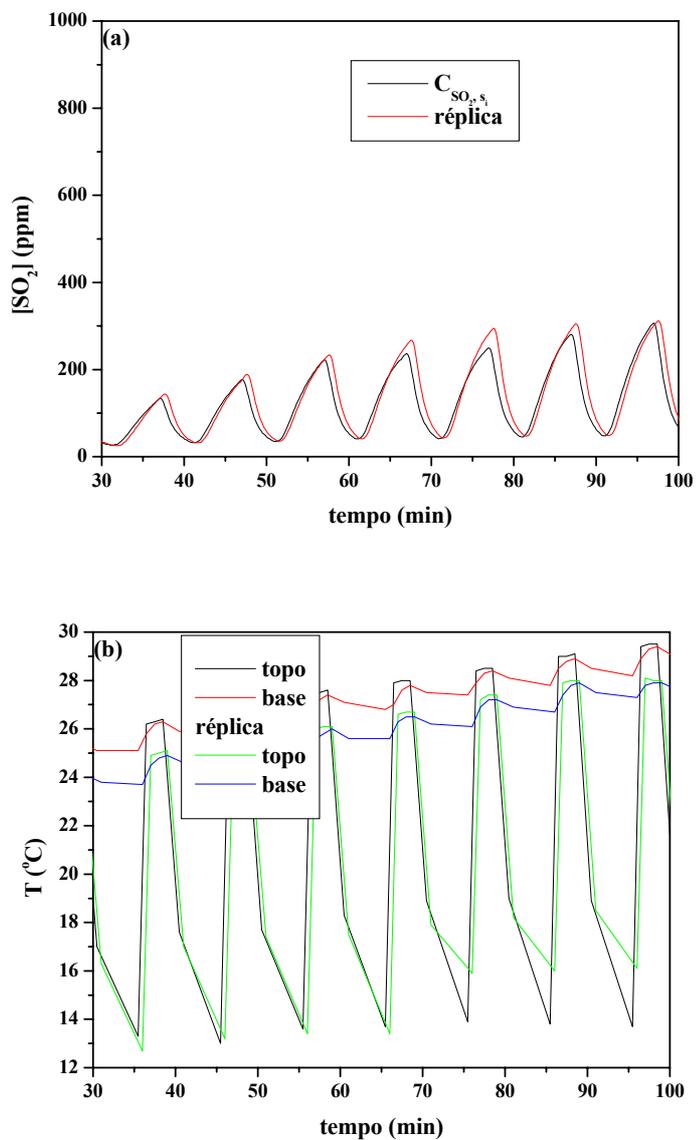


Figura II.26 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

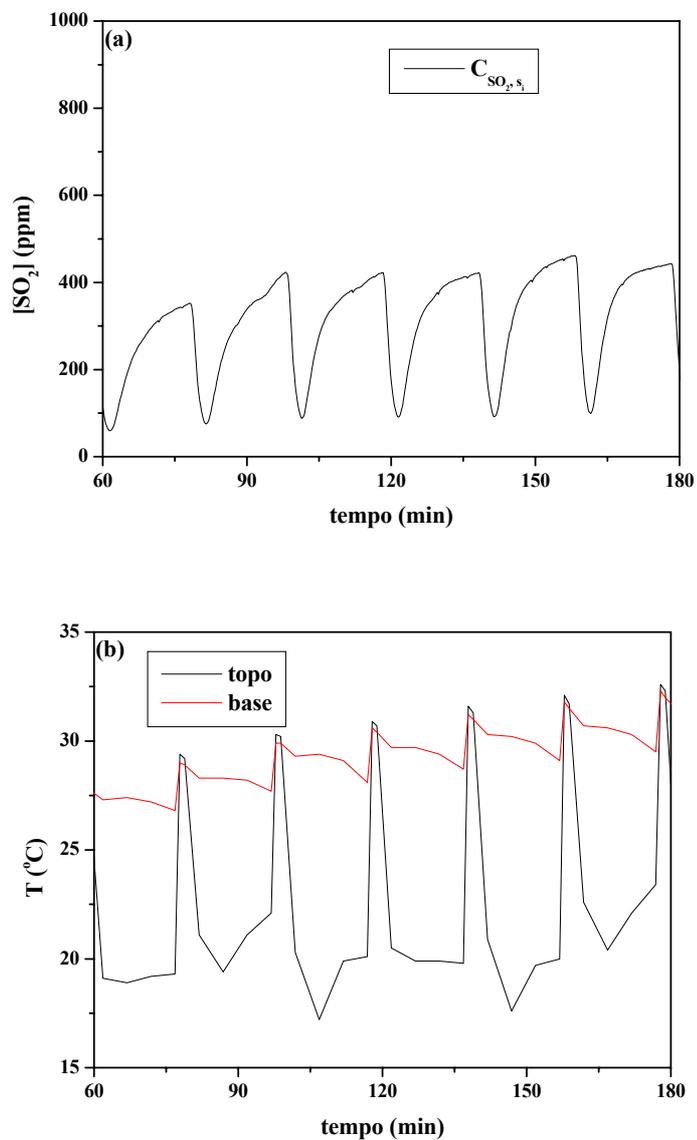


Figura II.27 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

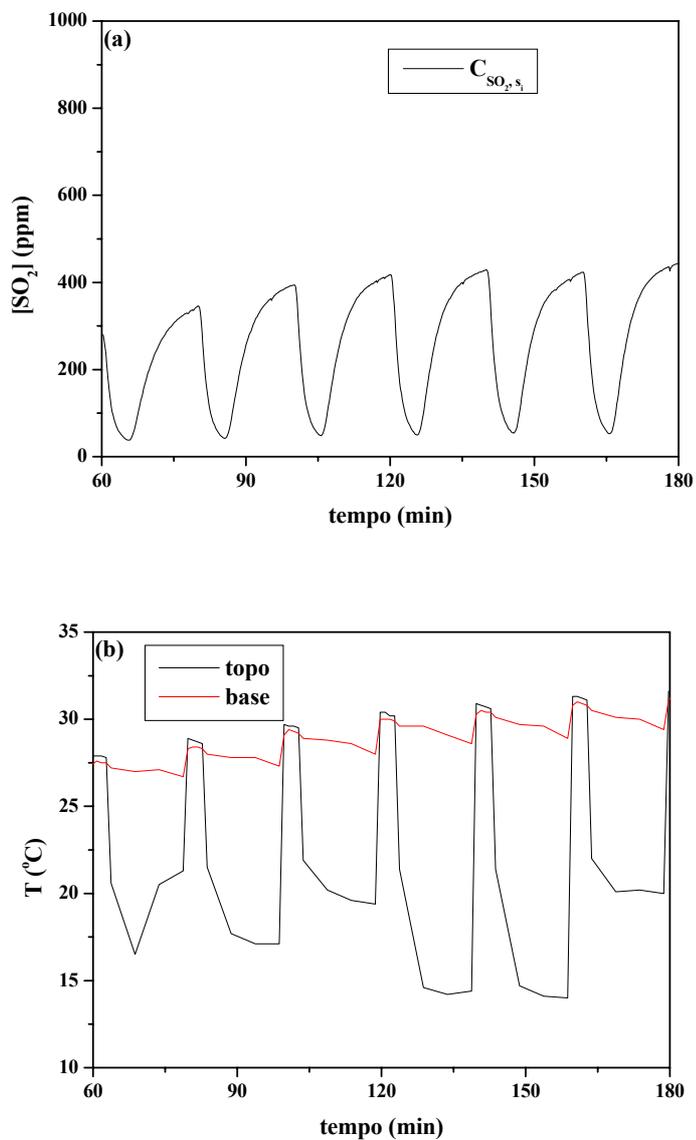


Figura II.28 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

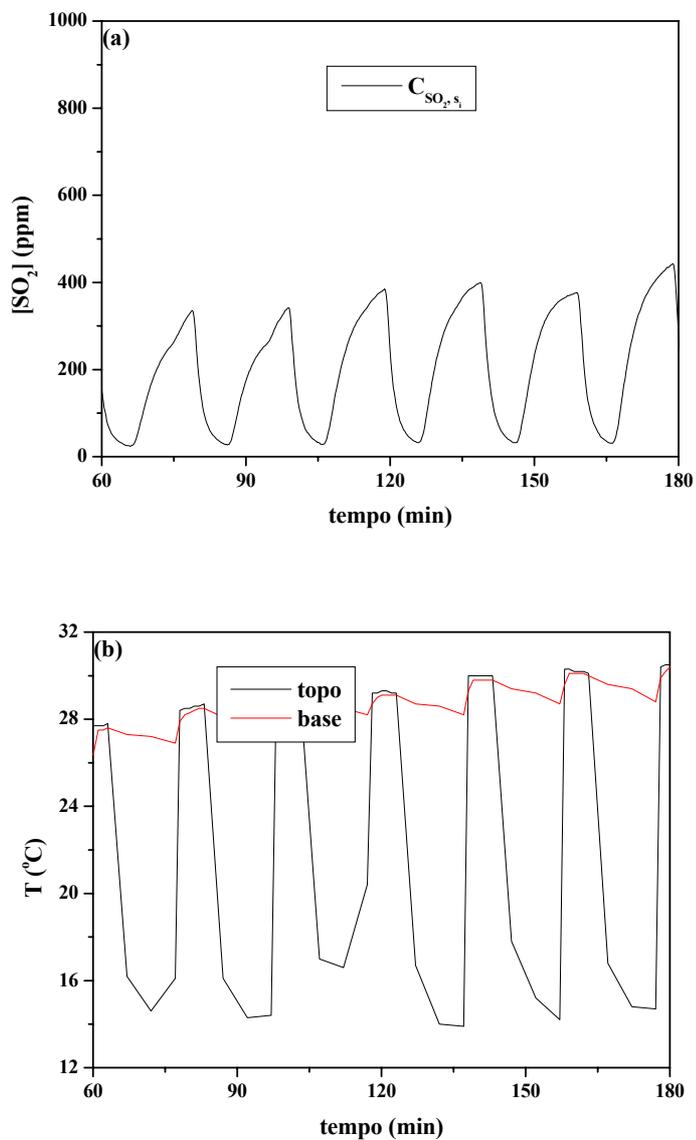


Figura II.29 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

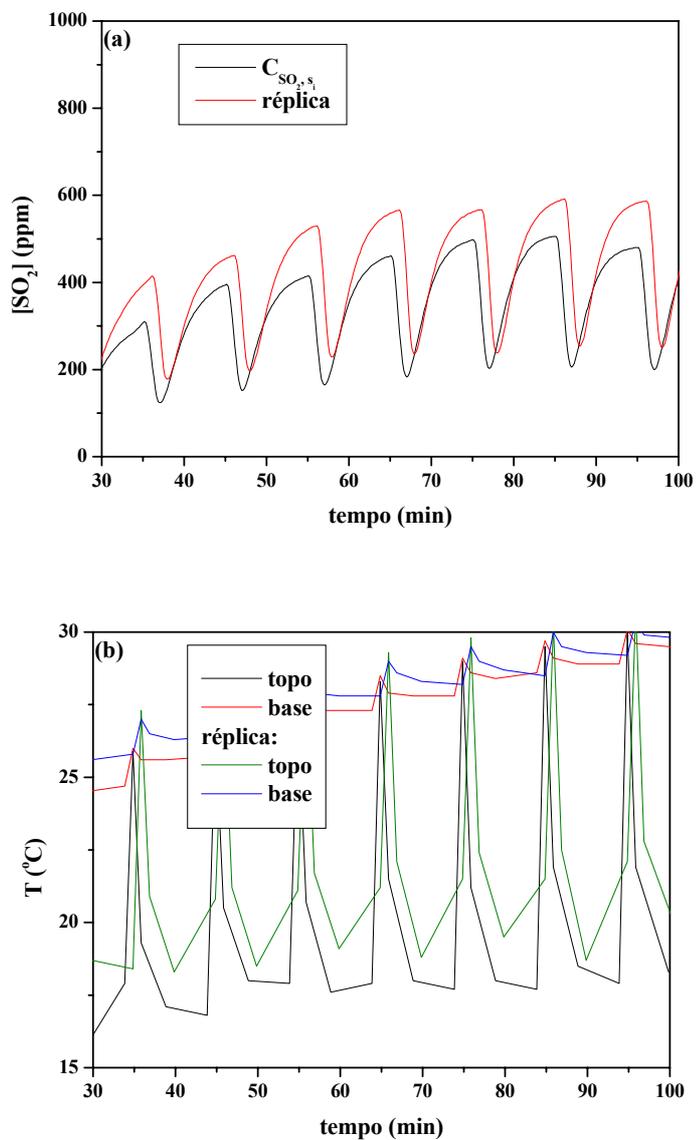


Figura II.30 – Variação da concentração de saída de  $SO_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em  $^{\circ}C$ .

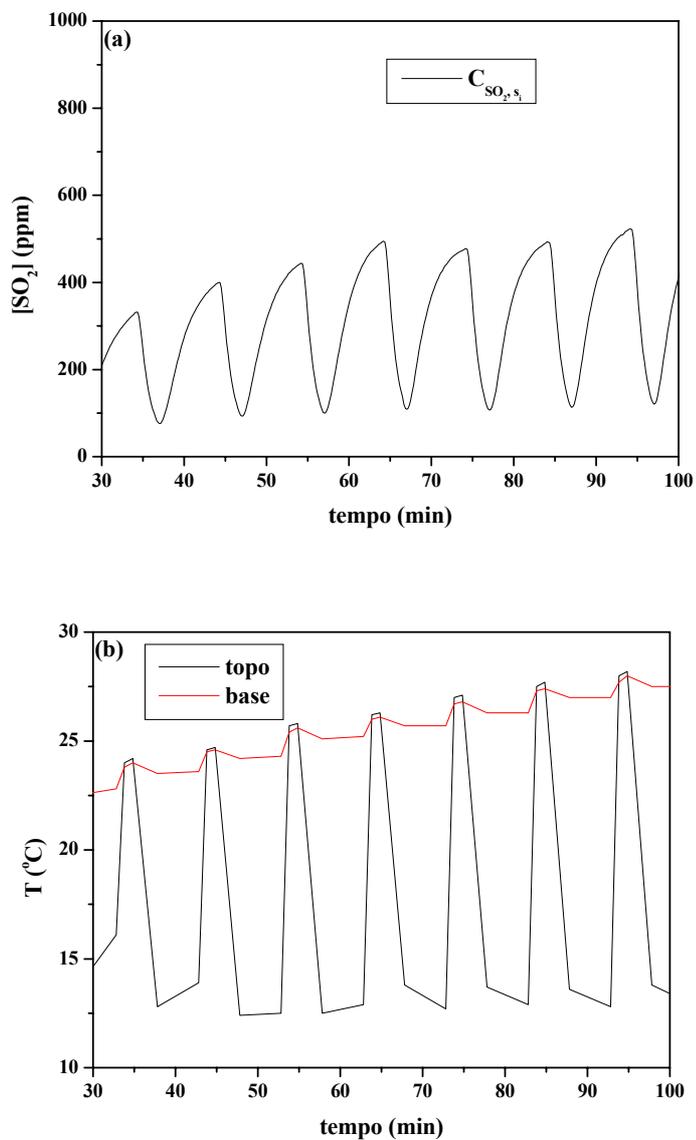


Figura II.31 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de, 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

