

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDOS SOBRE A FORMAÇÃO DE SULFETO DE CARBONO E REDUÇÃO DE
DIÓXIDO DE ENXOFRE EM MATRIZES CARBONÁCEAS**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção do grau de Doutor em Química.

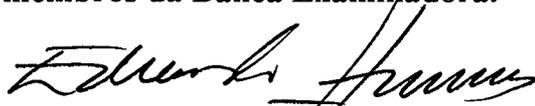
Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Novembro de 1994

**ESTUDOS SOBRE A FORMAÇÃO DE SULFETO DE CARBONO E REDUÇÃO DE
DIÓXIDO DE ENXOFRE EM MATRIZES CARBONÁCEAS.**

REGINA DE FATIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA

**Esta Tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo Orientador e
membros da Banca Examinadora.**



Prof. Dr. J.J. EDUARDO HUMERES A.

Orientador



Prof. Dr. FARUK JOSE NOME AGUILERA

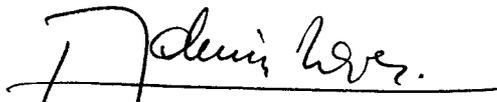
Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. J.J. EDUARDO HUMERES A.

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. ADEMIR NEVES

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Prof. Dr. CLÁUDIO AIROLDI

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. DORILA PILO VELOSO

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG



Prof. Dr. NIVALDO CABRAL KUHNEN

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Para
Rafael e Rodrigo

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina e seus professores por me concederem as condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. J.J. Eduardo Humeres pela oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa e pelo apoio recebido.

Ao Prof. Humberto Jorge José que me acompanhou durante este trabalho com valiosas sugestões.

Ao Departamento de Química da UFSC em cujas instalações foi desenvolvida a parte experimental deste trabalho.

À Prof^a Irene Mascarenhas, da Universidade Federal de São Carlos, pela realização das análises de difração de raios-X.

À Prof^a Sandra C. Castro do Instituto de Física da UNICAMP, pela realização das análises por XPS.

Ao Prof. Nivaldo C. Kuhnen e ao CENPES, pela realização das análises de porosimetria de mercúrio.

Ao Jaime Rodriguez, pela realização das análises de espectroscopia de FTIR.

Aos amigos do curso de Pós-Graduação, pelos anos de convivência e incentivo constante, e pela troca de experiência que tornaram o desenvolvimento deste trabalho mais estimulante.

À minha família, pela compreensão das horas que não puderam ser compartilhadas.

R E S U M O

A reação de formação de sulfeto de carbono a partir de vapores de enxofre e carbono (grafítico e não grafítico) foi estudada num reator de leito fixo e mostrou que a velocidade de formação de sulfeto de carbono é dependente da fonte de carbono. Análises por difração de raios-X e XPS mostraram que o grau de cristalinidade ou conteúdo de carbono grafítico segue a ordem grafite>coque>carvão vegetal.

Grafite produz inicialmente sulfeto de carbono em quantidades desprezíveis, enquanto incorpora enxofre na matriz sólida rapidamente num processo de primeira ordem com respeito ao carbono, até a quantidade máxima de 0,6% molar de enxofre na superfície. O enxofre é incorporado superficialmente e foi caracterizado por FTIR e XPS, como enxofre orgânico.

Carvão vegetal produz sulfeto de carbono a velocidade constante até a conversão de carbono máxima de 20%. A reação de vapores de enxofre com carvão vegetal por períodos de tempo prolongados mostrou completa inibição da formação de CS_2 com baixa conversão de carbono. A conversão final diminui na ordem carvão vegetal> coque> grafite, na mesma ordem de reatividade medida pela velocidade inicial. A constante de velocidade de primeira ordem de incorporação de enxofre é menor do que para o grafite. O enxofre é incorporado superficialmente e foi caracterizado como enxofre orgânico.

Os resultados obtidos com grafite puro e carvão vegetal permitem propor um mecanismo da reação do coque, que possuiria sítios de carbono amorfo, C_A , mais reativos e onde CS_2 seria formado, e sítios de carbono grafítico, C_G , muito menos reativos e que incorporam enxofre irreversivelmente.

A adição de nitratos ou sulfetos sobre

grafite ou carvão vegetal não muda a distribuição de produtos. A velocidade de formação de CS_2 a partir de carvão vegetal aumenta na ordem: $Ca(NO_3)_2 > CaS > KNO_3 \sim NaNO_3 > K_2S \sim Na_2S > sem.$ Os nitratos são ligeiramente mais ativos que os respectivos sulfetos, possivelmente como consequência da ativação da superfície durante a decomposição do nitrato.

A redução de SO_2 sobre diversas fontes de carbono mostrou que a reatividade também depende do grau de cristalinidade da estrutura carbonosa. Em condições de reator diferencial, para os carbonos estudados (grafite, coque e carvão vegetal), os principais produtos são CO_2 e S_2 , na proporção estequiométrica 2:1, e os demais (CO , COS , CS_2) são resultantes de reações paralelas e/ou consecutivas. Monóxido de carbono e COS parecem ser formados por um caminho comum mas distinto do caminho por onde se formam CO_2 e enxofre. A velocidade global de redução de SO_2 , medida pela conversão de carbono, segue a ordem de reatividade carvão vegetal >> coque > grafite. A reatividade do coque diminuiu com a remoção da matéria mineral como consequência da compensação da diminuição do fator de frequência e da energia de ativação, sugerindo que a maior reatividade do coque com maior conteúdo de cinzas deve-se à maior concentração de sítios ativos relacionados com os metais presentes nas cinzas.

A adição de sulfetos ou nitratos de sódio, potássio ou cálcio ao grafite ou carvão vegetal mostrou que os cátions de maior tamanho são mais efetivos como catalisadores, porém não alteram a distribuição de produtos.

A B S T R A C T

The reaction of formation of carbon disulfide from sulfur vapor and carbon (graphitic and non-graphitic) was studied in a fixed bed reactor and it was found that the rate of formation of CS_2 depends on the carbon source. X-ray analysis and XPS showed that the degree of crystallinity or graphite carbon content follows the order graphite > coke > charcoal. Graphite initially produces CS_2 in negligible quantities, while at the same time rapidly incorporates sulfur over the solid matrix through a first order process with respect to carbon, up to a maximum of 0.6 mole per cent of sulfur on the surface. The superficial sulfur was characterized by FTIR and XPS as organic sulfur.

Charcoal produces CS_2 at a constant rate up to a carbon conversion of 20%. The reaction of sulfur vapor with charcoal for extensive period of time showed complete inhibition of CS_2 formation with low carbon conversion. The final conversion decreases in the order charcoal > coke > graphite, the same order of reactivity as measured by the initial rate. The first order rate constant of sulfur incorporation is slower than for graphite. The incorporated superficial sulfur was characterized as organic sulfur.

The results obtained with pure graphite and charcoal allow to postulate the reaction mechanism for coke, which would have amorphous carbon sites C_A , more reactive, where CS_2 is formed, and graphitic carbon sites, C_G , less active and able to incorporate sulfur irreversibly.

Addition of nitrates or sulfides on graphite and charcoal does not change the product distribution. The rate of formation of CS_2 from charcoal increases in the order $Ca(NO_3)_2 > CaS > KNO_3 \sim NaNO_3 > K_2S \sim Na_2S >$ no addition.

The nitrates are slightly more active than the corresponding sulfides possibly as a consequence of the surface activation during the decomposition of the nitrate.

The reduction of SO_2 over different carbon sources also showed that the reactivity depends on the degree of crystallinity of the carbon structure. Under differential reactor conditions, different carbons (graphite, coke, charcoal) produce mainly CO_2 and S_2 in the stoichiometric ratio 2:1. The other products (CO , COS , CS_2) result from parallel and/or consecutive reactions. Both CO and COS seem to be formed through a common pathway, but different to that where CO_2 and S_2 are produced. The total rate of reduction of SO_2 , measured through carbon conversion, follows the order of reactivity charcoal > coke > graphite. The reactivity of coke decreased upon decreasing the ash content, as a consequence of a balanced decrease of the frequency factor and the energy of activation, suggesting that the higher reactivity of the coke with higher ash content is due to a larger concentration of active sites related to the metals existing in the ash.

Addition to graphite and charcoal of sodium, potassium or calcium nitrate or sulfide, showed that the bigger cation the more effective as catalyst, without changing the product distribution.

Í N D I C E

1. Introdução	
1.1 Carvão no Brasil	3
1.2 Propriedades do carvão	5
1.3 Alotropia do carbono	7
1.4 Química do enxofre	10
2. Reações gás-sólido	12
2.1 Mecanismo das reações de oxidação dos carvões	15
2.2 Catálise das reações de oxidação do carvão	18
2.3 Adsorção de enxofre ou dióxido de enxofre sobre carvões	21
2.4 Redução de dióxido de enxofre	23
2.4.1 Termodinâmica	23
2.4.2 Aspectos cinéticos da redução de SO ₂ sobre carbono	28
3. Objetivos	32
3.1 Reação (C + S _x)	32
3.2 Reação (C + SO ₂)	32
4. Parte Experimental	33
4.1 Reagentes	33
4.2 Reação (Carbono + enxofre)	33
4.3 Método para acompanhamento da reação	37
4.3.1 Análise dos produtos	37
4.4 Reação (C + SO ₂)	40
4.4.1 Análise dos produtos	40
4.4.2 Método de acompanhamento da reação	44
4.5 Medidas de área superficial	45
4.6 Preparação das amostras	48
4.7 Caracterização das amostras	49
4.7.1 Porosimetria de mercúrio	49
4.7.2 Análise por XPS	53

4.7.3	Caracterização por FTIR	53
4.7.4	Difração de raios-X	53
4.8	Adsorção de SO ₂ sobre coque, grafite ou carvão vegetal	55
5.	Resultados	56
5.1	Considerações cinéticas	56
5.2	Reação (C+S _x)	58
5.2.1	Reação com Grafite	61
5.2.2	Reação com Carvão Vegetal	66
5.2.3	Caracterização por XPS	75
5.2.4	Caracterização por Espectroscopia de FTIR	84
5.3	Reação (C+SO ₂)	92
5.3.1	Adsorção e Dessorção de SO ₂	92
5.3.2	Reação (C _{grafite} + SO ₂)	94
5.3.2.1	Efeito do fluxo total	94
5.3.2.2	Efeito da pressão parcial de SO ₂	95
5.3.2.3	Efeito da reação prévia com enxofre	106
5.3.2.4	Efeito da temperatura	113
5.3.2.5	Caracterização por espectroscopia de FTIR	120
5.3.2.6	Efeito de sais na reação (C _{grafite} + SO ₂)	122
5.3.3	Reação (C _{coque} + SO ₂)	125
5.3.3.1	Cinética	125
i.	Efeito do fluxo total	125
ii.	Efeito do teor de cinzas	129
iii.	Efeito da temperatura	129
iv.	Influência da pressão parcial de SO ₂	133
5.3.3.2	Distribuição de produtos	133
i.	Influência do fluxo total	133
ii.	Influência do teor de cinzas	147
iii.	Influência da temperatura	147

5.3.3.3	Caracterização por FTIR	164
5.3.4	Reação ($C_{\text{carvão vegetal}} + \text{SO}_2$)	166
5.3.4.1	Cinética	166
i.	Efeito do fluxo total na reatividade com SO_2	166
ii.	Efeito da pressão parcial	169
iii.	Efeito de sais	173
5.3.4.2	Distribuição de produtos	173
i.	Influência do fluxo total	173
ii.	Influência da pressão parcial de SO_2	173
iii.	Influência da temperatura	173
iv.	Influência da presença de sais	179
5.3.4.3	Caracterização por espectroscopia de absorção FTIR	179
6.	Discussão dos resultados	200
6.1	Reação ($C + S_x$)	200
6.2	Reação ($C + S_x$) catalisada por sais	204
6.2.1	Efeito do tipo de ânion	205
6.2.2	Efeito do tipo de cátion	205
6.2.3	Espécies cataliticamente ativas	205
6.3	Reação ($C + \text{SO}_2$)	209
6.3.1	Produtos	209
6.3.2	Reatividade	215
6.3.3	Caracterização	217
6.4	Reação ($C + \text{SO}_2$) catalisada por sais	218
7.	Conclusões	221
8.	Referências	224

Í N D I C E D E T A B E L A S

TABELA I - Reservas geológicas "in situ" na Bacia do Paraná.	3
TABELA II - Emissões de SO ₂ da combustão de carvões brasileiros.	4
TABELA III - Minerais mais frequentes nos carvões americanos.	6
TABELA IV - Constantes de equilíbrio para as reações 23, 34 a 46 (p=1 atm).	26
TABELA V - Comparação dos dados de Lepsoe com os resultados do modelo simplificado de equilíbrio de Kellog (SO ₂ puro sobre coque-85% CF, 15% cinzas, partículas de 2 a 5 mm de diâmetro).	27
TABELA VI - Características das fontes de carbono estudadas.	33
TABELA VII - Características dos coques desmineralizados.	48
TABELA VIII- Características técnicas das análises com o porosímetro.	50
TABELA IX - Dados de porosimetria de mercúrio.	50
TABELA X - Medidas de área superficial e teor de enxofre dos diferentes carbonos submetidos a diferentes tempos de reação, a 900°C, com vapores de enxofre.	63
TABELA XI - Influência de diversos sais na reação de grafite com vapores de enxofre.	65
TABELA XII- Algumas características térmicas dos sais estudados.	67
TABELA XIII- Ponto de Fusão e ponto de ebulição de sulfetos e persulfetos metálicos.	68
TABELA XIV- Influência de diversos sais na reação de carvão vegetal e vapores de enxofre.	72
TABELA XV - Efeito da adição de diversos sais na velocidade de formação de sulfeto de carbono a partir de coque catarinense e vapores de en-	

xofre.	74
TABELA XVI- Energias de ligação e razões atômicas.	78
TABELA XVII-Energia de ligação para enxofre S _{2p} de compostos de enxofre.	79
TABELA XVIII- Energias de ligação observadas no espectro XPS de coque parcialmente reagido com enxofre.	83
TABELA XIX- Energias de ligação C _{1s} e S _{2p} para diferentes fontes de carbono após reação com enxofre.	85
TABELA XX - Bandas de absorção dos espectros FTIR de carvão vegetal e grafite após diferentes tratamentos com enxofre.	89
TABELA XXI - Atribuição das bandas de absorção FTIR de materiais carbonáceos.	91
TABELA XXII -Dessorção de SO ₂ a 180°C e a 400°C sobre as diferentes fontes de carbono.	93
TABELA XXIII - Influência do fluxo total na reatividade de grafite com SO ₂ , a 900°C.	96
TABELA XXIV - Distribuição de produtos para a reação de grafite e SO ₂ (fluxo 60 ml.min ⁻¹).	99
TABELA XXV - Distribuição de produtos para a reação de grafite e SO ₂ (fluxo 100 ml.min ⁻¹).	101
TABELA XXVI - Distribuição de produtos para a reação de grafite e SO ₂ (fluxo 150 ml.min ⁻¹).	103
TABELA XXVII - Influência da pressão parcial de SO ₂ na reatividade de grafite, a 900°C.	108
TABELA XXVIII - Distribuição de produtos para a reação de grafite e SO ₂ (p° _{so2} = 0,6 atm).	110
TABELA XXIX -Distribuição de produtos para a reação de grafite e SO ₂ (p° _{so2} =0,8 atm).	111
TABELA XXX - Distribuição de produtos para a reação de grafite e SO ₂ (p° _{so2} = 1,0 atm).	112
TABELA XXXI- Distribuição média de produtos para a reação de grafite após tratamento com enxofre, e SO ₂ .	114
TABELA XXXII - Efeito da reação prévia com enxofre do grafite na reatividade com SO ₂ .	114