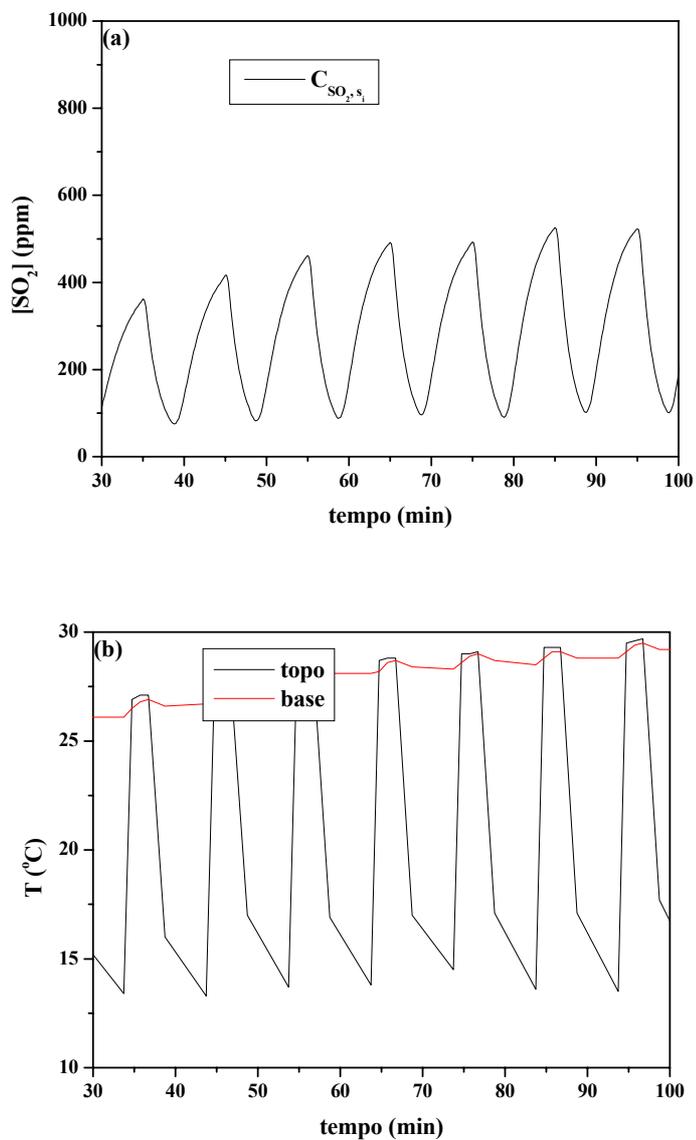


Figura II.32 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

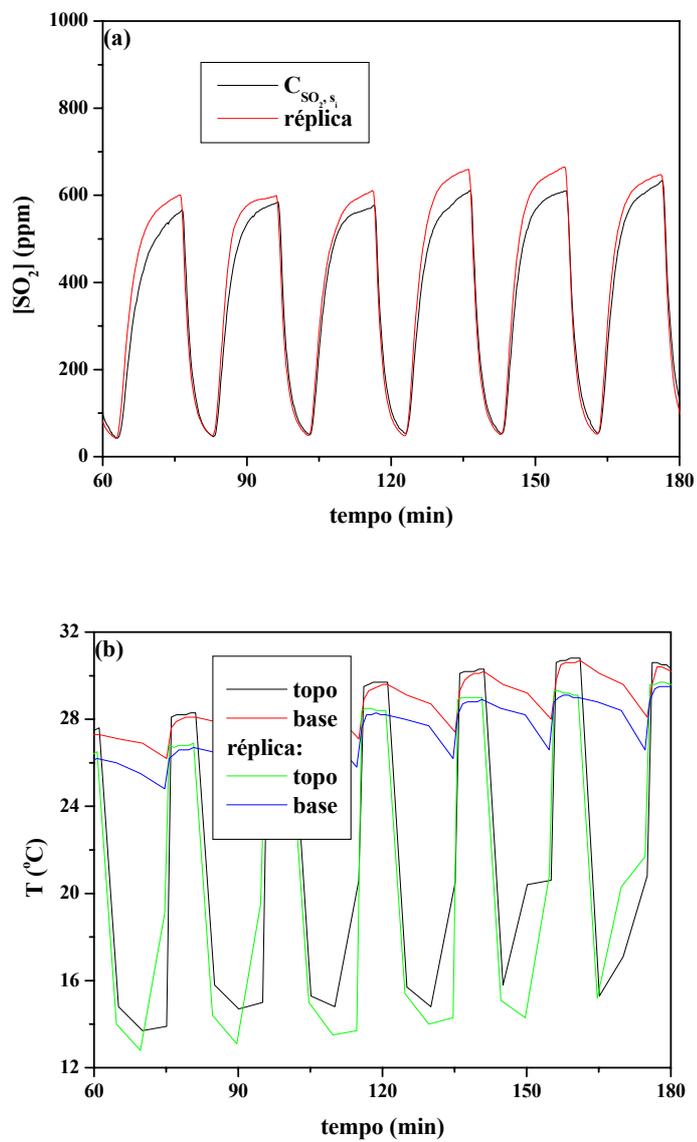


Figura II.33 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

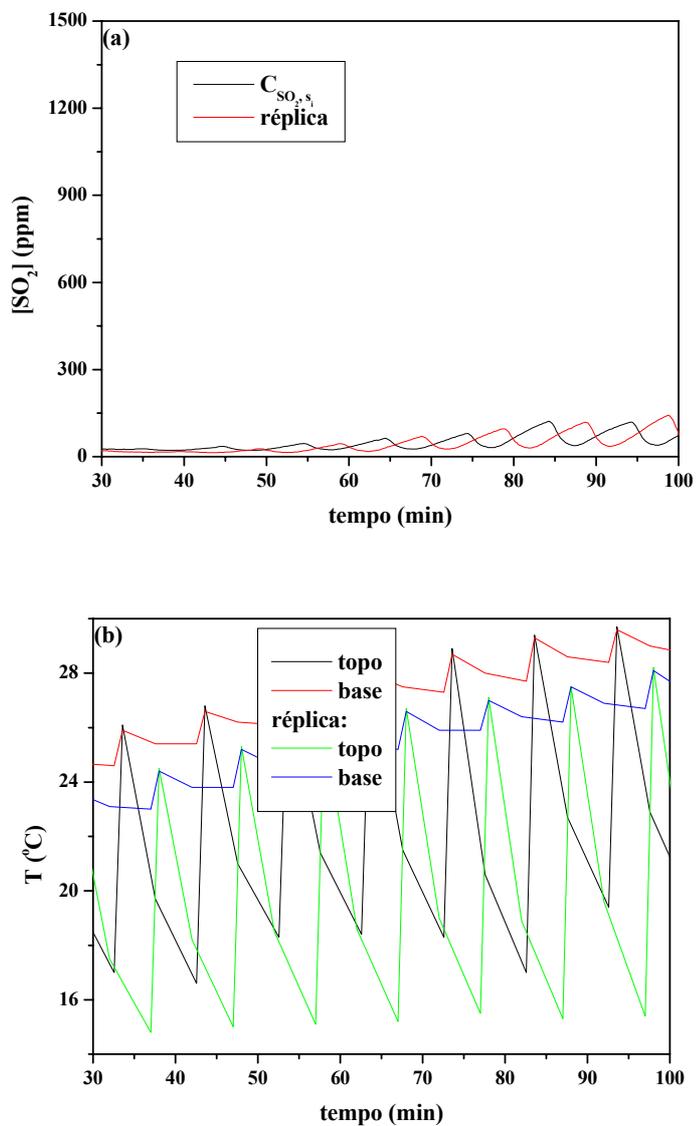


Figura II.34 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

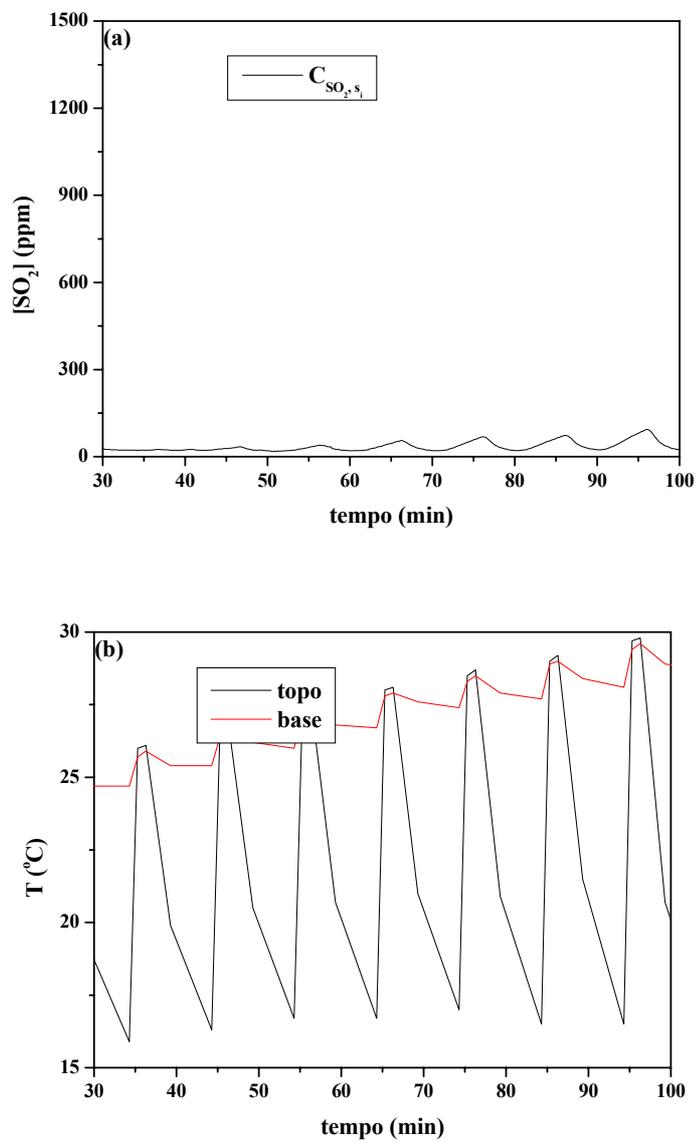


Figura II.35 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

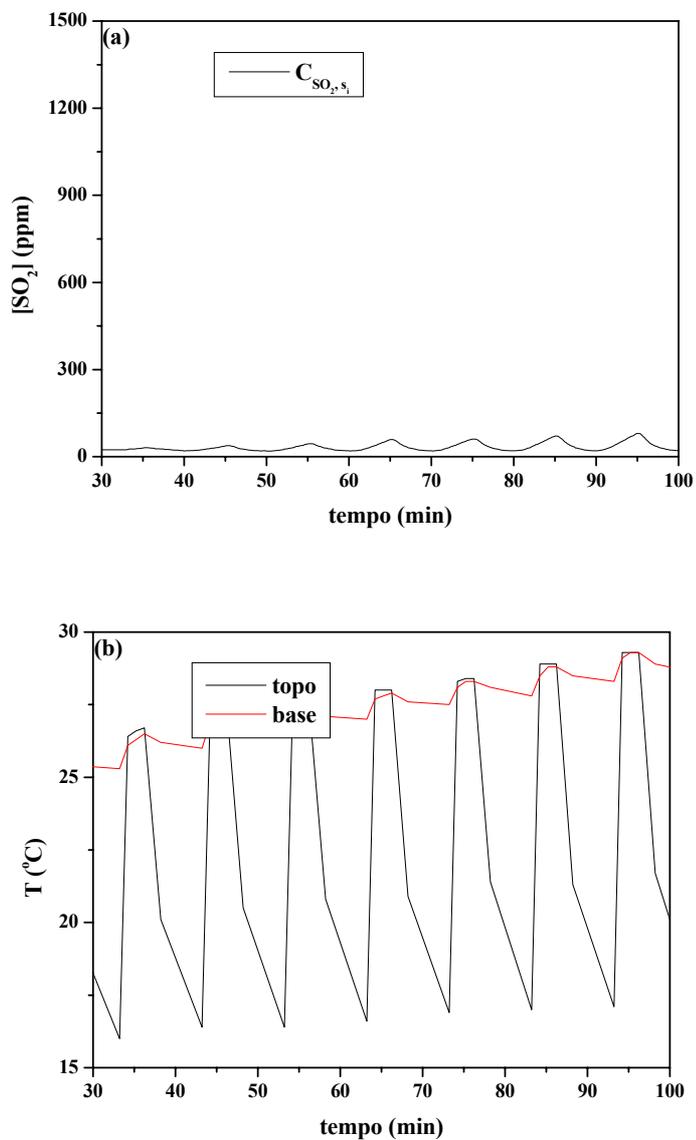


Figura II.36 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

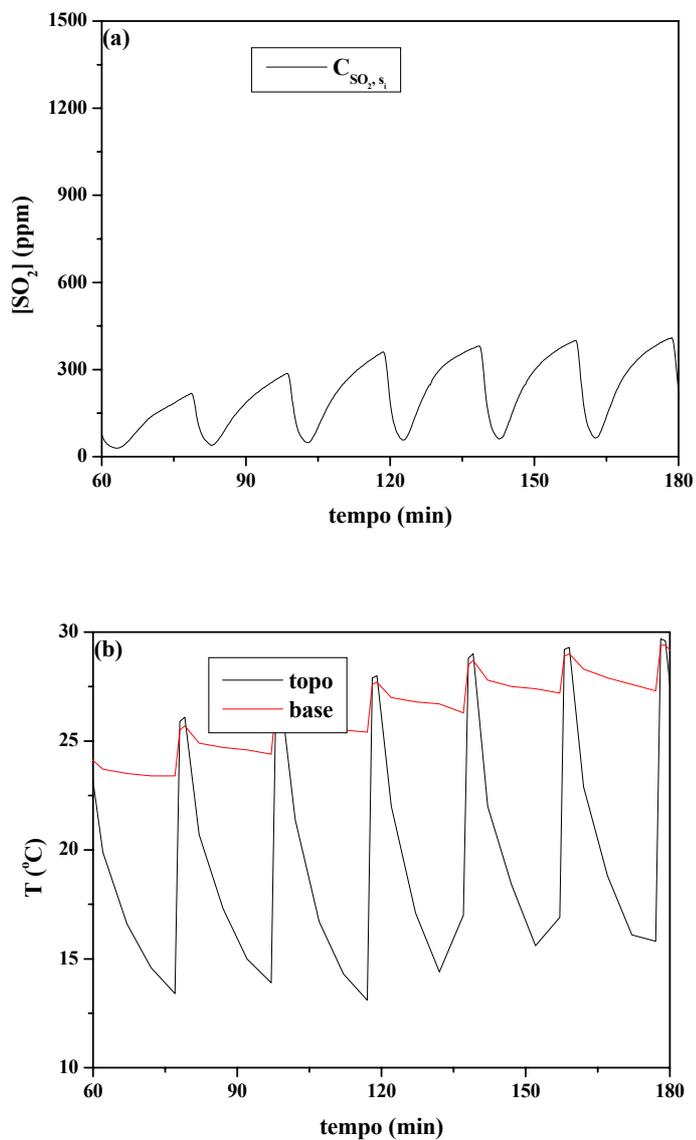


Figura II.37 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

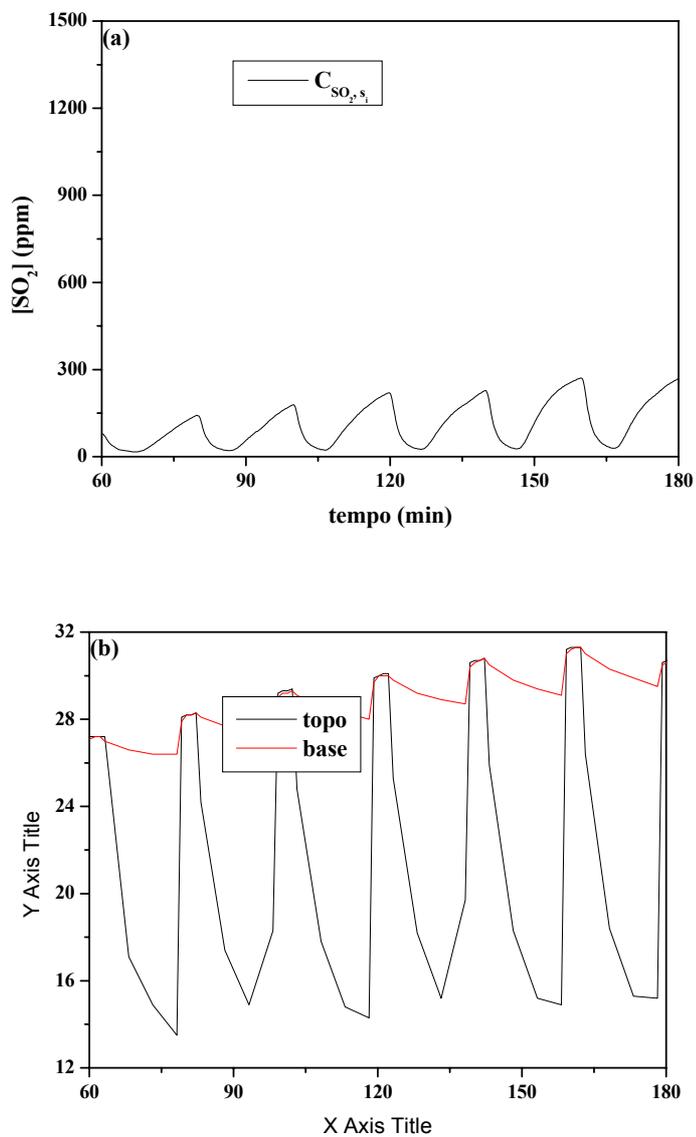


Figura II.38 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

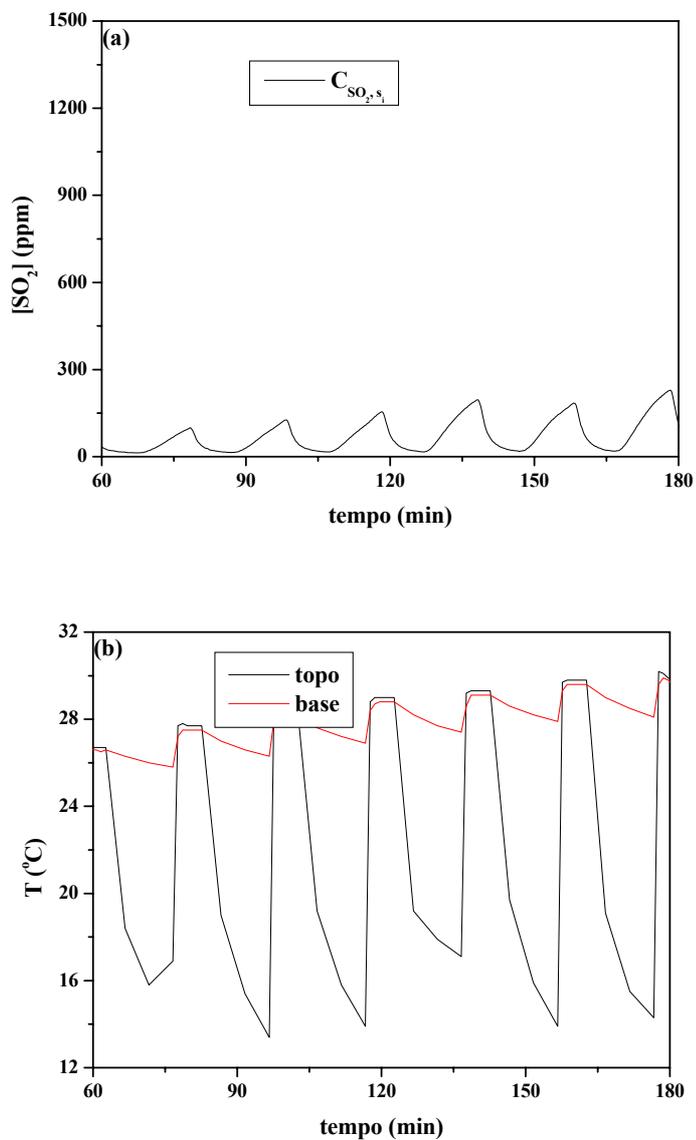


Figura II.39 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

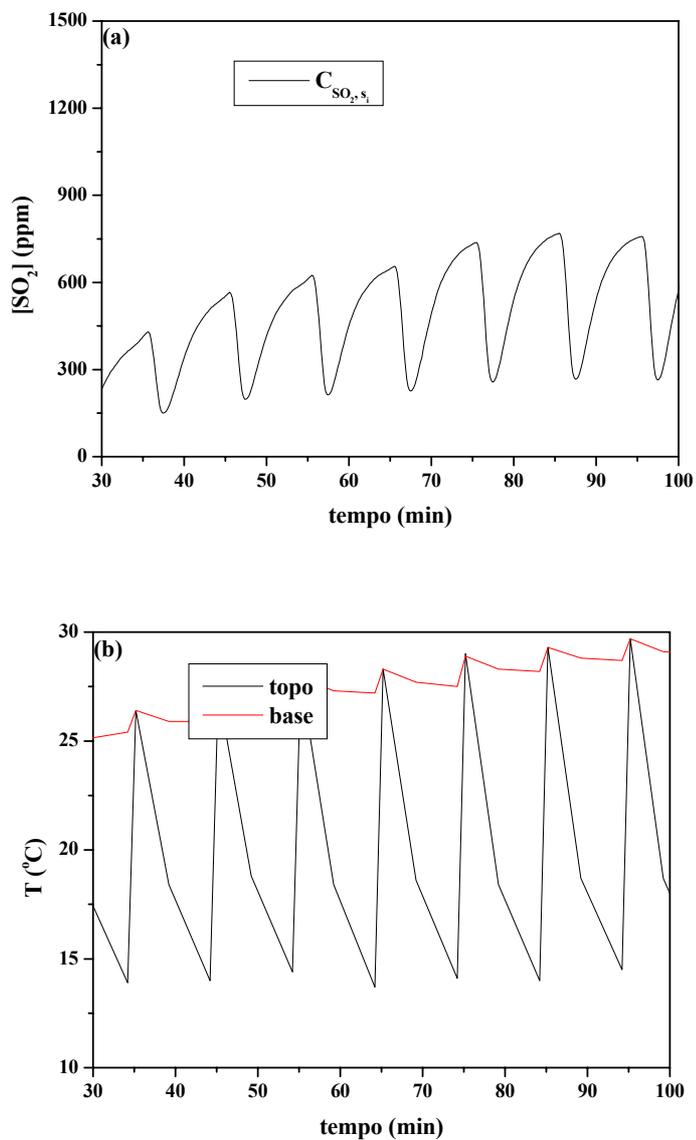