TABELA XXXIII - Parâmetros de Arrhenius aparentes para a reação de SO ₂ com grafite.	118
TABELA XXXIV - Distribuição média de produtos a diferentes temperaturas para a reação grafite-SO ₂ .	118
TABELA XXXV - Efeito de sais na reatividade de grafite com SO ₂ .	123
TABELA XXXVI - Distribuição média de produtos para a reação de grafite e SO ₂ na presença de diversos sais.	124
TABELA XXXVII - Influência do fluxo total na reatividade inicial do coque 10,86% cinzas com SO ₂ .	127
TABELA XXXVIII- Influência do fluxo total na reatividade inicial do coque desmineralizado 6,28% cinzas.	127
TABELA XXXIX - Reatividade de coques desmineralizados com SO ₂ .	130
TABELA XL-Influência da temperatura na reatividade com SO ₂ de coque 10,86% cinzas e coque 6,76% cinzas.	130
TABELA XLI - Influência da pressão parcial SO ₂ na reatividade de coque 10,86% cinzas.	134
TABELA XLII - Distribuição de produtos na reação entre coque 10,86% cinzas e SO ₂ (fluxo de SO ₂ 7,5 ml.min ⁻¹).	135
TABELA XLIII -Distribuição de produtos na reação entre coque 10,86% cinzas e SO ₂ (fluxo de SO ₂ 18 ml.min ⁻¹).	136
TABELA XLIV -Distribuição de produtos na reação entre coque 10,86% cinzas e SO ₂ (fluxo de SO ₂ 24 ml.min ⁻¹).	137
TABELA XLV - Distribuição de produtos na reação entre coque 10,86% cinzas e SO ₂ (fluxo de SO ₂ 30 ml.min ⁻¹).	138
TABELA XLVI - Distribuição de produtos na reação entre coque 10,86% cinzas e SO ₂ (fluxo de SO ₂ 40 ml.min ⁻¹).	139
TABELA XLVII - Distribuição média de produtos para a	

redução de SO ₂ sobre coque 10,86% cinzas a diferentes fluxos totais.	140
TABELA XLVIII - Distribuição de produtos na reação de coque 6,28% cinzas com SO ₂ .	148
TABELA XLIX - Distribuição de produtos na reação de coque 6,76% cinzas com SO ₂ .	149
TABELA L - Distribuição de produtos na reação de coque 7,16% cinzas com SO ₂ .	150
TABELA LI - Distribuição de produtos na reação de coque desmineralizado 8,03% cinzas com SO ₂ .	151
TABELA LII - Distribuição de produtos na reação de coque 10,86% cinzas com SO ₂ .	152
TABELA LIII - Distribuição média de produtos na redução de SO ₂ sobre coques com diferentes conteúdos de cinzas.	153
TABELA LIV - Distribuição de produtos na reação de coque 10,86% cinzas e SO ₂ a 800°C.	155
TABELA LV - Distribuição de produtos na reação de coque 10,86% cinzas e SO ₂ a 850°C.	156
TABELA LVI - Distribuição de produtos na reação de coque 10,86% cinzas e SO ₂ a 950°C.	157
TABELA LVII - Distribuição de produtos na reação de coque 10,86% cinzas e SO ₂ a 1000°C.	158
TABELA LVIII - Distribuição de produtos na reação de coque 10,86% cinzas e SO ₂ a 1050°C.	159
TABELA LIX - Distribuição média de produtos para a reação de SO ₂ sobre coque 10,86% cinzas a diferentes temperaturas.	160
TABELA LX - Distribuição média de produtos para a reação de SO ₂ sobre coque desmineralizado 6,76% cinzas a diferentes temperaturas.	163
TABELA LXI - Bandas de absorção FTIR para coque após diferentes tratamentos.	164
TABELA LXII - Efeito do fluxo total na reatividade do carvão vegetal com SO ₂ .	168
TABELA LXIII - Efeito da temperatura na reatividade do	

carvão vegetal com SO ₂ .	171
TABELA LXIV - Efeito da adição de sais na reatividade de carvão vegetal com SO ₂ , a 650°C e a 900°C.	174
TABELA LXV - Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ , a diferentes fluxos totais.	174
TABELA LXVI - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ a 900°C, a p° _{SO2} de 0,25 atm.	176
TABELA LXVII -Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ a 900°C, a p° _{SO2} de 0,50 atm.	176
TABELA LXVIII-Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ a 900°C, a p° _{SO2} de 1,00 atm.	177
TABELA LXIX -Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ a 900°C, sob diferentes pressões parciais iniciais de SO ₂ .	177
TABELA LXX - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ a 600°C.	180
TABELA LXXI-Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ a 700°C.	180
TABELA LXXII-Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ a 800°C.	181
TABELA LXXIII-Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ a 900°C.	181
TABELA LXXIV - Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ a diferentes temperaturas.	182
TABELA LXXV - Comparação da reação carvão vegetal-SO ₂ com a reação carvão vegetal-CO ₂ .	184
TABELA LXXVI- Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ catalisada por Na ₂ S.	185
TABELA LXXVII -Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ catalisada por NaNO ₃ .	186
TABELA LXXVIII- Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO ₂ catalisada por K ₂ S.	187

TABELA LXXIX - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por KNO_3 .	188
TABELA LXXX - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.	189
TABELA LXXXI - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por CaS .	190
TABELA LXXXII - Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por diversos sais.	191
TABELA LXXXIII - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por NaNO_3 a 900°C .	192
TABELA LXXXIV - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por Na_2S a 900°C .	192
TABELA LXXXV - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por KNO_3 a 900°C .	193
TABELA LXXXVI - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por K_2S a 900°C .	194
TABELA LXXXVII - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 900°C .	195
TABELA LXXXVIII - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por CaS a 900°C .	196
TABELA LXXXIX - Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por diversos sais a 900°C .	197
TABELA XC - Bandas de absorção FTIR para carvão vegetal após diferentes tratamentos com SO_2 .	199
TABELA XCI - Energia de ativação e fator de frequência aparentes para a reação $(\text{C} + \text{SO}_2)$ com diversas fontes de carbono.	216
TABELA XCII - Atribuição de algumas energias de ligação.	219

Í N D I C E D E F I G U R A S

FIGURA 1	- Esquema das estruturas reticulares de grafite e diamante.	9
FIGURA 2	- Estruturas moleculares de alguns fulerenos isolados na forma pura.	9
FIGURA 3	- Sistema experimental para a reação $C + S_x$	35
FIGURA 4	- Esquema do reator	36
FIGURA 5	- Curva de calibração área versus volume de padrão injetado	39
FIGURA 6	- Sistema experimental para a reação $C + SO_2$	42
FIGURA 7	- Sistema para medir área superficial	46
FIGURA 8	- Porosimetria de mercúrio do grafite	51
FIGURA 9	- Porosimetria de mercúrio do carvão vegetal	52
FIGURA 10	- Espectros de difração de raios-X das diferentes fontes de carbono.	54
FIGURA 11	- Minimização de efeitos de transporte pela operação a altas velocidades e temperaturas baixas.	59
FIGURA 12	- Reação de grafite e enxofre, a $900^\circ C$.	62
FIGURA 13	- Reação de carvão vegetal e enxofre, a $900^\circ C$.	69
FIGURA 14	- Inibição da reação de formação de sulfeto de carbono a partir de diferentes fontes de carbono, a $850^\circ C$.	71
FIGURA 15	- Efeito da adição de diversos sais na velocidade de formação de sulfeto de carbono a partir de coque catarinense e vapores de enxofre, a diversas concentrações de sal.	73
FIGURA 16	- Espectros XPS de grafite e carvão vegetal (C_{1s}) após a reação com enxofre a $900^\circ C$;	76

- FIGURA 17 - Espectros XPS na região S_{2p} do grafite e do carvão vegetal após reação com enxofre, a 900°C . 77
- FIGURA 18 - Espectro XPS de coque após reação com enxofre, a 850°C . 81
- FIGURA 19 - Espectros XPS de coque após reação com enxofre a 850°C , nas regiões S_{2p} , O_{1s} e C_{1s} . 82
- FIGURA 20 - Espectros de absorção FTIR de grafite após diferentes tempos de reação com enxofre. 87
- FIGURA 21 - Espectros de absorção FTIR de carvão vegetal após diferentes tempos de reação com enxofre. 88
- FIGURA 22 - Influência do fluxo total na reação entre grafite e SO_2 , a 900°C .
- FIGURA 23 - Distribuição de produtos para a reação entre grafite e SO_2 , a 900°C , fluxo total $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 98
- FIGURA 24 - Distribuição de produtos para a reação de grafite e SO_2 a 900°C , fluxo total $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 100
- FIGURA 25 - Distribuição de produtos para a reação de grafite e SO_2 a 900°C , fluxo total $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 102
- FIGURA 26 - Conversão de carbono em função do tempo para a reação de grafite com SO_2 ou CO_2 . 104
- FIGURA 27 - Composição molar do gás resultante da reação de grafite com CO_2 , a 900°C . 105
- FIGURA 28 - Influência da pressão parcial de SO_2 na reatividade inicial de grafite, a 900°C . 107
- FIGURA 29 - Distribuição de produtos para a reação de grafite e SO_2 a 900°C , sob diferentes pressões parciais iniciais de SO_2 . 109

- FIGURA 30 - Conversão do grafite, previamente tratado com enxofre, em função do tempo de reação com SO_2 . 115
- FIGURA 31 - Comparação da incorporação de enxofre na reação C-S_x e a quantidade de enxofre produzida na reação C-SO_2 , expressa em fração molar de enxofre. 116
- FIGURA 32 - Gráfico de Arrhenius para a reação de SO_2 com grafite. 119
- FIGURA 33 - Espectros de absorção FTIR de grafite após diferentes tratamentos. 121
- FIGURA 34 - Reatividade do coque 10,86% cinzas com respeito ao fluxo de SO_2 a 900°C . 126
- FIGURA 35 - Reatividade de coque 6,28% cinzas com respeito ao fluxo de SO_2 , a 900°C . 128
- FIGURA 36 - Reatividade de coques desmineralizados com respeito ao SO_2 . 131
- FIGURA 37 - Gráfico de Arrhenius para a reação de SO_2 com coque 10,86% cinzas e coque 6,76% cinzas. 132
- FIGURA 38 - Distribuição de produtos para a reação de coque 10,86% cinzas e SO_2 , fluxo total $7,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 141
- FIGURA 39 - Distribuição de produtos para a reação de coque 10,86% cinzas e SO_2 , fluxo total $18 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 142
- FIGURA 40 - Distribuição de produtos para a reação de coque 10,86% cinzas e SO_2 , fluxo total $24 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 143
- FIGURA 41 - Distribuição de produtos para a reação de coque 10,86% cinzas e SO_2 , fluxo total $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 144

- FIGURA 42 - Distribuição de produtos para a reação de coque 10,86% cinzas e SO_2 , fluxo total $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. 145
- FIGURA 43 - Distribuição média de produtos para a reação de coque 10,86% cinzas e SO_2 , a diferentes fluxos totais. 146
- FIGURA 44 - Distribuição média de produtos na reação de coque com diferentes conteúdos de cinzas, com SO_2 . 154
- FIGURA 45 - Distribuição média de produtos na reação de coque 10,86% cinzas e SO_2 a diferentes temperaturas. 161
- FIGURA 46 - Distribuição média de produtos na reação de coque 6,76% cinzas e SO_2 a diferentes temperaturas. 162
- FIGURA 47 - Espectros de absorção FTIR de coque após diferentes tratamentos com SO_2 . 165
- FIGURA 48 - Reatividade de carvão vegetal com SO_2 a diferentes fluxos totais. 167
- FIGURA 49 - Gráfico de Arrhenius para a redução de SO_2 sobre carvão vegetal. 170
- FIGURA 50 - Influência da pressão parcial de SO_2 na reatividade inicial com carvão vegetal. 172
- FIGURA 51 - Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal e SO_2 a diferentes fluxos totais. 175
- FIGURA 52 - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 a 900°C , sob diferentes pressões parciais iniciais de SO_2 . 178
- FIGURA 53 - Distribuição de produtos média entre 5 e 20% de conversão de carbono para a redução de SO_2 sobre carvão vegetal a dife-

rentes temperaturas. 183

FIGURA 54 - Espectros de absorção FTIR de carvão vegetal após tratamento com SO_2 . 198

1. INTRODUÇÃO

Através da queima de combustíveis fósseis, o homem emite grandes quantidades de óxidos de enxofre e de nitrogênio na atmosfera. Estima-se que cerca de 4.000.000 de toneladas de enxofre são liberadas para a atmosfera a cada ano pela combustão de combustíveis fósseis.¹ Dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio são oxidados e hidrolisados na atmosfera até ácido sulfúrico a velocidades que dependem das condições ambientais. Por outro lado, vários óxidos de nitrogênio são transformados em óxido nítrico. Se esses ácidos não são neutralizados por substâncias alcalinas também presentes na atmosfera, então finalmente cairão na terra.

A chuva ácida não é um fenômeno novo, apesar de estar afetando grandes regiões geográficas na atualidade. O fenômeno da chuva ácida é apontado na Europa e Estados Unidos como responsável pela destruição de florestas, pelo desaparecimento de espécies da fauna e da flora, pelo decréscimo da produção agrícola, corrosão de monumentos históricos e danos à saúde humana.

No Brasil, os níveis de emissão de óxidos de enxofre e de nitrogênio já são suficientes para detectar chuva ácida em diversos pontos do território, em especial Santa Catarina e São Paulo.

O processo ideal para controle de SO_2 deve possibilitar o controle adequado de emissões sem aumentar o custo da instalação e produzir um produto facilmente estocável, concentrado e vendável, com mercado estável e atraente. Esse processo ideal é impossível de se obter e deve haver um balanço econômico entre os custos do processo e venda de subprodutos ou custos de disposição de rejeitos.

Uma grande divisão nas tecnologias de remoção de SO_2 pode ser feita entre os processos que recuperam o SO_2 na forma de algum produto de interesse comercial e os processos com formação de rejeitos. Os métodos que objetivam apenas remover o SO_2 , sem recuperação, podem converter um problema de poluição atmosférica em poluição das águas ou pro-

blema de disposição de rejeitos sólidos, enquanto os métodos de recuperação necessitam de mercado para o produto final.

A maior parte dos processos de recuperação de SO_2 recuperam na forma de SO_2 líquido, ácido sulfúrico ou sulfato de amônio. A única tecnologia provada para a recuperação de SO_2 é a produção de ácido sulfúrico pelo processo de contato. Entretanto a produção de enxofre elementar pela redução de SO_2 é uma alternativa atraente. Enxofre elementar é um produto facilmente manuseado e estocado e de grande valor comercial. Para produzir enxofre elementar, SO_2 deve ser reduzido. Um material barato e disponível para reduzir SO_2 é carbono, na forma de coque, antracito ou carvão desvolatilizado.

Vários estudos foram publicados sobre as reações que ocorrem entre SO_2 e carbono sólido.²⁻⁶ O objetivo tem sido determinar as condições nas quais o rendimento de enxofre elementar pode ser maximizado. A possibilidade para a produção de sulfeto de carbono também tem sido considerada.

Para a utilização de carvões com pequenas porcentagens de matéria volátil como agente redutor para SO_2 , foi desenvolvido um reator de leito móvel operado em contra-corrente.⁷ Os testes numa planta piloto mostraram que podem ser alcançados altos graus de conversão de SO_2 (>98%), mas cerca de 30% do SO_2 são convertidos a produtos indesejáveis (H_2S , CS_2 , COS). A operação do processo só pode ser melhorada se a cinética das reações for exatamente conhecida.

A redução de SO_2 usando carvões foi examinada para vários carvões, com objetivos diferentes, como a produção de enxofre ou sulfeto de carbono a temperaturas a partir de 250°C .^{2, 4, 6, 8, 9} A diferença de reatividade com SO_2 dos diferentes carbonos não foi ainda relacionada com qualquer característica particular, embora o efeito de componentes voláteis e não-voláteis, difusão dentro da amostra, estrutura superficial, conteúdo de minerais inorgânicos ou intermediários superficiais tenham sido considerados em alguns estudos.⁸⁻¹¹

1.1 Carvão no Brasil

As reservas totais de carvão no Brasil são da ordem de 22 bilhões de toneladas, distribuídos entre os estados da Região Sul do país, como mostra a Tabela I.

Com o objetivo de atender às especificações do CNP (Conselho Nacional do Petróleo), parte dos carvões minerados é submetida a processos de beneficiamento, que retiram uma parcela variável de impurezas (cinzas e enxofre, inclusive). Entretanto, o Lavador de Capivari, que executava o beneficiamento do carvão está desativado na atualidade.

TABELA I - Reservas geológicas de carvão "in situ" na Bacia do Paraná.^{1 2}

	Reservas (10 ⁶ toneladas)			
	<u>Medida</u>	<u>Indicada</u>	<u>Inferida</u>	<u>Total</u>
Rio Grande do Sul	1.796,41	3.579,06	15.302,53	20.768,00
Santa Catarina	594,00	859,07	488,17	1.941,24
Paraná	32,04	72,74	5,00	109,78
São Paulo	2,00	1,00	7,02	10,02
TOTAL	2.424,45	4.511,87	15.892,72	22.829,04

Como exemplo, em Santa Catarina, os carvões extraídos contém cerca de 65% de cinzas e de 5 a 8% de enxofre. Através de processos de beneficiamento são obtidas:

- i. Frações nobres: carvão metalúrgico, com 17% de cinzas e conteúdo de enxofre menor que 1,7%;
- ii. Frações intermediárias, destinadas à indústria, com 33% de cinzas e 2,5% de enxofre;
- iii. Frações menos nobres, destinada às termelétricas, com 43% de cinzas e 3,5% de enxofre.

A combustão desses carvões energéticos produz fumaças poluentes. A Tabela II mostra as emissões de SO₂ resultantes das combustão do carvão energético sul-brasileiro.^{1 3}

TABELA II - Emissões de SO₂ da combustão de carvões
brasileiros.¹³

CARVÃO	ENXOFRE %	PRODUÇÃO DE CARVÃO (t/ano)	EMISSÕES SO ₂ (t/ano)
Santa Catarina			
- CE 5200	2,5	1.308.000	65.400
- CE 4500	3,5	1.600.000	112.000
Rio Grande do Sul			
- CE (todos)	1,5	2.804.000	84.120
Paraná			
- CE 6000	6,5	276.000	35.880
TOTAL		5.988.000	297.400

CE - carvão energético

O aumento indiscriminado da utilização do carvão representa um problema sério à saúde humana e ao meio ambiente. Nos processos de combustão e conversão do carvão, estão incluídos como poluentes do ar: CO₂, CO, SO_x, NO_x, O₃, H₂S, cinzas volantes ("fly ash"), hidrocarbonetos e aromáticos polinucleares.¹⁴

1.2 Propriedades do Carvão

O carvão é um material heterogêneo composto de carbono, hidrogênio, oxigênio e menores proporções de enxofre, silício, nitrogênio, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio e titânio além de traços de todos os elementos presentes na crosta terrestre. Entretanto o carbono é o mais abundante e combinado com pequenas quantidades de hidrogênio e oxigênio sustenta a integridade estrutural e constitui a grande parte de seu conteúdo calórico e poder redutor.

Os elementos são combinados, formando compostos químicos de natureza orgânica ou inorgânica e desta forma, o carvão compreende: a matéria mineral (compostos inorgânicos cristalinos) e a matriz orgânica.

A matriz orgânica consiste principalmente de polímeros de carbono, hidrogênio e oxigênio com pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio. Os átomos são ligados entre si formando vários anéis orgânicos, cadeias alifáticas e grupos funcionais. Entre os compostos importantes da estrutura orgânica supõe-se que estejam presentes as seguintes moléculas: benzeno, ciclohexano, ciclohexanona, naftaleno, fenol, éter fenílico, polimetileno, fenantreno e diaromáticos; carbazol, benzotiofeno e unidades de piridina provavelmente estão presentes em menor quantidade. Grupos funcionais como hidroxílico, carboxílico, amino e tiol também foram identificados.¹⁵

Essas estruturas orgânicas são ligadas entre si formando polímeros de ligação cruzada, podendo existir algumas moléculas orgânicas relativamente não polimerizadas retidas na matriz. O peso molecular das cadeias poliméricas, entre a ligação cruzada, parece estar em torno de 500 a 1500, decrescendo à medida que o carvão cresce na classificação Rank.

A estrutura orgânica do carvão parece ter a forma similar a um polímero termofixo, e a matéria mineral pode ser imaginada como análoga à carga que frequentemente se adiciona a plásticos para melhorar suas propriedades.

Movimentos rotacionais dentro dos segmentos poliméricos são restritos, devido às ligações cruzadas e ao grau de cristalinidade presente no carvão. Esta cristalinidade foi medida por muitos pesquisadores usando técnicas de espalhamento de raio-X.¹⁶

A medida que aumenta o grau de metamorfismo do carvão, o número de anéis aromáticos condensados aumenta e o grau de cristalinidade se aproxima da estrutura do grafite, que envolve o empacotamento de anéis aromáticos condensados paralelos. Para o carvão betuminoso, estudos de difração de raios-X indicam que o empacotamento cristalino mais frequente envolve duas ou três camadas em planos paralelos separados por uma distância aproximada de 3,6 Å.¹⁵

A matéria mineral e a matriz orgânica do carvão são intimamente misturadas. O silício é frequentemente o principal componente elementar da matéria mineral do carvão, constituindo 1 a 4 % do peso do carvão livre de umidade. Alumínio e ferro são em seguida os mais abundantes, com concentração no intervalo de 0,3 - 2,5% e o cálcio ao redor de 0,1 - 2,5%. Titânio, magnésio, sódio e potássio ocorrem em menores quantidades, enquanto enxofre inorgânico (mineral) está na faixa de 0 a 2% ou mais no carvão livre de umidade (Tabela III).

O tratamento térmico de carvões promove alterações estruturais e na sua composição. Átomos de oxigênio e hidrogênio são perdidos como CO_2 , CO , e outras pequenas moléculas, sendo que a temperatura de aproximadamente 973 K, todos os carvões desvolatilizados tem uma composição C-H-O semelhante. A matéria mineral se decompõe até a forma de óxidos. Ocorre reorganização dos arranjos aromáticos, a estrutura se torna mais grafítica e a reatividade intrínseca do carvão diminui devido a perda de sítios ativos.

TABELA III- Minerais mais frequentes nos carvões.¹⁵

Grupo Mineral	Mineral	Fórmula
Aluminossilicato	ilita	$(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$
	caolita	$(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$
Sulfetos	pirita	FeS_2
Carbonatos	dolomita	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	anquerita	$2 \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$
	calcita	CaCO_3
Sílica	quartzito	SiO_2

Os sítios ativos de carvões são fornecidos por irregularidades superficiais, onde as forças de valência resultantes induzem transferência de elétrons causando ligações

sólido-gás ou quimissorção. Podem ser deslocamentos ou átomos de carbono localizados nas arestas dos arranjos aromáticos, impurezas inorgânicas ou grupos funcionais oxigênio e hidrogênio. Sítios oxigênio (-CO ou heterocíclico) parecem influenciar na reatividade via troca de elétrons e sítios hidrogênio aumentam a reatividade do carvão por oxidação preferencial, com subsequente produção de sítios de carbono nascente de alta reatividade.

O efeito das impurezas inorgânicas na reatividade pode ser explicado por duas teorias diferentes: teoria geométrica, onde um intermediário oxidativo formado pela dissociação do reagente perto do sítio catalítico migra para reagir com o carbono; e a teoria eletrônica, onde a quimissorção e dessorção é favorecida nas ligações covalentes ou iônicas C-M geradas por transferência de elétrons.

Em cada sítio pode ocorrer quimissorção de reagente, migração de intermediários e dessorção de produtos.

Quando o carvão é aquecido, a decomposição se torna aparente a 350-400°C e os produtos consistem de um resíduo rico em carbono e uma fração volátil rica em hidrogênio. A decomposição continua até uma temperatura ao redor de 950°C, que se mantida por um tempo longo resulta num resíduo de carbono aproximadamente puro, com uma estrutura próxima à do grafite. Os voláteis acumulados são compreendidos de vários gases e líquidos, em proporções que dependem do tipo de carvão e da forma de aquecimento.

Quanto menor a temperatura da pirólise, maior a desordem. No grafite, as camadas são dispostas de forma lamelar, unidas por forças de van der Waals. Nas arestas dos arranjos aromáticos, os cristalitos têm elétrons desemparelhados que são suscetíveis ao ataque por oxidantes, de forma que os átomos nas arestas são 10 vezes mais reativos do que os basais.¹⁷

1.3 Alotropia do Carbono

Até recentemente, grafite e diamante eram os dois alótropos de carbono estruturalmente bem definidos dispo-

níveis em quantidades macroscópicas (Fig. 1). Grafite é usado como um sólido lubrificante, como moderador em reatores nucleares e principalmente como um material reforçador em compostos de fibra de carbono. Diamante é mais conhecido por sua dureza e alto índice de refração. Mais recentemente filmes finos de diamante tem atraído grande interesse para uso em aparelhos eletrônicos e na proteção por recobrimento de materiais.

Muitos outros polímeros de carbono têm exibido propriedades interessantes. O interesse nas estruturas e propriedades de novos alótropos de carbono é derivado de sua relevância potencial aos processos de combustão e formação de fuligem.¹⁸ Em 1990 o composto C_{60} foi isolado da fuligem produzida pelo aquecimento resistivo do grafite sob atmosfera inerte.¹⁹ Essa estrutura, agora já bem definida tem a forma de icosaedro truncado e é altamente estável (Fig. 2).

Uma grande variedade de retículos de carbono, diferentes dos que ocorrem naturalmente (diamante e grafite) tem sido proposta recentemente.¹⁸ Além dessas estruturas altamente organizadas como o diamante, grafite ou os fulerenos, carbono também pode aparecer em estruturas completamente amorfas. A habilidade do carbono de exibir várias coordenações sob temperatura e pressão normal leva a estruturas desordenadas das mais diversas. É necessário distinguir entre retículos quase bi-dimensionais, retículos tipo grafíticos com alto grau de ordem intermediária, como o carbono vítreo, e as estruturas de carbono verdadeiramente amorfos que são muito mais desordenadas.

A classificação de carbonos amorfos (α -C) geralmente está baseada no exame de suas propriedades macroscópicas, como a densidade, dureza e transparência ótica. Carbonos amorfos podem ser divididos em 3 classes. Carbono amorfo evaporado (e-C), é produzido pela evaporação num feixe de elétrons ou arco de carbono, que tem características macroscópicas semelhante ao grafite, uma vez que é preto e mole com densidade de aproximadamente 2.0 g.cm^{-3} . A natureza essencialmente grafítica do e-C é microscopicamente estabelecida pelo predomínio de ligações locais sp^2 . Estudos de estrutura fina de absorção de raio-X (NEXAFS e EXAFS) desses materiais, indicam a proporção de 60% de ligações sp^2 a 30°C e 90% a 1050°C .