Figura II.40 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

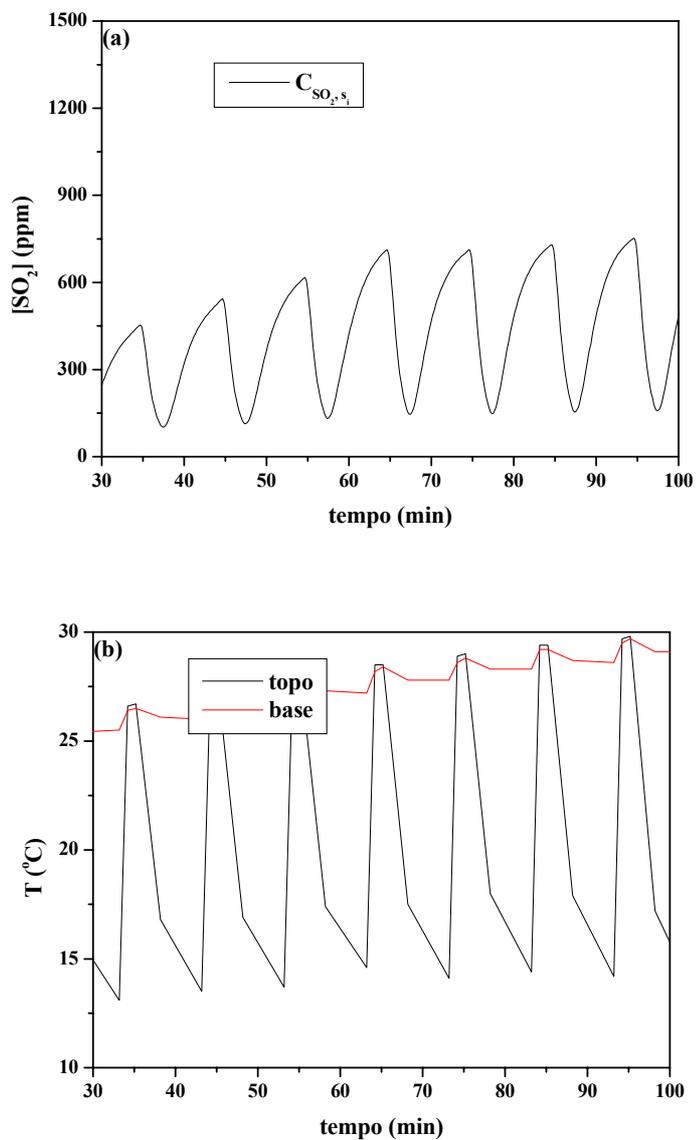


Figura II.41 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

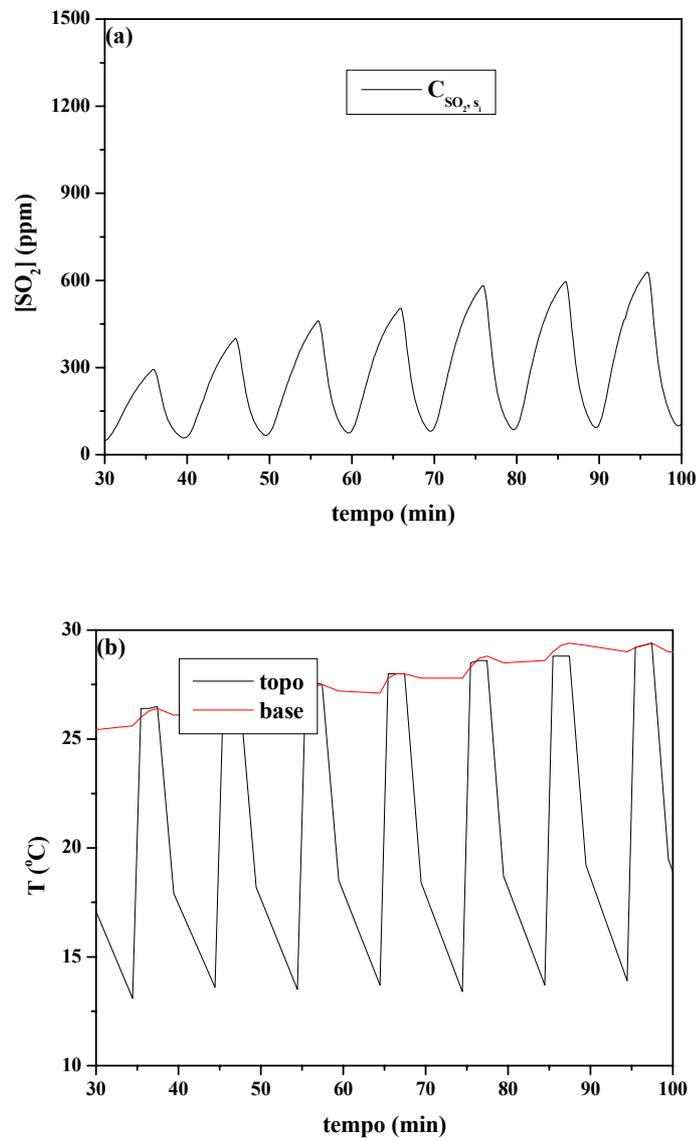


Figura II.42 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

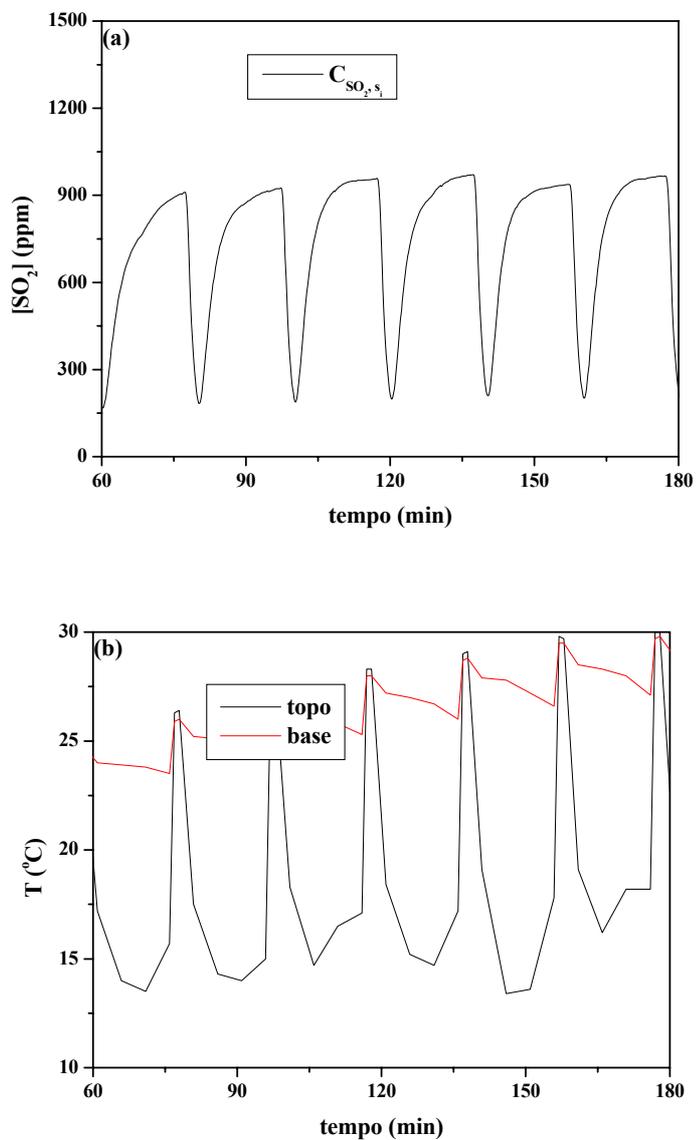


Figura II.43 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

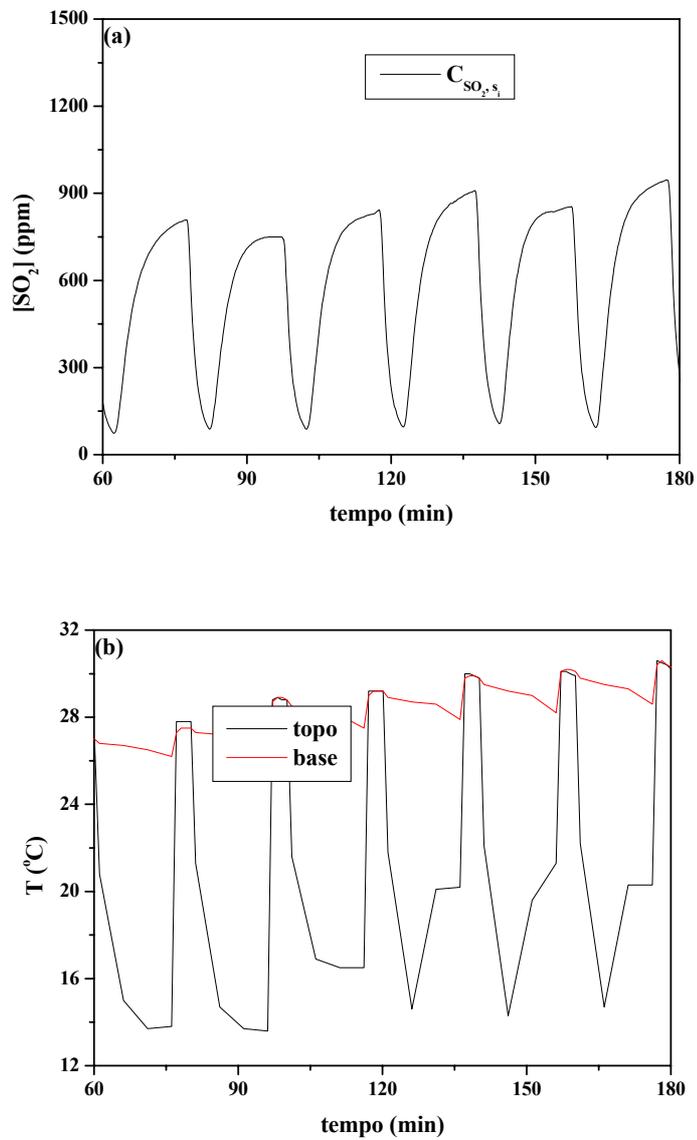