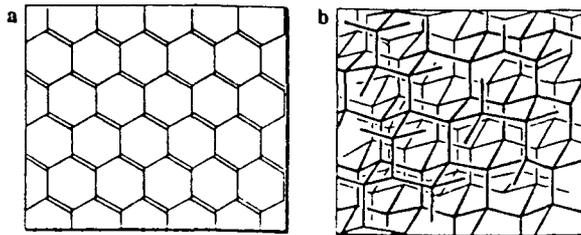


Figura 1 - Esquema das estruturas reticulares de grafite (a) e diamante (b)

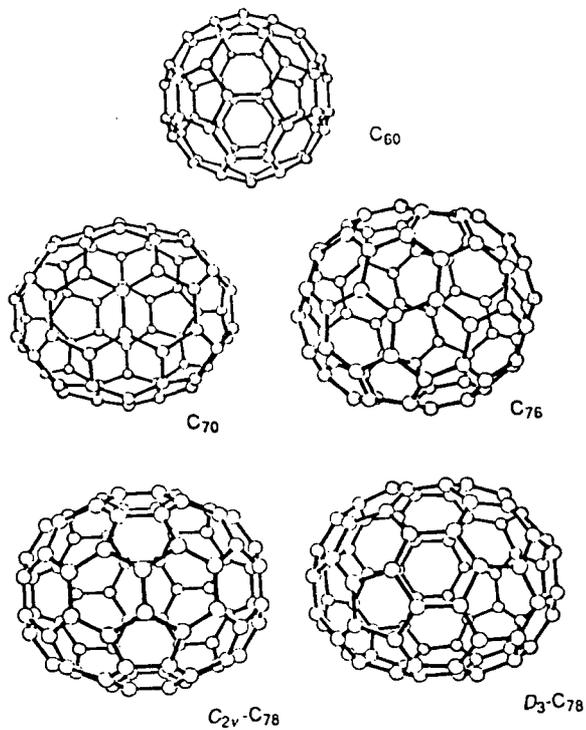


Figura 2 - Estruturas moleculares de alguns fulerenos isolados na forma pura.

Filmes de carbono amorfo hidrogenado (α -C:H) formam uma segunda classe de materiais. Geralmente são produzidos pela deposição de plasma ou deposição em feixe iônico de hidrocarbonetos gasosos. A concentração de hidrogênio nesses filmes varia de 20 a 60%, e esta afeta profundamente suas propriedades. O material mostra algumas propriedades semelhantes ao diamante, conseqüência do aumento de sítios sp^3 na amostra, que foi provado diretamente por métodos de ressonância magnética nuclear.²⁰

A terceira classe de materiais amorfos, que poderiam ser mais apropriadamente classificados como carbono amorfo tipo-diamante ("diamondlike"), consiste de filmes de carbono depositado em feixe iônico (i-C) sem ou com uma mínima concentração de hidrogênio. Esses filmes são realmente semelhantes ao diamante pois exibem transparência ótica e baixa condutividade.

Carbono exclusivamente amorfo, portanto é um material muito difícil de se obter, podendo ser encontrado com predominância em alguns tipos de materiais como por exemplo, no carvão vegetal.

1.4 Química do enxofre

A química do enxofre é importante devido à sua relevância para problemas de poluição e chuvas ácidas e do aumento do uso do enxofre na síntese orgânica e inorgânica.

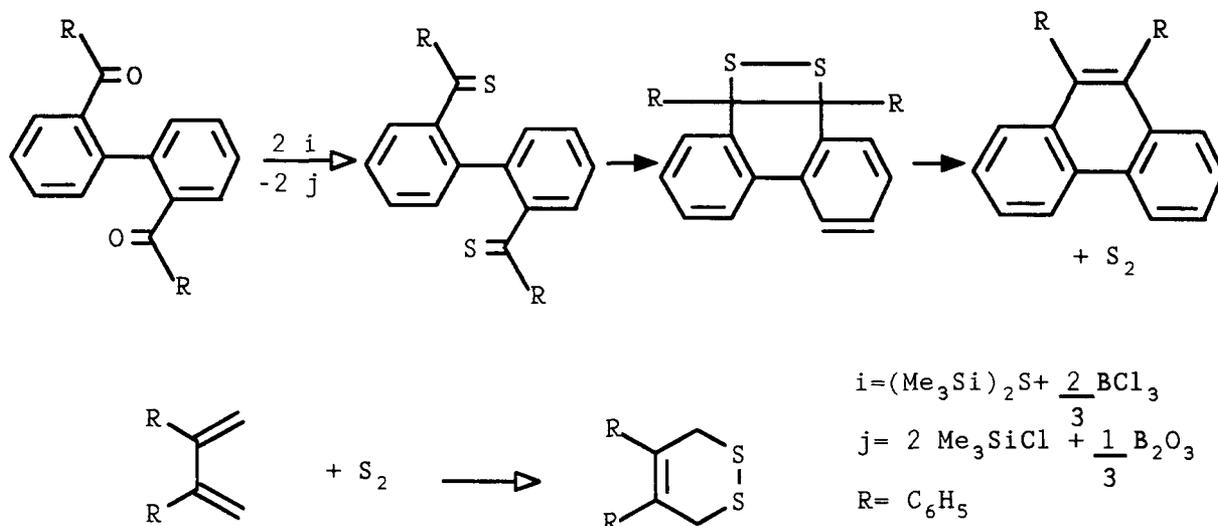
A composição dos vapores (saturados) de enxofre em equilíbrio com enxofre elementar (sólido ou líquido) foi investigada por vários autores.^{21, 22} Mais recentemente Lenain e colaboradores exploraram a composição dos vapores de enxofre saturado e superaquecido, na faixa de temperatura de 300 a 900°C, usando espectroscopia Raman.²³ O vapor contém todas as espécies de S_n , com $2 \leq n \leq 8$, além de moléculas com $n > 8$. Sem dúvida, enquanto o vapor consiste tanto de moléculas de cadeia fechada quanto de cadeia aberta, geralmente se considera que as espécies com $n \geq 5$ são anéis. Próximo ao ponto de fusão (112,8°C), o vapor de enxofre é dominado por S_8 . A cerca de 1000K, S_2 se torna a espécie predominante e à medida que a temperatura aumenta, a importância das espécies maiores ($n=6$ a 8) diminui, enquanto a importância de S_3 e S_4 aumenta. É sugere-

rido que as últimas espécies contribuem para a cor do enxofre fundido.^{24, 25}

O átomo de enxofre tem o mesmo número de elétrons de valência que oxigênio. Então, moléculas de S₂ e S₃ tem propriedades físicas e químicas análogas àquelas de O₂ e O₃. S₃ tem um espectro ultravioleta bem conhecido e, provavelmente, tem uma estrutura análoga às moléculas de O₃, SO₂ e S₂O. Entretanto, S₈ é a forma mais estável do enxofre.

A alta temperatura, a viscosidade do enxofre líquido diminui rapidamente e a cor se torna inicialmente vermelha, então marrom e quase preto. Simultaneamente, ele se torna extremamente reativo. O ponto de ebulição do enxofre é 444,64°C e seu ponto crítico é 1040°C e 200 atm. S₂ é a mais estável das pequenas moléculas de enxofre.^{22, 26}

Por muitos anos a fotólise de pequenas moléculas, como H₂S e COS serviram como técnica conveniente para a geração de átomos de enxofre, que então participariam em reações com uma grande variedade de substratos orgânicos e inorgânicos.²² Mais recentemente foram publicados vários trabalhos sobre a geração de S₂ a partir de diferentes precursores²⁷⁻²⁹ e sua aplicação na síntese de dissulfetos cíclicos.³⁰ S₂ é um poderoso nucleófilo, que se adiciona facilmente a duplas ligações (olefinas)²⁷, dando como produtos unicamente dissulfetos ou trissulfetos, como o exemplo mostrado no Esquema 1.



ESQUEMA 1

A ligação S-S adota uma orientação 90° torsional para minimizar as interações do par de elétrons não-ligante dos átomos de enxofre,³¹ e qualquer desvio de 90° pode exercer um profundo efeito de enfraquecimento na ligação dissulfeto.

2. REAÇÕES GÁS-SÓLIDO

A reatividade dos carvões é definida¹⁷ pela eq.

1.

$$R = - \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \quad [\text{g/min.g}] \quad (1)$$

onde m , é a massa da porção orgânica do carvão.

A velocidade de reações heterogêneas é determinada pela área superficial, pelo número de sítios ativos por unidade de área e pela concentração local de gás.

A velocidade de reações em partículas sólidas é governada por uma das seguintes etapas:

- i. difusão de massa (reagentes e produtos gasosos) e de calor através da camada de contorno;
- ii. difusão de massa e de calor dentro dos poros das partículas;
- iii. adsorção de reagentes e dessorção de produtos;
- iv. reação com a superfície dentro da partícula.

A resistência difusional é pouco afetada pela temperatura mas muito influenciada pelo diâmetro da partícula e velocidade do gás. A resistência química é muito afetada pela temperatura; no caso da combustão do carbono um aumento de 15°C na temperatura aproximadamente dobra a velocidade de combustão e é independente do tamanho das partículas.

Numerosos estudos têm considerado o significado da área superficial ativa para investigar a reatividade de

carvão desvolatilizado ou carbono.^{17, 32, 33}

A técnica usada para determinar a concentração de sítios ativos é a quimissorção de oxigênio. Laine e colaboradores³² investigaram o papel da área superficial ativa na reação C-O e observaram que a área superficial ativa desocupada (isto é, disponível) era o principal fator que determina a constante de velocidade.

A reação entre carvão desvolatilizado e oxigênio pode ser dividida em três fases sequenciais:³⁴

- a) inicialmente a reação se processa lentamente porque o inventário de sítios ativos é mais limitado no início da reação;
- b) a aceleração da reação ocorre porque a concentração de sítios ativos aumenta significativamente pelo crescimento e abertura dos poros, e a velocidade máxima reflete um balanço entre a geração e destruição desses sítios ativos; e
- c) ao redor deste ponto máximo, o número total de sítios ativos, e portanto a velocidade da reação, diminui devido ao consumo dos sítios ativos durante a conversão.

Durante os estágios iniciais da conversão do carvão desvolatilizado, os únicos sítios ativos disponíveis são aqueles presentes na superfície. Esses sítios ativos formam complexos C-O por quimissorção; entretanto nem todos os sítios se decompõem, dependendo da temperatura. Então o inventário de sítios desocupados é bastante reduzido durante os estágios iniciais da oxidação do carvão desvolatilizado pela formação de complexos estáveis C-O.³³

À medida que o carvão desvolatilizado continua a se converter, um processo competitivo, abertura de sítios novos inicialmente fechados que residiam nas paredes dos microporos, desempenha um papel predominante na determinação da concentração de sítios ativos. A medida que as paredes entre os poros são destruídas por conversão de carbono, o número total de macro, meso e microporos, e os sítios ativos, começam a diminuir.

A estrutura capilar interna das partículas de carvão é um aspecto muito importante, pois é através desses pequenos capilares que os reagentes deverão passar durante os processos de adsorção ou reação química e que podem ser

influenciados por restrições impostas pelos poros no carvão. As propriedades adsorptivas de produtos de carbono, como por exemplo, o carvão vegetal, podem depender criticamente da natureza dessa estrutura de poros.

Um estudo cinético da reação gás-carbono deve necessariamente considerar tanto os efeitos da cinética química quanto os efeitos difusionais. Para materiais relativamente não porosos e pequenas partículas, a razão entre a superfície externa e a superfície porosa é grande, e o efeito da difusão interna no processo global é pequeno. Então o principal efeito de difusão é a resistência oferecida pela difusão externa e isto pode ser tratado independentemente da cinética química superficial. Com partículas porosas grandes, a velocidade da reação é significativamente influenciada pela difusão interna. Mesmo que os efeitos de difusão externa possam ser isolados, a cinética química da velocidade do processo, baseada nas propriedades do seio do gás, é inseparavelmente relacionada ao processo de difusão. Uma velocidade de reação medida sempre incluirá algum efeito da resistência devido à difusão interna.

A importância relativa da difusão aumenta com a reatividade da superfície do carbono, diâmetro da partícula e poros pequenos. Quando esses fatores resultam em apreciável resistência à difusão, a forma da equação de velocidade deduzida, ordem da reação, energia de ativação medida, e outros fenômenos cinéticos tornam-se dependentes do tamanho da partícula e geometria do poro ou do grau de penetração dos gases reagentes no sólido. Num sentido restrito, os efeitos da cinética química reais podem ser estudados se todas as resistências difusionais forem desprezíveis. Os efeitos da difusão interna podem ser minimizados pela operação a temperaturas mais baixas, uma vez que a etapa da reação química geralmente tem uma substancial energia de ativação, enquanto que o transporte de massa por difusão é muito menos ativado.

Os mecanismos da reação compreendem etapas cinéticas elementares e que conduzem a forma correta da equação de velocidade; entretanto, isto não necessariamente valida um mecanismo particular, uma vez que invariavelmente

mais do que um mecanismo pode ser postulado para a mesma equação de velocidade. Uma suposição básica comum a todas as explicações das velocidades das reações gás-carbono é a existência de sítios ativos livres de carbono distribuídos em pequena concentração através da estrutura do carbono. Esses sítios são capazes de quimissorver os reagentes gasosos, em parte ou completamente, formando moléculas adsorvidas ou complexos superficiais.

A velocidade e a ordem da reação dependem das velocidades de formação e remoção dos complexos superficiais e do número e extensão de cobertura de sítios livres. Para que a quimissorção ocorra, átomos de carbono superficiais devem ter elétrons de valência livres para formar ligações químicas com o gás reagente e estas ligações devem ser mais fortes do que as ligações C-C para que os átomos de carbono sejam liberados como moléculas-produto gasosas. Os sítios ativos livres são constituídos de centros com elétrons desemparelhados situados nas arestas e imperfeições do cristal de carbono. A presença desses elétrons desemparelhados em vários tipos de carbonos foi confirmada através de técnicas de ressonância-paramagnética eletrônica.¹⁷

Carvões e coques são estruturas heterogêneas compreendidas de cristalitos de orientação mais ou menos ao acaso. Fisicamente a reatividade parece depender do grau de heterogeneidade superficial, que pode estar relacionada com o tamanho e orientação dos planos cristalográficos, o número de descontinuidades no cristal e átomos de impurezas. Fatores adicionais que influem na reatividade são a composição química, particularmente a quantidade de hidrogênio e enxofre, que afetará a estrutura do carbono; constituintes das cinzas que podem fornecer efeitos catalíticos; temperatura e história térmica prévia, que determinam grandemente a extensão do anelamento, grafitização ou ordem e tamanho da estrutura dos cristalitos.³⁵

2.1 Mecanismo das reações de oxidação de carvões

A importância dos complexos superficiais no processo de oxidação de carbono foi reconhecida inicialmente

por Walker e colaboradores³² através de seus estudos cinéticos. O assunto então tem sido objeto de muitos estudos, usando vários substratos e uma grande variedade de técnicas experimentais.^{32, 36-40} A quimissorção de diferentes gases oxidantes por materiais carbonáceos é a primeira etapa que leva à reação na fase sólida.