Figura II.44 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

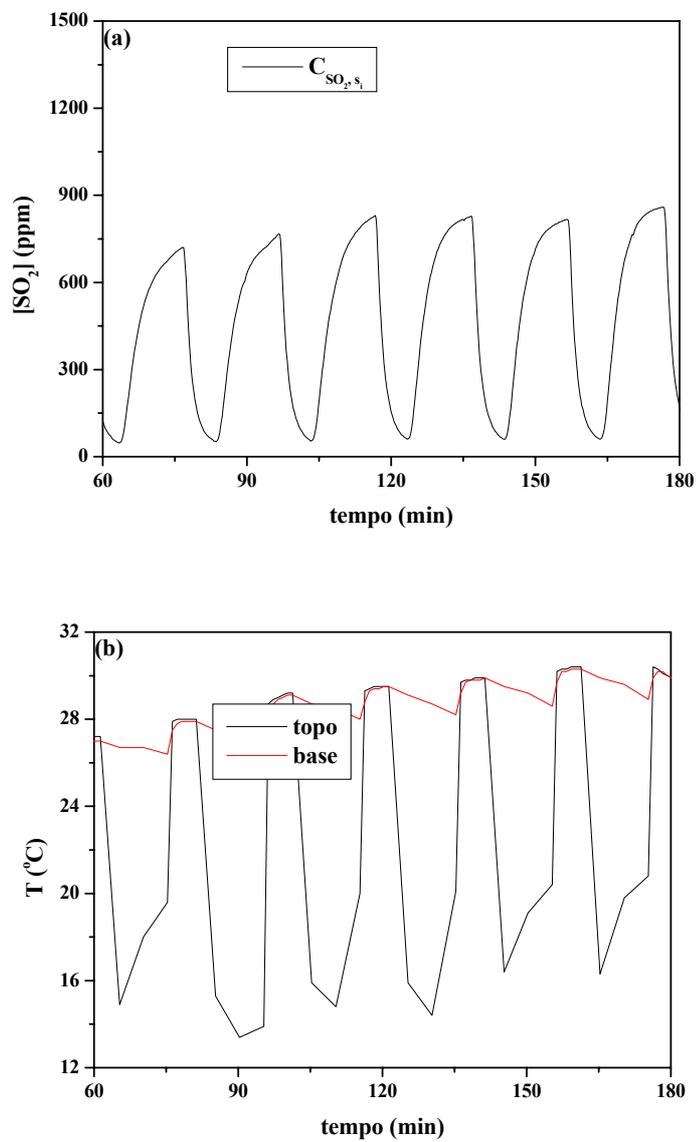


Figura II.45 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

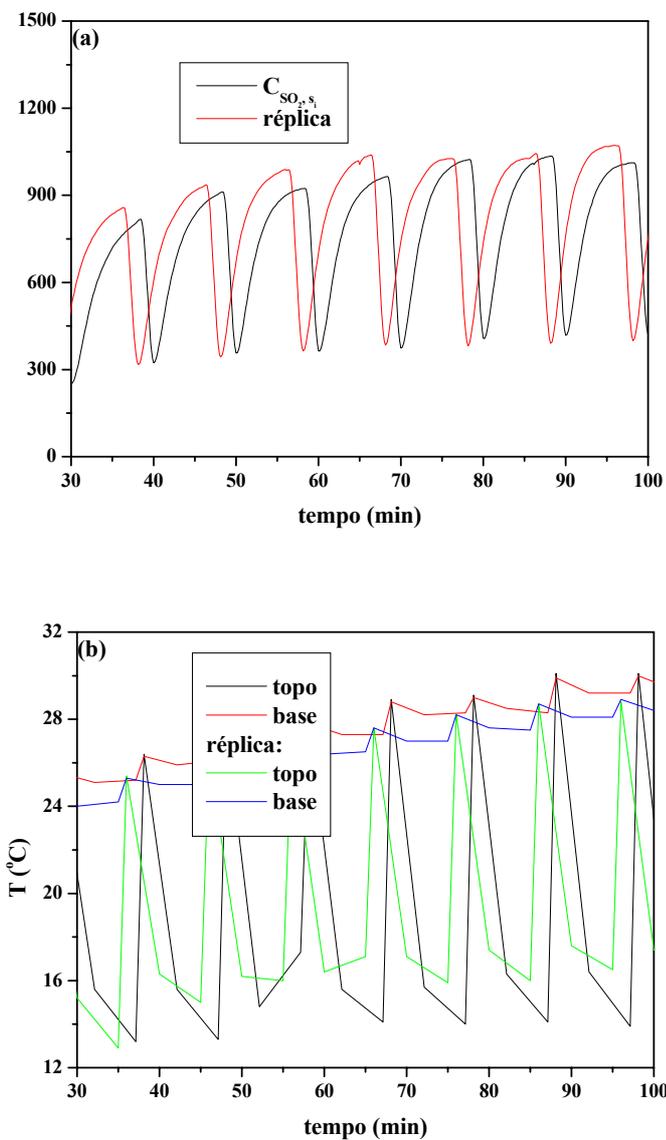


Figura II.46 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

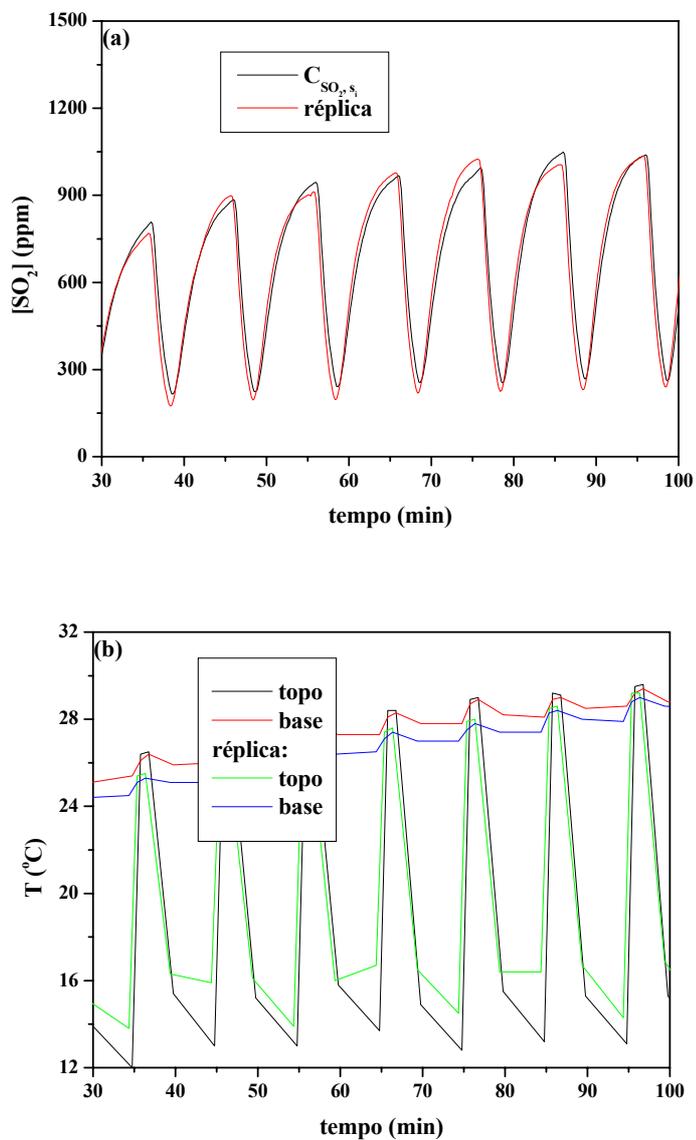


Figura II.47 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

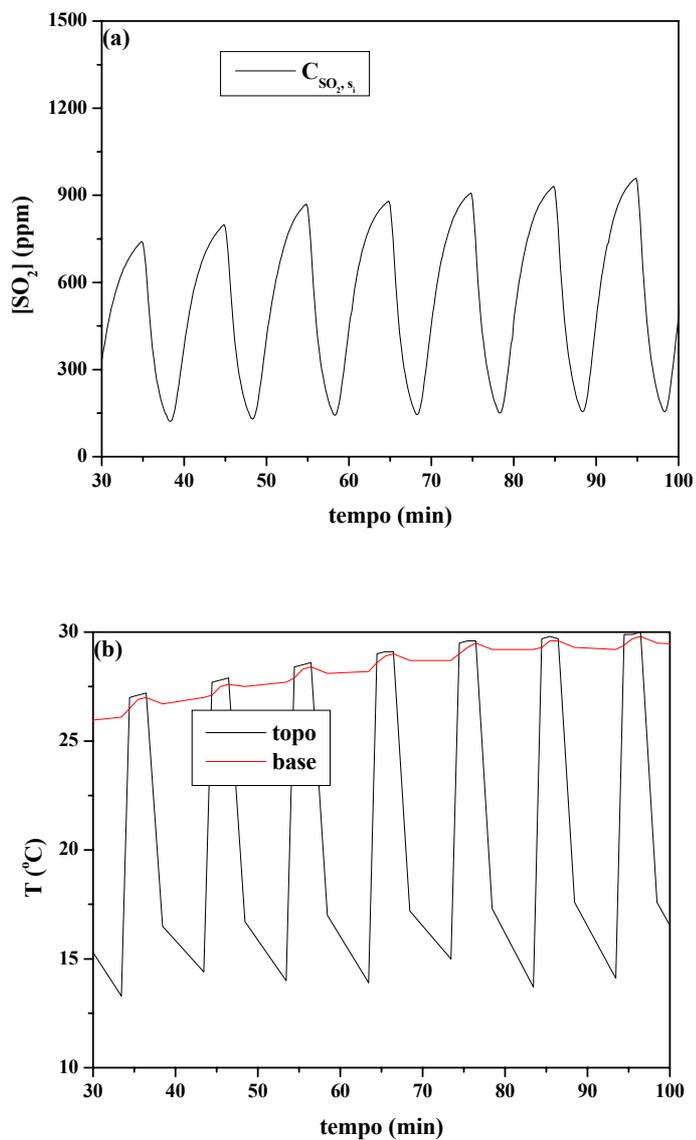