Na reação carbono-oxigênio a constante de velocidade da reação é influenciada pela área superficial ativa desocupada³², e não pela superfície convencional BET. Apesar das reações carbono-oxigênio terem sido amplamente estudadas, vários mecanismos tem sido postulados.

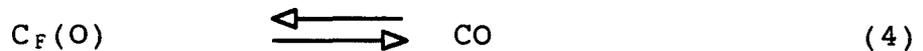
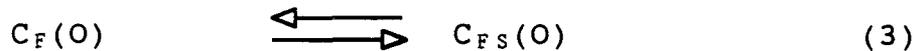
Do ponto de vista da gaseificação ou combustão os sítios participantes podem ser significativamente diferentes daqueles medidos inicialmente, isto é, antes da reação ocorrer. Os óxidos superficiais sobre carvões, coques ou grafite têm considerável influência nas propriedades superficiais do substrato e também são importantes intermediários na oxidação desses materiais. Estes óxidos desorvem como CO e CO₂ a temperaturas superiores a 1000°C e cobrem somente uma fração da área superficial total.⁴¹ A principal reação do complexo é a dessorção para dar CO, mas como esta etapa é lenta em temperaturas baixas onde a oxidação ocorre, outras reações foram sugeridas. A mobilidade do complexo é um fator importante na determinação das velocidades relativas das várias reações superficiais.⁴²

Estudos realizados sobre a adsorção de oxigênio isotopicamente marcado⁴³ permitiram observar que os complexos carbono-oxigênio interagem com a superfície para dar CO₂. O complexo carbono-oxigênio que libera CO₂ sob evacuação tem sido designado como complexo-CO₂.⁴⁴ Há dois tipos de complexos-CO₂: um é ácido em caráter e impõe acidez à superfície do carbono enquanto não reage com álcalis. O complexo-CO₂ não-ácido parece ser formado pela quimissorção de oxigênio a sítios não saturados. O complexo carbono-oxigênio que dá CO sob aquecimento é chamado complexo-CO e representa o oxigênio quimissorvido, presente como estrutura fenólica, quinônica e etérea.

Estudos da dessorção programada⁴⁵ de diferentes oxidantes (O₂, CO₂ e H₂O) sobre grafite indicaram grandes

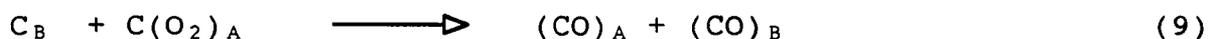
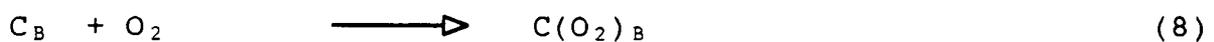
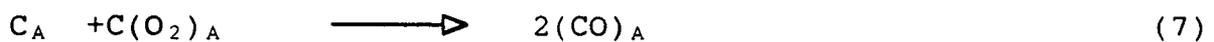
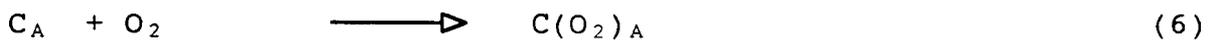
picos de dessorção a 973, 1093 e 1253 K, atribuídos aos grupos funcionais semi-quinona. Marchon⁴¹ também propôs um mecanismo geral para a gaseificação, onde as espécies oxidantes com a fórmula geral RO formam um grupo semi-quinona, que pode ser quimissorvido como CO, ou ser posteriormente oxidado para dar um grupo lactona produzindo CO₂. Apesar dos grupos funcionais serem comuns à oxidação com diferentes agentes oxidantes, esse fato não é suficiente para explicar as diferenças na reatividade ou forma na qual a reação cria novos poros.

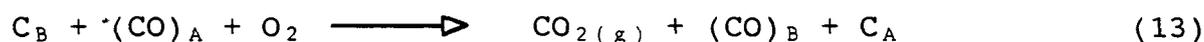
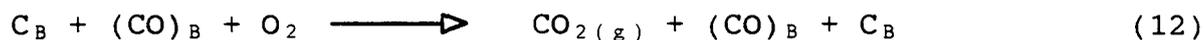
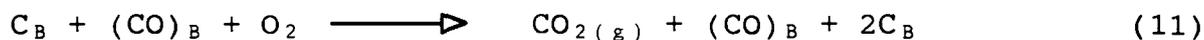
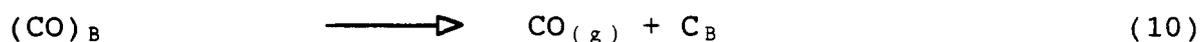
Várias reações elementares são usadas para descrever o mecanismo da reação C-O₂:



onde C_F é um sítio ativo livre, C_F(O) é igual ao complexo superficial transiente e C_{FS}(O) é igual ao complexo estável carbono-oxigênio.^{17, 46}

Outros modelos para a reação de oxidação foram propostos, sendo que a maioria não descreve a reação para uma faixa ampla de conversão de carbono. A introdução de dois tipos de sítios ativos ao modelo cinético de Ahmed & Back^{36, 40} pode descrever a reação numa faixa ampla de conversão. Sítios designados C_A, adsorvem oxigênio rapidamente, e são rapidamente saturados e têm pouca influência nas etapas subseqüentes. Outro tipo de sítios, designados C_B adsorvem oxigênio muito mais lentamente e é capaz de participar em outras reações. As etapas que descrevem o mecanismo podem ser escritas como:





Os dois aspectos mais importantes do mecanismo são a existência de dois tipos de sítios ativos sobre a superfície do carbono e a importância do complexo óxido com uma molécula de oxigênio. Esses dois tipos de sítios tem características diferentes⁴⁷, na sua formação e reatividade, e podem ser capazes de interconversão.

A análise da reação C-O₂ permite traçar um paralelo com a reação C-S₂. Oxigênio e enxofre pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica e existe uma série de reações em que o oxigênio e enxofre se comportam mecanisticamente de forma semelhante, sem esquecer entretanto as diferenças de estabilidade entre os compostos de enxofre e de oxigênio. Portanto é possível que a reação C-S₂ tenha um mecanismo semelhante à reação C-O₂ e os mecanismos propostos para a formação de complexos superficiais C-O possam ser estendidos para complexos C-S análogos.

2.2 Catálise das reações de oxidação do carvão

Vários compostos têm sido usados com a finalidade de aumentar a reatividade do carvão. Sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos estão entre os que têm apresentado melhores resultados na gaseificação de carvão com água ou com CO₂. Apesar do mecanismo da ação catalítica não estar completamente entendido, existe uma concordância geral que a reação segue um mecanismo redox.⁵⁰ Neste mecanismo o catalisador participa de um ciclo entre a forma oxidada e a forma reduzida, e durante este ciclo, o catalisador transfere oxigênio do reagente gasoso para a superfície do carbono. A maior parte das discordâncias está na natureza e estequiometria dos compostos intermediários catalíticos.

Carbonato de potássio, um dos sais mais estuda-

dos na gaseificação do carvão, também é um dos mais ativos.

Sais de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, na forma de carbonatos e nitratos, são efetivos na reação de formação de sulfeto de carbono a partir de coque catarinense e enxofre⁴⁸ e também são catalisadores efetivos na redução de SO₂ sobre carbono.^{11, 49}

Na gaseificação do carvão catalisada por carbonato de sódio ou de potássio, o complexo cataliticamente ativo é formado a temperaturas abaixo da temperatura de gaseificação.⁵⁰ A caracterização desses intermediários é a chave para melhor entender as reações. Porém esses intermediários são instáveis e difíceis de serem comprovados diretamente, então tornam-se necessárias aproximações indiretas para sua caracterização. Freriks e colaboradores⁵¹ e Mims & Pabst⁵² propuseram que a estrutura K-O-C se forma quando K₂CO₃ reage com carbono.

A forma metálica também tem sido sugerida como um intermediário. Saber e colaboradores⁵³ propuseram que um intermediário K₂O seja formado com base em medidas estequiométricas em experimentos TPD/TPR (dessorção/reação em temperatura programada), e que durante um mecanismo oxidação/redução, o metal participaria de um ciclo entre K₂O/K₂O₂.

Um mecanismo diferente foi proposto por Shadman e colaboradores⁵⁴ para a interação de carbono com K₂CO₃ em atmosfera inerte a temperaturas superiores a 700°C. Este mecanismo pode ser escrito na forma geral como:



Neste mecanismo a redução do carbonato de sódio ou de potássio é um pré-requisito para a formação de complexos superficiais (sítios catalíticos). A subsequente redução/oxidação desses complexos é o caminho da reação para a gaseificação catalítica. O mecanismo de redução sugere que o

catalisador é reduzido antes de ser perdido por evaporação. Os resultados experimentais⁵⁴ indicam que o catalisador se vaporiza rapidamente sob redução completa. Isto pode ocorrer somente se a reação 17 for muito mais rápida que a reação 16. Uma observação importante é que a velocidade de perda do catalisador é dramaticamente diminuída após todo catalisador ser reduzido. Em outras palavras, o catalisador residual deixado sobre a superfície no fim do processo de redução é relativamente estável. Isto significa que a reação 17 é de alguma forma favorecida pela presença do carbonato. Uma explicação possível⁵⁷ é que a forte atração do carbonato aos sítios de carbono causa a decomposição de (-CM) e a liberação de sítios de carbono que interage com o carbonato.

A interação entre um átomo de metal alcalino e carbono é interessante. Wood e colaboradores⁵⁵ observaram que a pressão de vapor de potássio na presença de carbono é menor do que aquela do equilíbrio entre o metal e seu vapor à mesma temperatura. Isto sugere uma forte interação entre o metal alcalino e carbono.

A forma química e a concentração do catalisador retido na superfície depende da atmosfera de reação e do grau de redução do catalisador antes da introdução dos gases reagentes. A velocidade de gaseificação está relacionada com o número de sítios ativos, que por sua vez, depende de três fatores: mobilidade e distribuição do catalisador, perda do catalisador por evaporação e mudança na área superficial do carbono devida à conversão.

O estudo do sistema $K_2C^{18}O_3/^{13}C$ revelou⁵⁶ que acima de 800 K o carbonato de potássio se decompõe para formar K_2O e que este subsequentemente se decompõe sob vácuo acima de 1070 K, aparentemente formando potássio metálico, que se vaporiza ou se difunde pelo interior do sólido. Neste estudo também foi observado que a água no carvão aparentemente provoca a dissociação do carbonato de potássio para formar K_2O quando a amostra K_2CO_3/C é preparada à temperatura ambiente.

Ainda há dúvida a respeito da temperatura de decomposição de K_2CO_3 sobre carbono, que alguns autores acreditam ser superior a 1000K e que o aparecimento de CO_2 seria consequência da decomposição de óxidos superficiais do

carbono.

A adição de sais de metais alcalinos a coque catarinense ou carvão vegetal influi favoravelmente na reação com enxofre para formar CS_2 . Entretanto, tanto a reação catalisada quanto a não catalisada sofrem inibição.⁴⁸ A mistura mecânica de K_2CO_3 com coque não produz qualquer mudança nem na velocidade da reação nem no rendimento de sulfeto de carbono.⁴⁸ Esse resultado elimina a possibilidade do sal catalisar a reação entre um intermediário monossulfeto CS e uma molécula de S_2 na fase gasosa na etapa determinante da velocidade da reação.

Além de sais adicionados sobre a superfície do carvão, a matéria mineral inerente influencia na sua reatividade com diversos gases oxidantes, entre estes o SO_2 . A remoção da matéria mineral de coque causa diminuição de sua reatividade^{8, 57} e a magnitude dessa diminuição pode estar associada com a remoção de sítios ativos ou catalíticos, uma vez que não há mudança apreciável na energia de ativação da reação do carvão desmineralizado.

Na redução de SO_2 com coque, a reação ocorre na superfície carbonosa e a presença de matéria mineral dispersa na superfície modifica a velocidade de redução, dependendo da quantidade, forma química (metal, óxido, etc) e grau de dispersão ou tamanho da partícula. Um estudo mais profundo da influência da matéria mineral (inerente ou adicionada) tal como foram realizados para as reações de oxidação de carvões e coques por CO_2 , O_2 ou H_2O permitirá que se trace um paralelismo do efeito catalítico entre essas reações.

2.3 Adsorção de enxofre ou dióxido de enxofre sobre carvões

A habilidade de carbonos de ligar enxofre sobre suas superfícies é conhecida há muito tempo.^{58, 59} Os primeiros pesquisadores especularam que a fixação de enxofre era devido não somente à condensação capilar e adsorção física, mas também era devido a quimissorção e solução de enxofre na estrutura do carbono. Entretanto ainda na atualidade não se conseguiu entender a natureza da reação entre carbonos e

vários agentes sulfurizantes.

Complexos superficiais carbono-enxofre podem ser formados pelo aquecimento de carbonos com enxofre, sulfeto de carbono, sulfeto de hidrogênio ou dióxido de enxofre.⁴³
60-63

Chang⁶¹ estudou a reação desses agentes sulfurizantes com vários materiais carbonáceos (grafite, carbonos ativados, coques, sucrose carbonizada e polímeros carbonizados), a 600°C, e observou que o conteúdo de enxofre era maior para o produto da reação entre carbono e SO₂. Puri e colaboradores⁴³ obtiveram produtos com 27% de enxofre no tratamento de carbonos com SO₂ a 600°C. Usando técnicas de espectroscopia de absorção por infravermelho (FTIR), Chang⁶¹ tentou interpretar o espectro do material C_xS, sugerindo que grupos superficiais C-S formados na superfície do carbono se encontram na forma de tiocarbonilas e tiolactonas, de forma análoga às carbonilas e lactonas existentes na superfície do carbono oxidado.

Algumas informações diretas do caráter da interação entre moléculas de SO₂ adsorvidas e a superfície de carbonos são obtidas a partir de investigações espectroscópicas de absorção infravermelho.⁶⁴ As mudanças espectrais que acompanham a adsorção de SO₂ sobre filmes de carbono mostra o aparecimento de bandas a 1330 cm⁻¹ (ν_3 , estiramento assimétrico) e 1140 cm⁻¹ (ν_1 , estiramento simétrico). Medidas de dessorção quantitativa, bem como investigações espectroscópicas^{60, 65} revelaram que SO₂ é adsorvido na sua maior parte numa forma que é removida pela evacuação à temperatura ambiente. Entretanto, a falta de mudanças nos espectros infravermelho causadas pela interação de SO₂ com a superfície de carbono não exclui completamente a quimissorção do SO₂, mas é uma evidência que a quantidade de SO₂ adsorvido desta forma é pequena.^{60, 64, 65}

A análise da superfície de linhito parcialmente reagido com SO₂ na faixa de 675-750°C por microscopia de varredura eletrônica (SEM) e espectroscopia fotoeletrônica por raio-X (XPS) revelaram que o enxofre na superfície está num estado de valência zero ou próximo de zero.⁸ A alta concentração do sinal de enxofre sobre a superfície das

amostras parcialmente reagidas confirmaram a formação de um complexo superficial C-S durante a reação com SO_2 . Esta evidência também descartou que o envenenamento dos sítios superficiais ativos pelo SO_2 seja a razão para a limitação da velocidade de redução de SO_2 a 675-750°C. A formação desses complexos inibe a reação através do bloqueio de sítios reativos de carbono⁶⁶, e a velocidade global de conversão de carbono é determinada pelos seguintes processos: aumento da área superficial por consumo de carbono; formação de complexos C-S; remoção de complexos C-S.

De acordo com Puri e colaboradores⁶⁷ o complexo C-S é altamente estável e não pode ser extraído por solvente. Entretanto esses complexos podem ser parcialmente decompostos pela reação com vapor de água ou hidrogênio que é formado na gaseificação de carbono com H_2O .⁶⁶

A adsorção de SO_2 por carvões ativados é bastante influenciada pela natureza química da superfície. SO_2 é adsorvido de duas formas diferentes, uma fracamente ligado à superfície da matriz carbonácea, isto é, por adsorção física, e a outra mais fortemente ligada. A adsorção de SO_2 a baixas temperaturas sobre carvões ativados com diferentes conteúdos de cinzas⁶⁸ revelou que a presença de componentes metálicos pode causar modificações significativas no comportamento da adsorção e dessorção de SO_2 . Durante repetidos ciclos de adsorção/dessorção, os carbonos ativos com maiores conteúdos de cinzas apresentaram diminuição da área superficial BET (com apreciável modificação da distribuição de tamanho de poros) e aumento do conteúdo de grupos oxigenados de natureza ácida, o que resulta numa subsequente diminuição da capacidade de adsorver SO_2 . Este efeito parece estar relacionado tanto com a porcentagem quanto com a natureza e composição química das cinzas no carbono ativo.

2.4 Redução de dióxido de enxofre

2.4.1 Termodinâmica

Os detalhes da termodinâmica da redução direta de SO_2 com carvão são complicados pois muitas reações podem

ocorrer entre as espécies presentes. Lepsoe^{2, 69} foi um dos primeiros investigadores a considerar tanto os aspectos cinéticos quanto de equilíbrio do processo. Entretanto, este autor^{2, 69} considerou um número limitado de reações que ocorrem simultaneamente.

Posteriormente Kellog⁷⁰ estudou o equilíbrio nos sistemas C-O-S e C-O-S-H relacionados com a recuperação de enxofre a partir de SO₂. Em seu trabalho, Kellog⁷⁰ também se preocupou com a descrição termoquímica dos polímeros no vapor de enxofre, e este conhecimento é essencial para uma descrição quantitativa do sistema.

Siller⁷¹ enumerou as possíveis reações de redução de dióxido de enxofre com antracito:

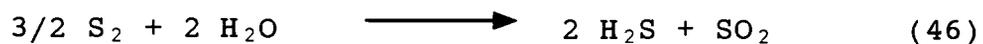
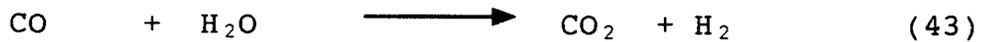
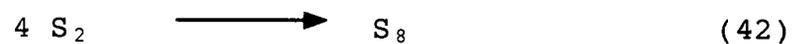
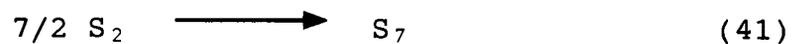
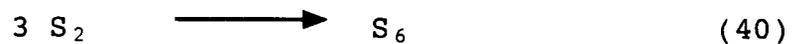
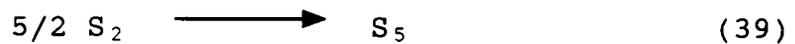
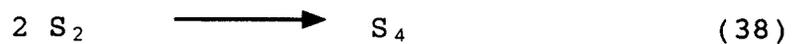
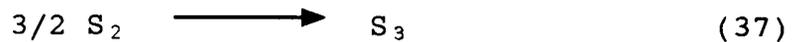


A energia livre padrão para as reações 18 a 23 é negativa para temperaturas entre 600 e 1200°C e isto indica que sob o ponto de vista termodinâmico podem ocorrer esponta-

neamente. Entretanto, para as reações complexas em fase gasosa, é possível que estas tenham baixa velocidade comparadas com as reações menos complexas que ocorrem na superfície do carbono.

Por esta razão é provável que todo SO_2 reagirá com a superfície do carbono sólido, como expresso nas reações 18 a 23, que possuem variação de energia livre negativa. A variação de energia livre padrão para a reação 33 é positiva e aumenta com o aumento da temperatura, sendo de pouco interesse no sistema presente. As reações mais importantes são as reações 18 a 23 e 29 a 31.

Klinzing & Walker^{7 2} compararam os trabalhos de Lepsoe^{6 9} e de Ushakov^{7 3} considerando o seguinte esquema de reações:



As constantes de equilíbrio foram determinadas a várias temperaturas e estão apresentadas na Tabela IV (p.26). A comparação de estudos cinéticos com estudos termodinâmicos pode ser observada na Tabela V (p.27).

TABELA IV - Constantes de equilíbrio para as reações 23, 34 a 46 (p=1 atm).⁷²

Reação	Temperatura de reação (K)	
	800	1300
23	$1,23 \cdot 10^{12}$	$2,73 \cdot 10^{10}$
34	$4,12 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$
35	$9,44 \cdot 10^{-6}$	$3,48 \cdot 10^{-5}$
36	$1,46 \cdot 10^{-2}$	2,75
37	0,69	$1,90 \cdot 10^{-2}$
38	0,359	$1,19 \cdot 10^{-3}$
39	2,47	$1,94 \cdot 10^{-5}$
40	$4,09 \cdot 10^1$	$6,43 \cdot 10^{-6}$
41	0,33	$9,35 \cdot 10^{-7}$
42	$2,50 \cdot 10^2$	$3,43 \cdot 10^{-8}$
43	4,26	0,470
44	$1,43 \cdot 10^2$	$3,97 \cdot 10^{-5}$
45	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-8}$
46	0,69	$4,85 \cdot 10^{-2}$

TABELA V - Comparação dos dados de Lepsoe^{6,9} com os resultados do modelo simplificado de equilíbrio de Kellog^{7,0} (SO₂ puro sobre coque- 85% Carbono Fixo, 15% de cinzas; 2-5 mm diâmetro das partículas).

	Composição (% volume no produto gasoso)			
	SO ₂	CO ₂	CO	COS
1123K Lepsoe^{6,9}				
Tempo de contato=390s	57	38,4	1,3	2,0
Tempo de contato=1320s	7,5	59,0	2,0	27,5
Equilíbrio ^{7,0} C/O=0,5 ^a	0,065	70,2	17,8	12,1
1173K Lepsoe^{6,9}				
Tempo de contato 228s	50,5	46	-	1,3
Tempo de contato 564s	15,8	69,7	1,5	12,0
Equilíbrio ^{7,0} C/O=0,5	0,22	68,8	20,8	9,53
1273K Lepsoe^{6,9}				
Tempo de contato 90s	37,6	56,8	0,8	3,9
Equilíbrio ^{7,0} C/O=0,5	0,41	66,9	25,5	5,8

^a Usando 1 mol de carbono e 1 mol de SO₂ como reagentes.

A razão C/O inclui todo oxigênio presente no sistema, incluindo o SO₂. A medida que o tempo de contato aumenta, a composição de CO₂ se aproxima do valor calculado com o modelo simplificado de Kellog.^{7,0} A conversão de SO₂ para o equilíbrio é quase completa. A maior e menor quantidade de CO₂ e SO₂ respectivamente, apontam para condições de equilíbrio para altos tempos de contato.

Usando os estudos de equilíbrio de Karzhorien^{7,4}, que mostraram baixos rendimentos de enxofre elementar numa ampla faixa de temperatura (1073 - 1473K), Ushakov e colaboradores^{6,7} concluíram que seus sistemas nunca alcançariam o equilíbrio.

Os vários estudos encontrados na literatura usaram uma variedade de formas de carbono, do carbono puro ao

antracito e linhito. A análise do equilíbrio no trabalho de Klinzing^{6,9} considera somente espécies elementares. Resultados cinéticos seriam profundamente afetados pela natureza do carbono.

O trabalho de Owen³, um dos primeiros artigos publicados considerando os aspectos termodinâmicos da reação entre C e SO₂ observa-se que a distribuição de produtos no equilíbrio só poderia ser compreendida levando-se em conta aspectos cinéticos que considerassem também o tipo de material carbonoso utilizado como material redutor.

2.4.2 Aspectos cinéticos da redução de SO₂ sobre carbono

A redução de SO₂ usando carvão como agente redutor foi investigada por vários autores, usando vários tipos de carvões, com objetivos diferentes, a temperaturas partindo de 250°C. Devido ao mecanismo da reação ser extremamente complexo, uma interpretação uniforme dos resultados é muito difícil e se torna mais complicada pelo fato de técnicas experimentais diferentes terem sido usadas. Em alguns casos, somente a conversão de carbono é medida sem identificar os produtos. Também a formação de complexos superficiais de carbono foi investigada somente em alguns casos.

Se SO₂ é o único reagente gasoso, os produtos da redução são CO₂, CO, COS, CS₂ e S₂. Alguns autores não consideram complexos superficiais como intermediários, e acreditam que CO₂ é o produto direto da reação com carbono^{6,10,69} conforme a reação 47.



Então o monóxido de carbono deve ser um produto subsequente da reação de Boudouard:



e sulfeto de carbonila é um produto consecutivo da conversão de CO com enxofre^{6, 10, 69}:



ou da reação de CO₂ e carbono com enxofre:



Sulfeto de carbono seria produzido pela reação de enxofre com carbono.^{10, 71}



ou pela reação de sulfeto de carbonila com carbono.⁶



O dióxido de enxofre também pode ser reduzido pelo CO gasoso.⁶⁹

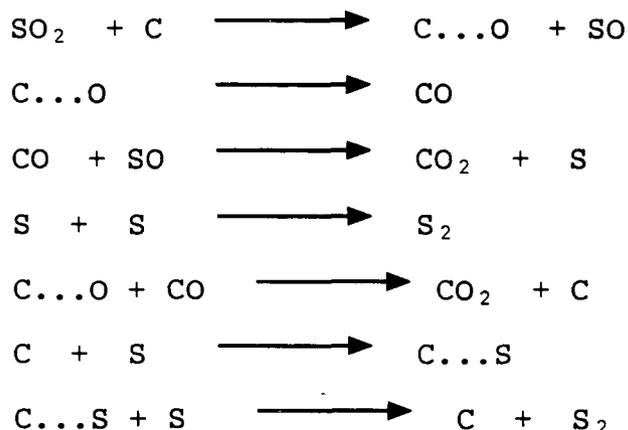


Um mecanismo diferente é considerado por Siller⁷¹ que conclui que COS é um produto primário da redução de SO₂ pelo carbono e o enxofre é formado por uma decomposição consecutiva do sulfeto de carbonila.



As reações 20, 26, 30, 31 e 47 a 51 podem explicar somente a formação dos produtos gasosos. Uma questão adicional é a mudança do carbono sólido pelas reações heterogêneas da superfície com os produtos gasosos (reações 20, 30, 47, 48, 50 ou 51). Mudanças de área superficial (redução pela diminuição da dimensão da partícula com o consumo de carbono ou aumento pela formação de poros) podem causar mudança na velocidade das reações. Também deve ser considerada a formação de complexos superficiais de enxofre ou oxigênio.

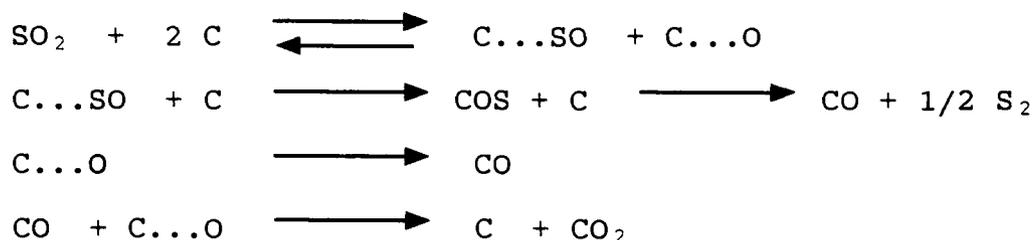
Um mecanismo de reação que propõe a formação de complexos superficiais de carbono com oxigênio C...O e com enxofre C...S como produtos intermediários foi derivado por Macák & Pick (Esquema 2).¹⁰



ESQUEMA 2

Os complexos superficiais podem bloquear a superfície do carbono para a reação do carbono com os reagentes gasosos e desta forma diminuir a velocidade da reação.

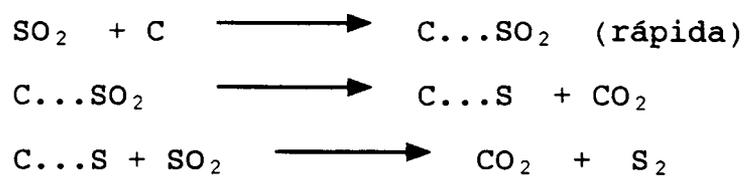
Um complexo superficial C...SO formado pela reação do SO₂ com carbono é um importante pré-requisito para o mecanismo proposto por Abramowitz e colaboradores (Esquema 3).¹¹



ESQUEMA 3

Em analogia, um mecanismo é proposto por Ratcliffe e colaboradores⁸, no qual a quimissorção inicial de SO₂ na superfície de carbono é seguida por uma rápida redução de SO₂ para formar espécies carbono-oxigênio (principalmente CO₂) e um complexo termicamente estável. A subsequente

interação deste complexo C-S com o SO_2 é a etapa limitante na redução do SO_2 com carvão (Esquema 4).



ESQUEMA 4

3. OBJETIVOS

A diminuição da poluição pela emissão de dióxido de enxofre à atmosfera pode ser conseguida pela sua conversão a produtos não poluentes.

O objetivo final deste trabalho é estudar a redução de SO_2 com recuperação do enxofre na forma de CS_2 ou enxofre elementar (S_x) com a máxima conversão de carbono. Para isso é necessário diminuir ou eliminar a inibição dos centros ativos responsáveis pela redução de SO_2 .