Figura II.48 – Variação da concentração de saída de  $\text{SO}_2$  e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 10\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

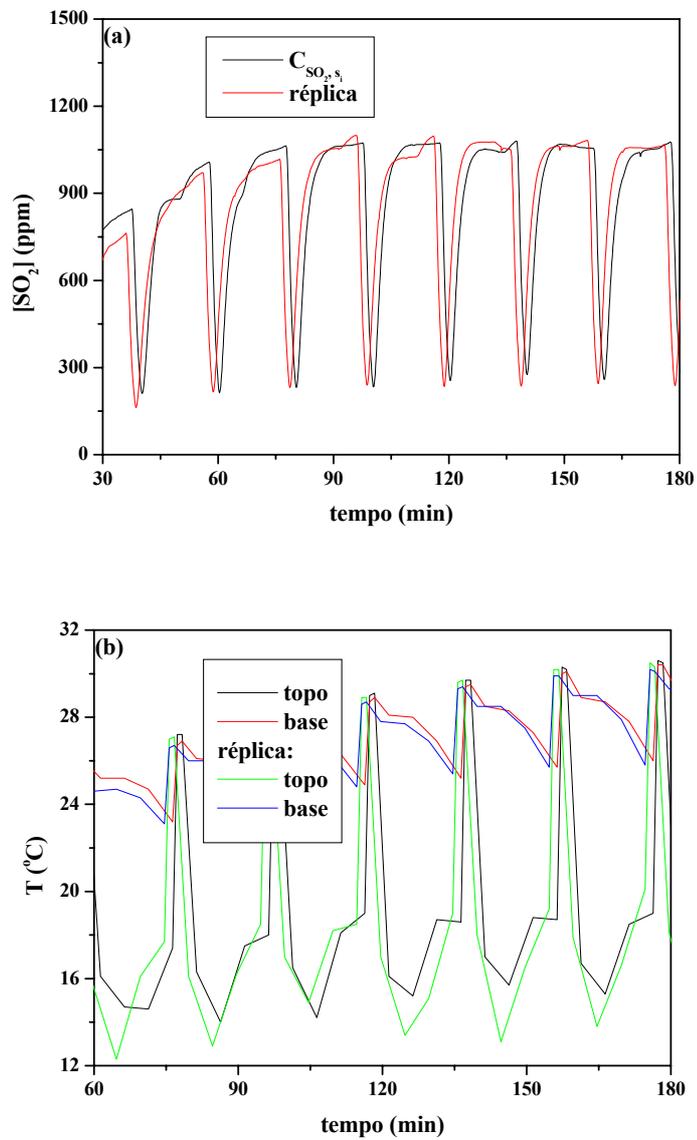


Figura II.49 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,1$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

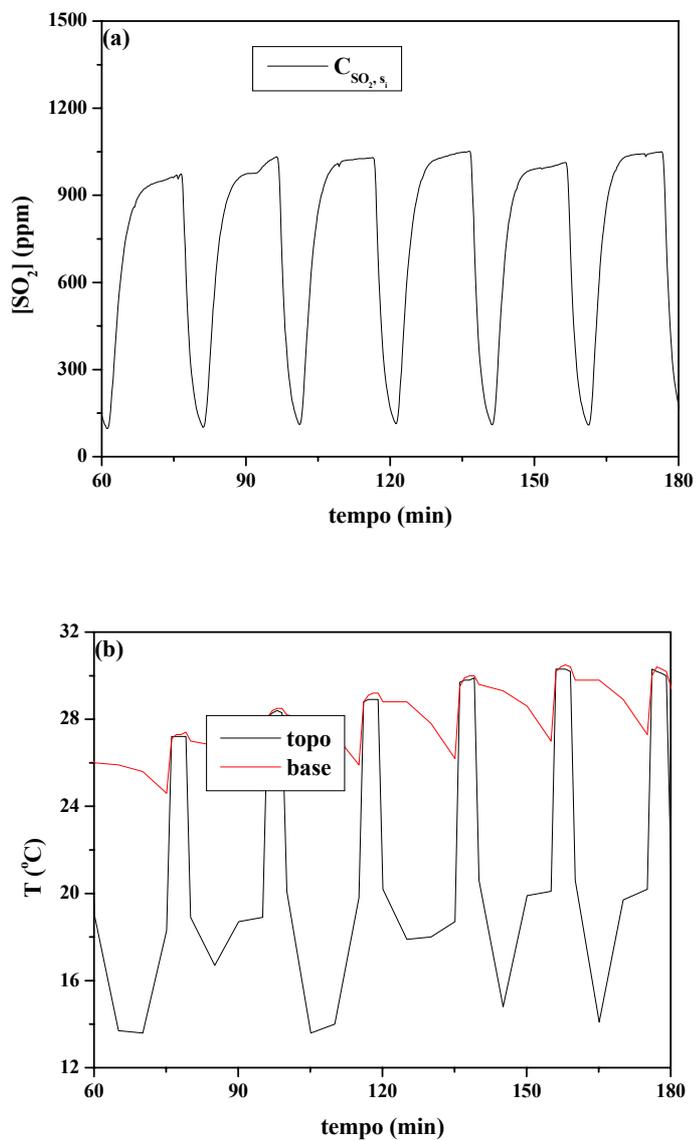


Figura II.50 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,2$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

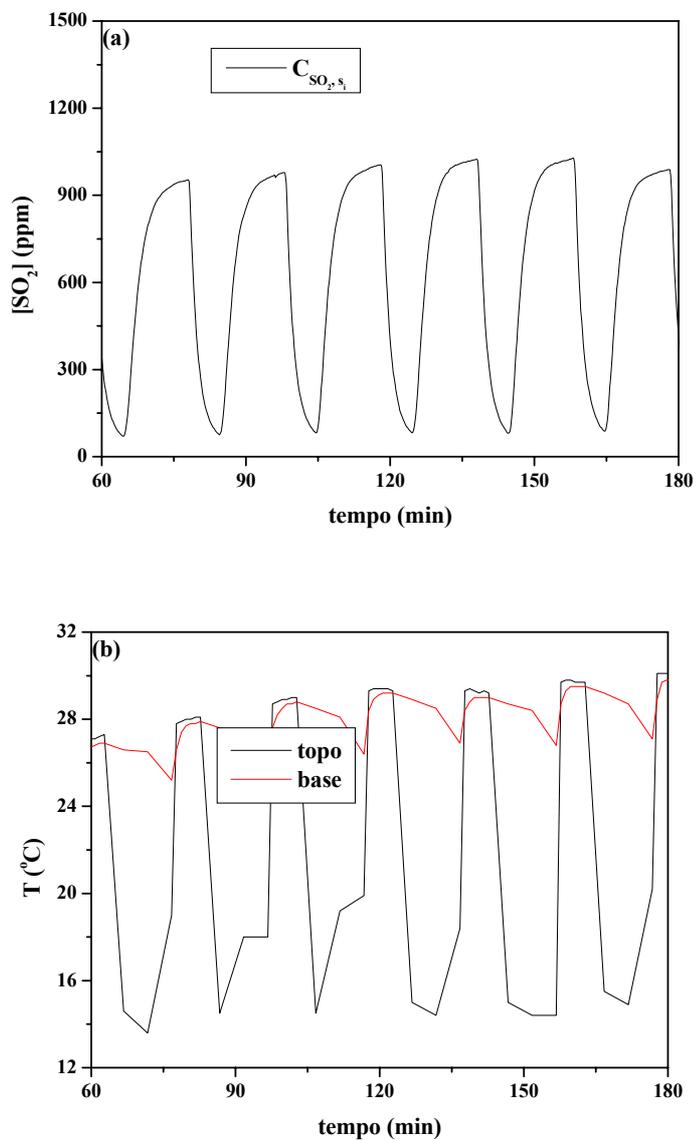


Figura II.51 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação periódica com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$ ,  $v_L = 2\text{mm/s}$ ,  $\tau = 20\text{min}$  e  $\sigma = 0,3$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

**ANEXO III: DADOS EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÃO DE SO<sub>2</sub> E DE TEMPERATURA DO LEITO EM FUNÇÃO DO TEMPO DOS ENSAIOS DE OPERAÇÃO CONTÍNUA**

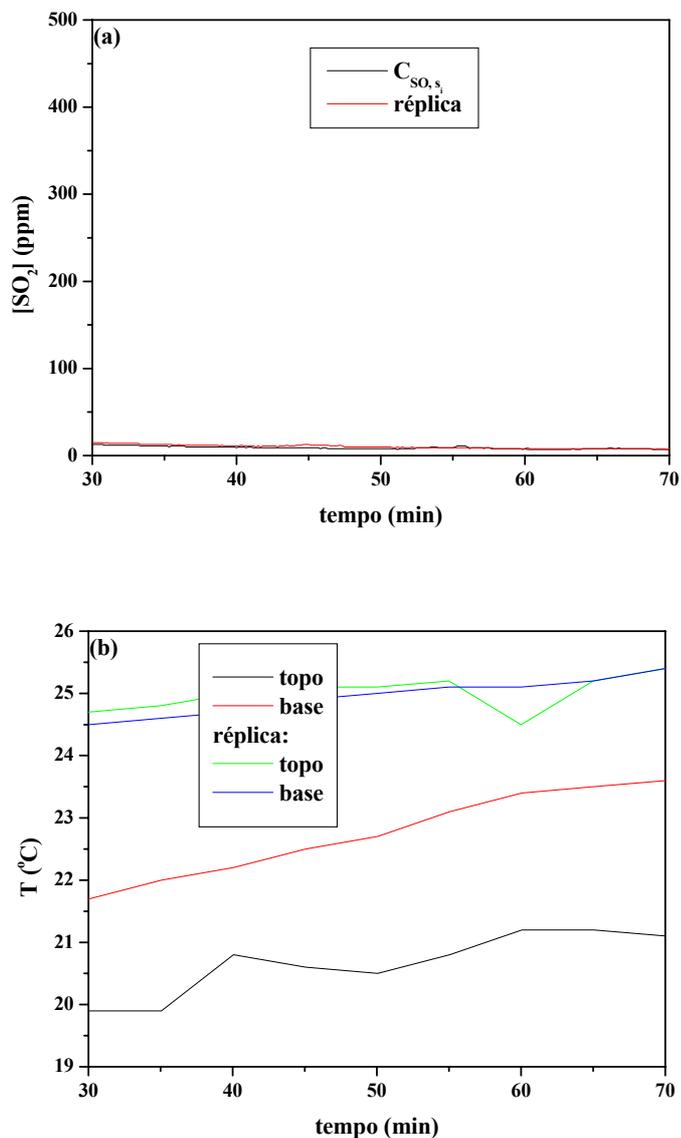


Figura III.1 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

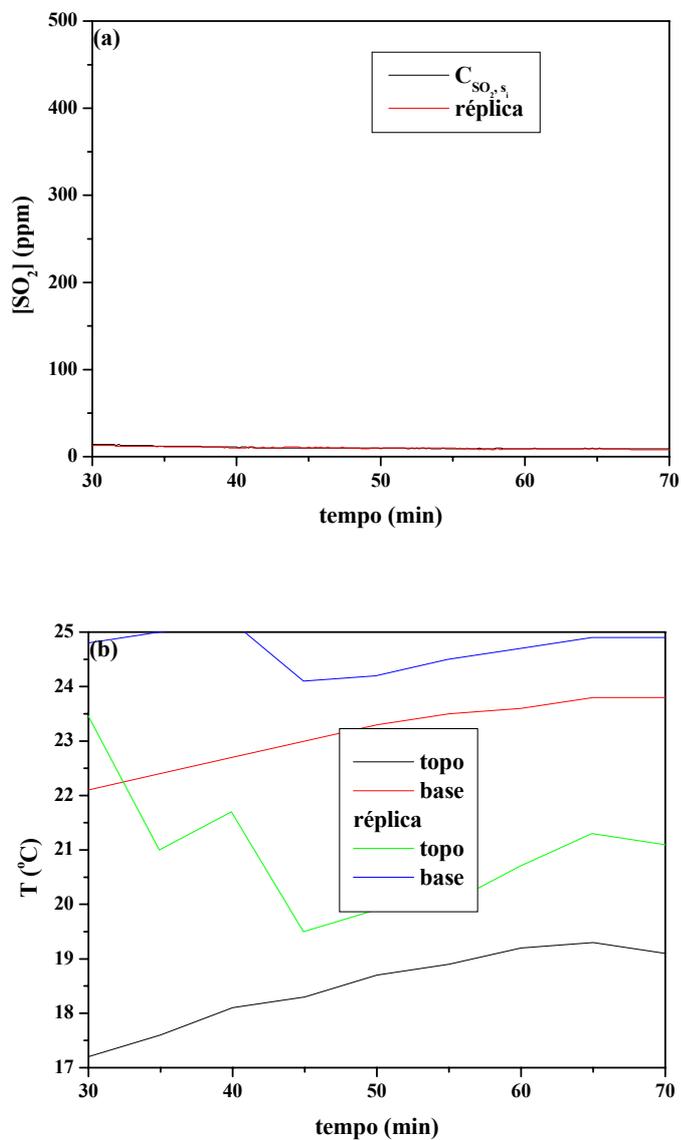


Figura III.2 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 500ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