3.1 Reação (C + S_x)

- Determinar a velocidade de incorporação de enxofre e mudança de superfície em carbono grafítico e em carvão vegetal, que é considerado predominantemente amorfo.
- Determinar a influência da incorporação de enxofre na redução de SO_2 .
- Determinar as velocidades de sulfogaseificação de carbono grafítico e de carvão vegetal.

3.2 Reação (C + SO_2)

- Estudar a redução de SO_2 em coque analisando os aspectos cinéticos, distribuição de produtos e efeito de desmineralizações sucessivas.
- Estudar a redução de SO_2 com carbono grafítico ou carvão vegetal com respeito à cinética, distribuição de produtos e efeito de sais.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

O enxofre em flor utilizado foi da Quimidrol e o dióxido de enxofre, da White & Martins, qualidade SS (pureza mínima 99,9%).

As fontes de carbono utilizadas foram: grafite de alta pureza, carvão vegetal e coque de carvão betuminoso.

O grafite, de alta pureza, foi fornecido pela Nacional do Grafite Ltda, na granulometria -28 + 35 mesh Tyler (0,51 mm). O carvão vegetal pela pirólise da casca de coco, a 300°C, 500°C e 1000°C, por 2 horas a cada temperatura.⁷⁵ Após a pirólise, o carvão vegetal foi moído, classificado e utilizado na fração -16 + 35 mesh Tyler (0,71 mm). O coque utilizado foi obtido pela pirólise de um carvão betuminoso a 1100°C, fornecido pela Carbonífera Criciúma, moído, classificado e utilizado na fração -16 + 35 mesh Tyler (0,71 mm).

Os sólidos foram caracterizados e os resultados aparecem na Tabela VI.

Tabela VI - Características das fontes de carbono estudadas

Características	Fontes de Carbono		
	Carvão Vegetal	Grafite	Coque
Cinzas, %	1,38	-	10,86
Matéria Volátil, %	4,23	-	3,24
Carbono Fixo, %	92,91	99,98	82,10
Enxofre Total, %	0,70	-	1,20
Massa Específica, g.cm ⁻³	0,80	0,85	

4.2 Reação (carbono + enxofre)

Para o estudo da reação de enxofre com as diferentes fontes de carbono à pressão atmosférica foi utilizado o sistema experimental mostrado na Fig. 3. O sistema

consiste de um balão aquecido externamente por uma manta, com temperatura controlada. O vaporizador de enxofre, um balão de fundo redondo de pyrex de 300 ml de capacidade, tinha uma saída superior com junta esférica fêmea 18/9 para ser acoplada ao reator, uma entrada lateral para o gás de arraste (Nitrogênio) e uma outra entrada lateral com junta esmerilhada esférica 18/9 (macho e fêmea) por onde o enxofre em pó era carregado.

Os vapores de enxofre gerados no vaporizador eram arrastados por um fluxo constante e controlado de nitrogênio ultrapuro ($1,25 \text{ Nl.h}^{-1}$), fornecido pela White & Martins, que fluíam pelo reator. O reator de quartzo é mostrado na Fig. 4. Na parte central, internamente, havia um estrangulamento que dividia o reator em duas partes. A região inferior atuava como pré-aquecedor de enxofre, da temperatura do vaporizador de enxofre até a temperatura de reação. Para aumentar a taxa de transferência de calor foram colocados nesta região pequenos pedaços de quartzo.

Nas extremidades superior e inferior, o reator possuía juntas esmerilhadas macho 18/9.

O projeto do reator e a escolha das condições de teste garantiam que a reação se processava isotermicamente, com perfil de temperatura radial e axial desprezível e velocidade de fluxo no leito tão alta que não permitia mistura axial por difusão.

O forno de aquecimento consistia de uma base cilíndrica de cerâmica refratária de 100 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro interno. Internamente havia ranhuras para alojar os elementos de resistência espiral. O isolamento térmico do forno foi feito com Kawool 1400, produzido pela Babcock & Wilcox Fibras Cerâmicas Ltda. Este sistema era suportado por um cilindro de aço inox, de 210 mm de comprimento e 150 mm de diâmetro.

A temperatura do reator era controlada por um controlador fabricado pela Instrumentos Elétricos Engro, medida por um termopar tipo K (cromel-alumel) e lida num pirômetro digital multicanal, fabricado pela Alfa Instrumentos.

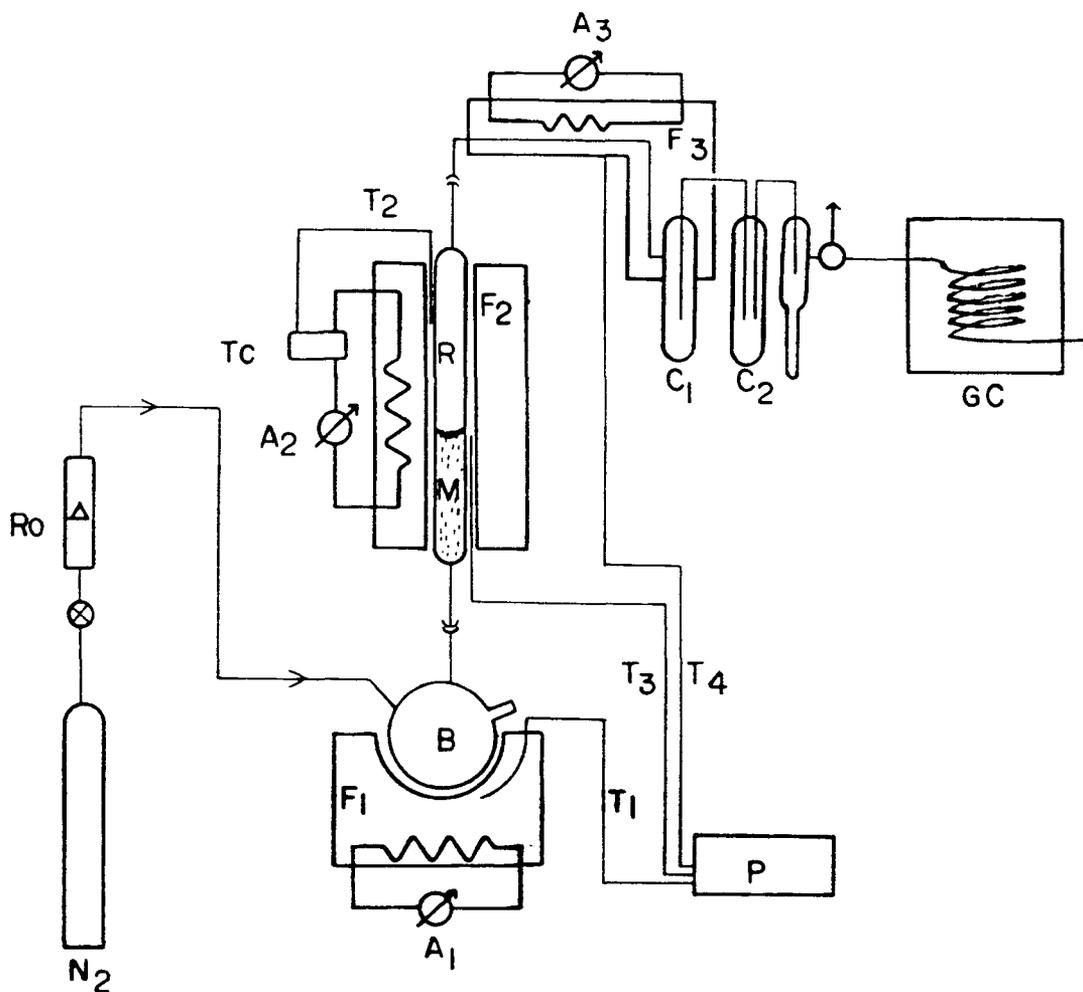


Figura 3 - Sistema de reação ($C + S_x$); Ro , rotômetro; M , misturador; A_1, A_2, A_3 , varivolts; T_1, T_2, T_3, T_4 , termopares; P , pirômetro multicanal; R , reator; F_1, F_2, F_3 , fornos; TC , controle de temperatura; C_1, C_2 , condensadores de enxofre; GC cromatógrafo.

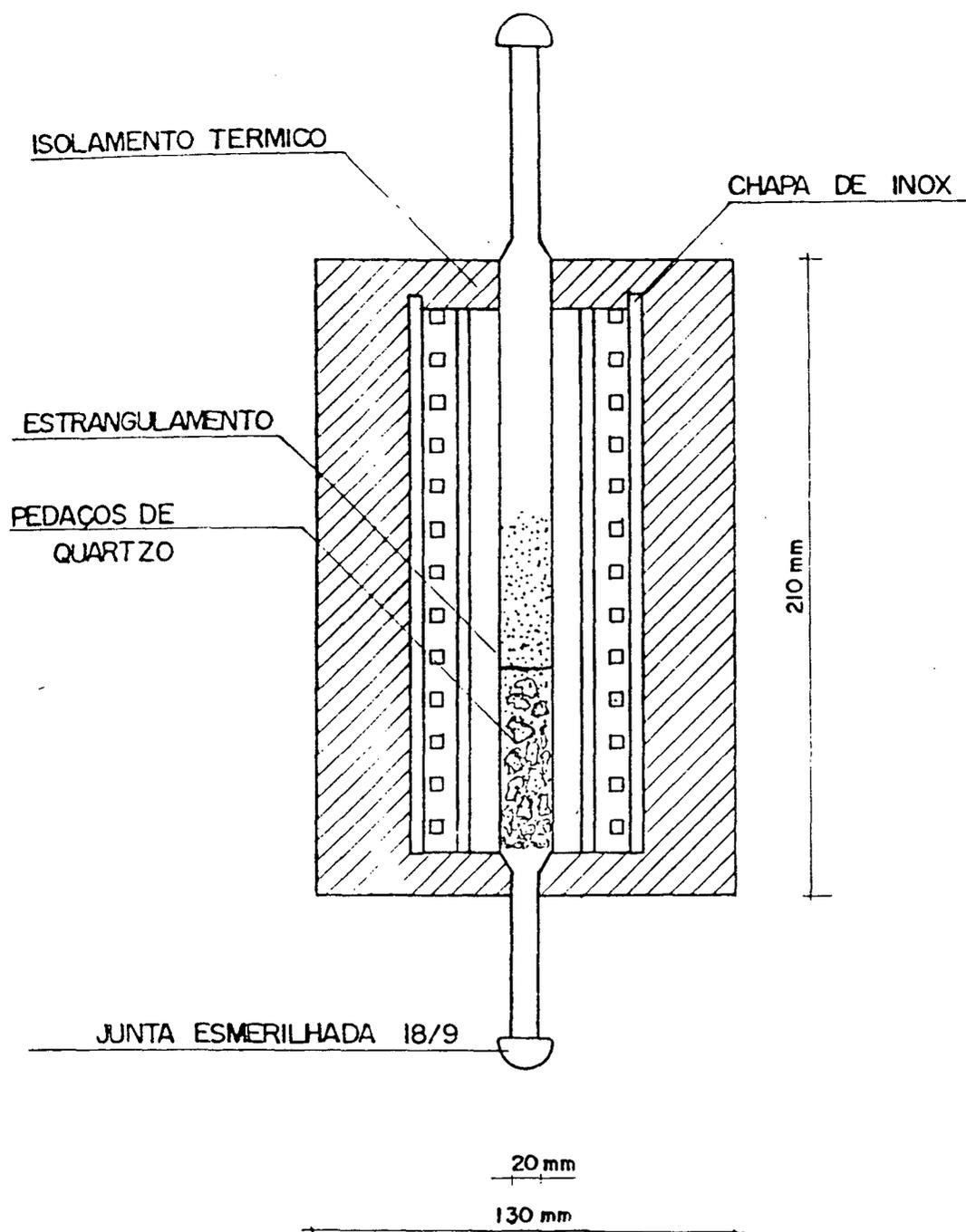


Figura 4 - Corte esquemático do forno e reator

4.3 Método de acompanhamento da reação

Aproximadamente 5 g de sólido previamente seco em estufa por 12 h a 110°C e 100g de enxofre eram carregados no reator e vaporizador respectivamente. O fluxo de 1,25 Nl/h de nitrogênio era ajustado, purgando o sistema por uma hora. Em seguida, o aquecimento do forno era iniciado, alcançando 900°C em 60 min. Após 3 horas de aquecimento a 900°C em ambiente inerte, a temperatura da reação era ajustada. Este pré-tratamento tinha por finalidade eliminar umidade e gases adsorvidos, fixar melhor os sais e decompô-los antes do início da reação, no caso das reações catalisadas.

Após esse período, o aquecimento do vaporizador de enxofre era iniciado até atingir 500°C. Ao atingir 500°C os vapores de enxofre, diluídos em nitrogênio, atravessavam o leito de reação. O excesso de enxofre que passava pelo leito de coque era coletado à saída do reator e os demais produtos gasosos eram analisados por cromatografia gasosa, injetados por meio de uma válvula de 6 vias.

4.3.1 Análise dos Produtos

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa usando a coluna Porapak-Q (diâmetro 0,32 cm e 182,88 cm de comprimento, de aço inox),^{76,77} operada à temperatura de 120°C, o vaporizador a 110°C e o detetor de condutividade térmica aquecido a 130°C, com corrente de 230 mA. O gás de arraste era hélio na vazão de 2,4 Nl/h.

Nas condições citadas foram injetados, isoladamente, padrões puros dos gases a serem analisados e utilizando-se o método do padrão externo⁷⁸ determinou-se o tempo de retenção e a quantidade de cada componente na amostra injetada.

Os tempos de retenção dos gases eluídos, foram os seguintes:

Coluna Porapak-O

H₂S - 1 minuto e 15 segundos

CS₂ - 7 minutos e 29 segundos

Relacionando-se as áreas dos picos dos padrões com as áreas dos picos da amostra, determinou-se a composição molar dos gases.

Como o volume dos gases de interesse deve estar dentro da faixa de linearidade do detetor, construiu-se as curvas de calibração de área versus volume do padrão injetado, conforme mostra a Fig. 5 (p.39).

Da reação das diferentes fontes de carbono utilizadas com enxofre resulta essencialmente a formação de sulfeto de carbono e quantidades desprezíveis de sulfeto de hidrogênio, uma vez que em todas as fontes de carbono utilizadas o conteúdo de hidrogênio era nulo ou muito pequeno. O gás de saída do reator era analisado a intervalos de tempo regulares, quando era admitido por intermédio de uma válvula de injeção ao cromatógrafo.