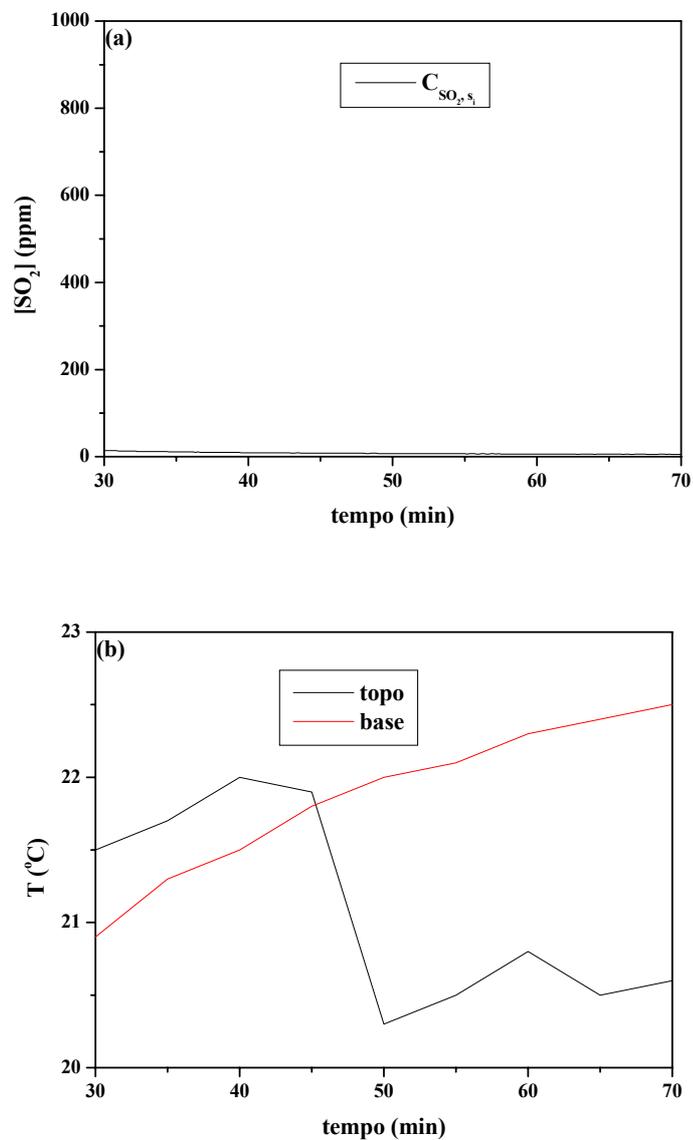


Figura III.3 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

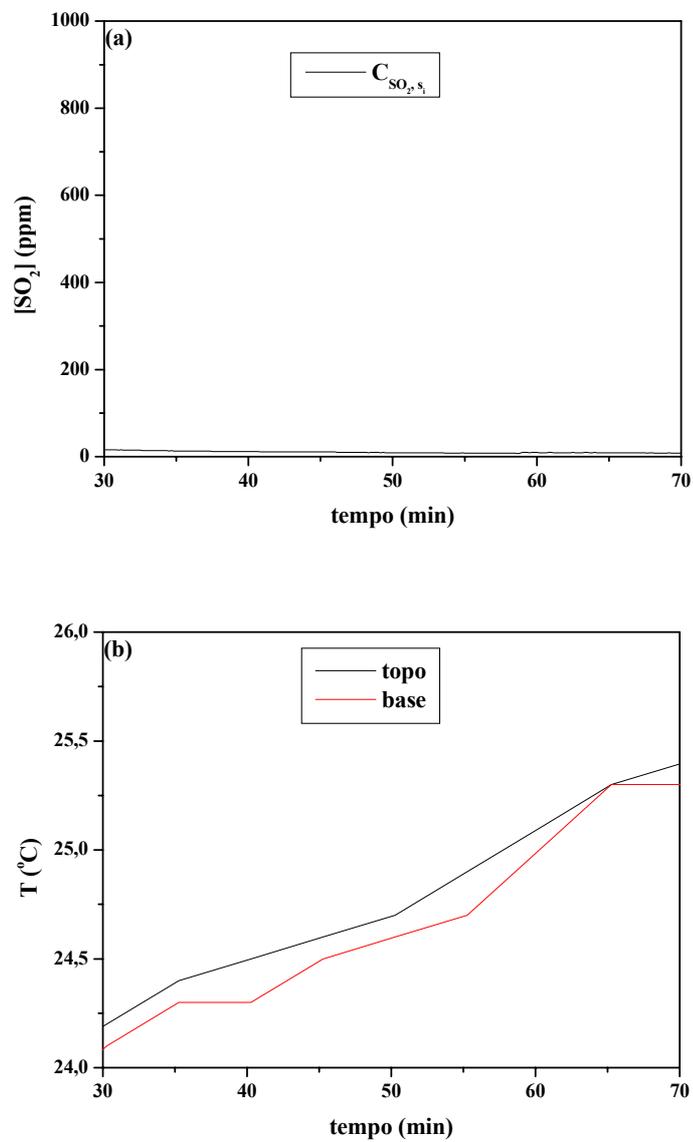


Figura III.4 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

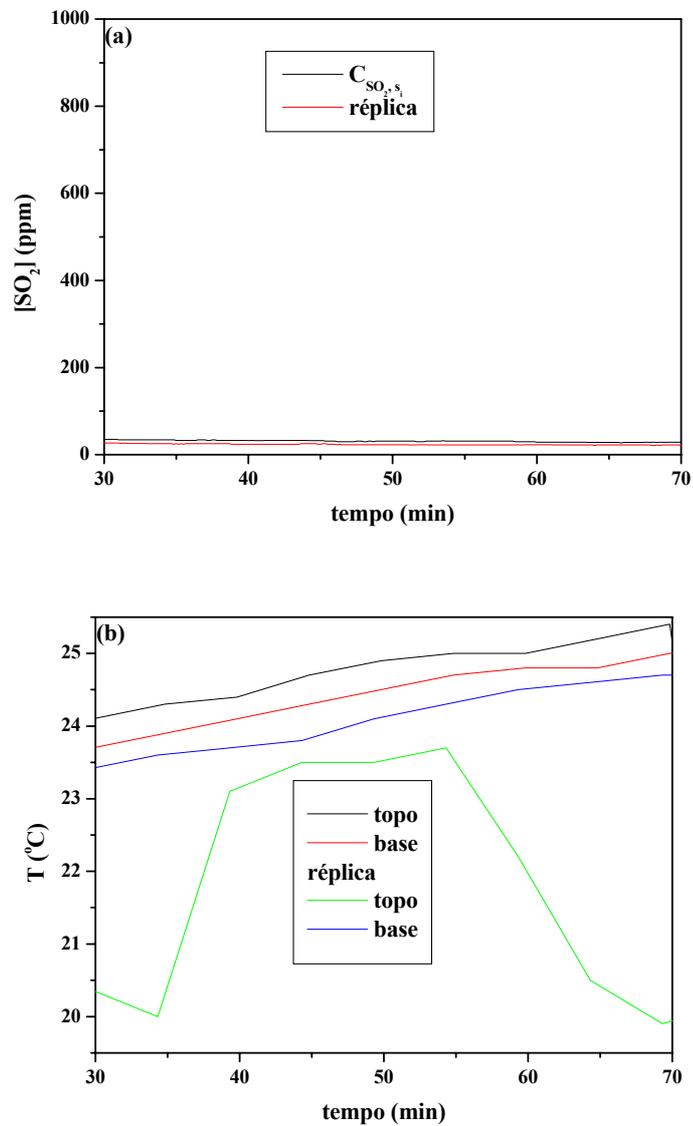


Figura III.5 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.000ppm,  $v_G = 60\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

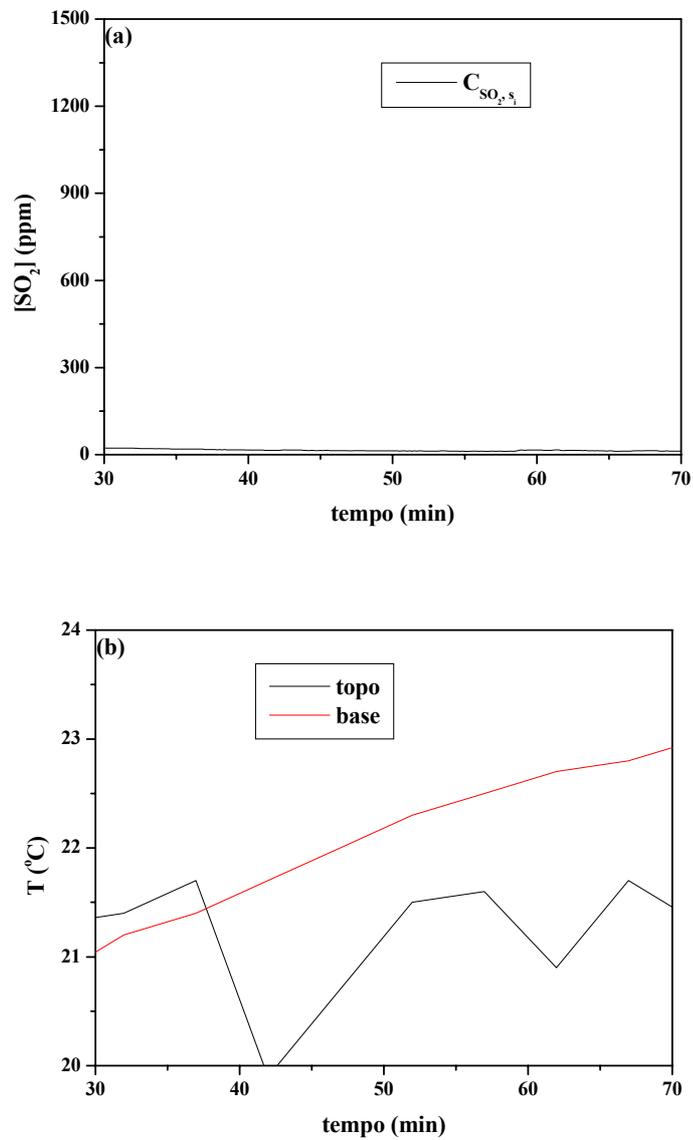


Figura III.6 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 20\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.

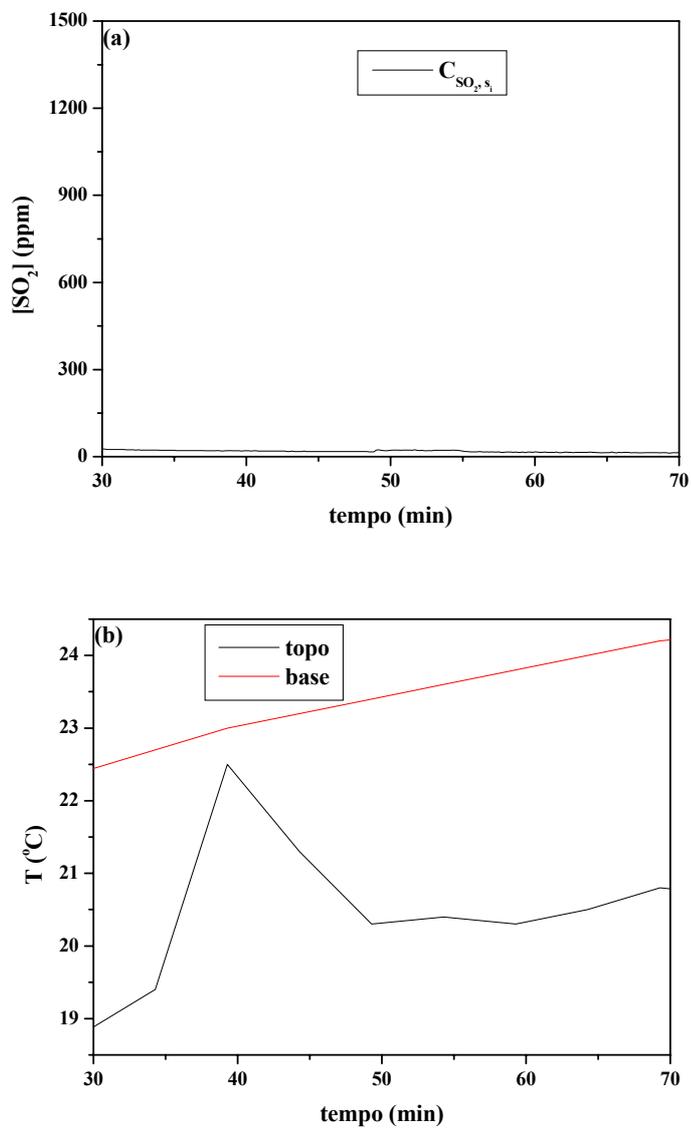


Figura III.7 – Variação da concentração de saída de SO<sub>2</sub> e das temperaturas do topo e da base do leito de carvão ativado no experimento de operação contínua com concentração inicial de 1.500ppm,  $v_G = 40\text{mm/s}$  e  $v_L = 2\text{mm/s}$ : (a) concentração em ppm, (b) temperatura em °C.