A vazão de sulfeto de carbono à saída do sistema foi calculada conforme a expressão:

$$\begin{aligned} (\text{Vazão de Saída de CS}_2, \text{ moles/min}) &= (\text{Vazão Total, Nml/min}) \cdot \\ &(\text{Quantidade de CS}_2 \text{ na amostra, moles}) / (\text{volume de amostra} \\ &\text{analisado, Nml}). \end{aligned}$$

A cada intervalo de tempo a quantidade de CS₂ produzido foi calculada admitindo que no intervalo medido a vazão de CS₂ era a média aritmética entre o valor no tempo t₂ e o valor no tempo t₁. A quantidade de sulfeto de carbono acumulada no tempo foi calculada como a soma das quantidades produzidas a cada intervalo de tempo.

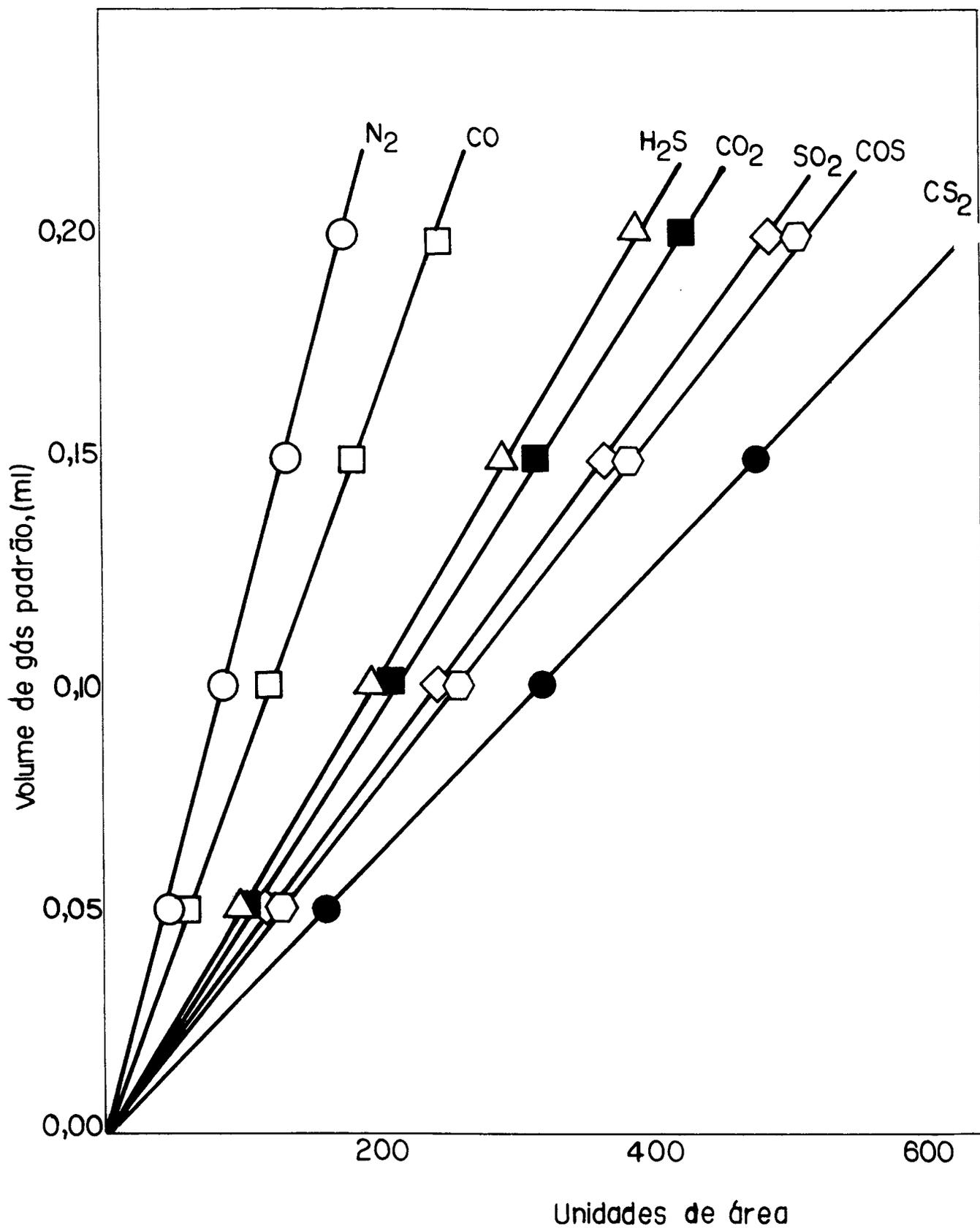


Figura 5 - Curva de calibração de área versus volume de padrão injetado.

4.4 Reação (C + SO₂)

4.4.1 - Análise dos produtos

Os produtos gasosos forma analisados por cromatografia gasosa usando a coluna Porapak-Q (diâmetro 0,32cm e comprimento 182,88 cm, de aço inox) para analisar CO₂, H₂S, COS, SO₂ e CS₂, e a coluna peneira molecular 5A (diâmetro 0,47 cm e 182,88 cm de comprimento, de aço inox) para analisar CO e N₂.^{76,77}

Inicialmente injetava-se a amostra na coluna Porapak-Q através da válvula de injeção e em seguida na coluna de peneiras moleculares 5 A. As colunas eram operadas a temperatura de 120°C, o vaporizador a 110°C e o detetor de condutividade térmica aquecido a 130°C, com corrente de 230 mA. O gás de arraste era hélio na vazão de 2,4Nl/h em ambas as colunas. Nessas condições foram também injetados isoladamente, padrões puros dos gases a serem analisados e utilizando-se o método do padrão externo⁷⁸, determinou-se o tempo de retenção e a quantidade de cada componente na amostra injetada.

Os tempos de retenção dos gases eluídos foram os seguintes:

Coluna Porapak-Q

CO₂ - 36 segundos

H₂S - 1 minuto e 15 segundos

COS - 1 minuto e 30 segundos

SO₂ - 4 minutos e 10 segundos

CS₂ - 7 minutos e 29 segundos

Coluna de peneiras moleculares 5 A

N₂ - 29 segundos

CO - 1 minuto e 12 segundos

Relacionando-se as áreas dos picos dos padrões com as áreas dos picos da amostra, determinou-se a composição molar dos gases.

O sistema experimental da Fig. 3 (p.35) foi modificado para a reação com SO₂, como mostra a Fig. 6 (p.42). Os produtos gasosos eram analisados por cromatografia gasosa, como descrito anteriormente e o enxofre produzido era conden-

sado à saída do reator. A quantidade de enxofre produzida era calculada a partir do balanço de massa em elementos para carbono (eq. 54) e para enxofre (eq.53).⁷⁹

$$\Delta n_c = \Delta n_{CO_2} + \Delta n_{CO} + \Delta n_{COS} + \Delta n_{CS_2} \quad (52)$$

e o balanço em enxofre pode ser escrito na forma da eq.53.

$$\Delta n_{SO_2} = 2 \Delta n_{S_2} + \Delta n_{COS} + 2 \Delta n_{CS_2} + \Delta n_{H_2S} \quad (53)$$

onde Δn_i é a variação do número de moles de cada componente na entrada e saída do reator.

Como em todos os ensaios o número de moles iniciais de CO, COS, CO₂, H₂S, CS₂ e S₂ é zero, isto é,

$$n^0_{CO} = n^0_{CO_2} = n^0_{COS} = n^0_{CS_2} = n^0_{S_2} = 0 \quad (54)$$

a eq.52 pode ser escrita na forma da eq.55, e a eq.53 na forma da eq.56.

$$n_c = n^0_c - n_{CO_2} - n_{CO} - n_{CS_2} - n_{COS} \quad (55)$$

$$n_{SO_2} = n^0_{SO_2} - 2n_{S_2} - n_{COS} - 2n_{CS_2} - n_{H_2S} \quad (56)$$

Nos casos em que o nitrogênio estava presente como gás inerte, o balanço de massa permite escrever a eq. 57.

$$n_{N_2} = n^0_{N_2} \quad (57)$$

O fluxo molar n_i de cada componente i será dado pela eq.58.

$$n_i = b_i \frac{\dot{V}}{V_M} = \frac{\dot{m}_i}{M_i} \quad (58)$$

onde

b_i , percentagem volumétrica do componente i na saída

V , vazão total na saída

\dot{m}_i , vazão mássica do componente i na saída

V_M , volume molar NTP (22414 ml/mol)

M_i , massa molar do componente i (g/mol).

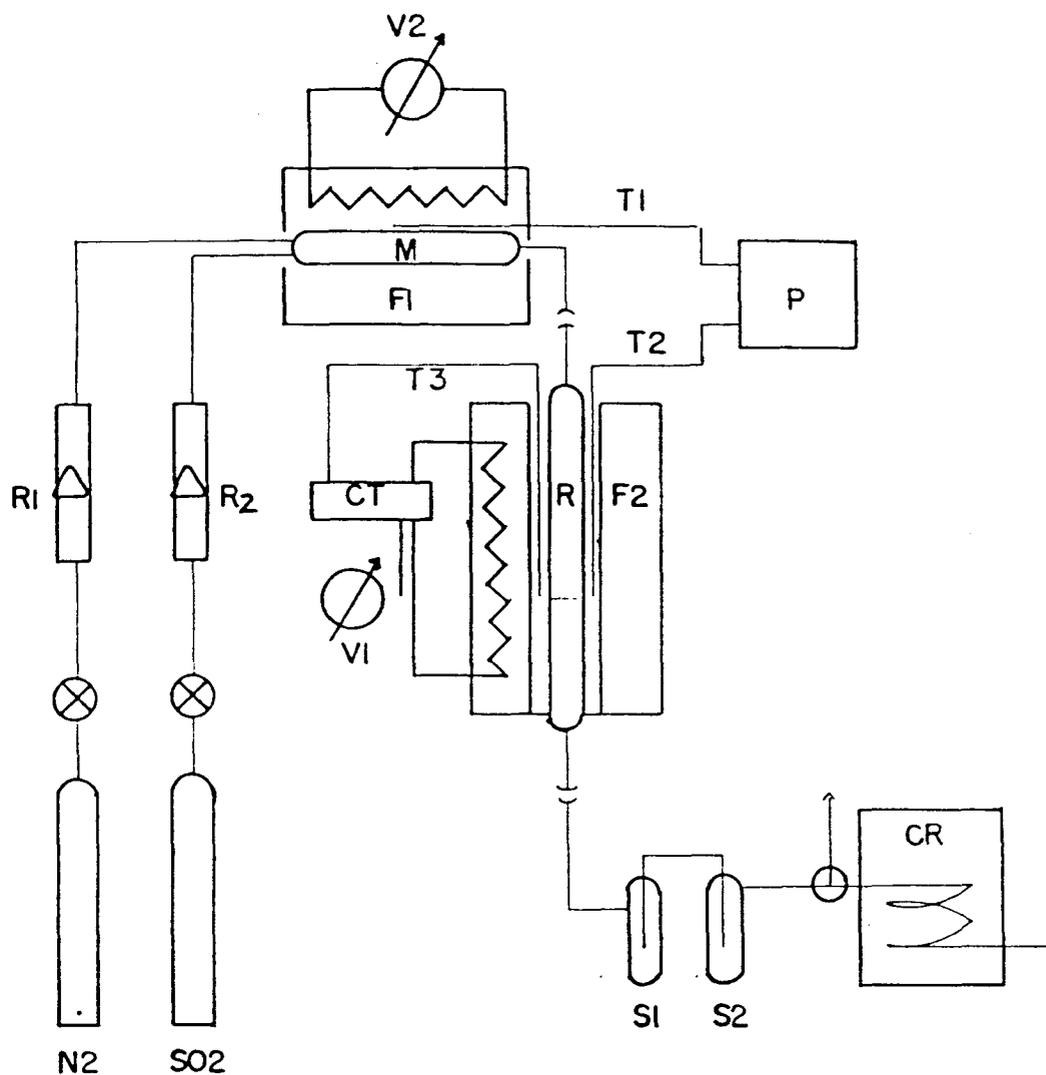


FIGURA 6 - Sistema de reação (C + SO₂); R₁, R₂, rotômetros; M, misturador; V₁, V₂, varivolts; T₁, T₂, T₃, termopares; P, pirômetro multicanal; R, reator; F₁, F₂, fornos; CT, controlador de temperatura; S₁, S₂, condensadores de enxofre; CR, cromatógrafo.

O fluxo molar de cada componente i na entrada do reator é dado pela eq.59.

$$\dot{n}_i^0 = b_i^0 \frac{\dot{V}^0}{V_M} = \frac{\dot{m}_i}{M_i} \quad (59)$$

Substituindo as eq. 58 e 59 na eq. 56, resulta:

$$\dot{n}_{SO_2} = \frac{\dot{V}^0 b_{SO_2}^0 - \dot{V} (2 b_{S_2} + b_{COS} + 2 b_{CS_2} + b_{H_2S})}{V_M} \quad (60)$$

e a soma do número de moles dos componentes i na saída do reator é dado pela eq. 61.

$$\sum n_j = n_{CO} + n_{COS} + n_{CO_2} + n_{CS_2} + n_{H_2S} + n_{S_2} + n_{N_2} \quad (61)$$

Multiplicando a eq.61 por V_M , dá a vazão de saída corrigida, V_c , quantidade aumentada pela soma do S_2 produzido; e a fração molar de cada componente i será dada pela eq.63.

$$\dot{V}_c = \dot{n}_j V_M \quad (62)$$

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum \dot{n}_j} \quad (63)$$

Para o cálculo de n_{S_2} , a partir da eq.56,

$$\dot{n}_{S_2} = \frac{1}{2} (\dot{n}_{SO_2}^0 - \dot{n}_{SO_2} - \dot{n}_{COS} - 2\dot{n}_{CS_2} - \dot{n}_{H_2S}) \quad (64)$$

ou

$$\dot{n}_{S_2} = \frac{\dot{V}}{2V_M} \left(\frac{\dot{V}^0}{\dot{V}} b_{SO_2}^0 - (b_{SO_2} + b_{COS} + 2b_{CS_2} + b_{H_2S}) \right) \quad (65)$$

O balanço de massa em carbono permite que seja calculada a conversão x_c . A velocidade de consumo de carbono

pode ser expressa como:

$$\dot{m} = M_c \frac{\dot{V}}{V_M} (b_{CO_2} + b_{CO} + b_{CS_2} + b_{COS}) \quad (66)$$

onde M_c é a massa molecular do carbono (12,01g/gmol). Substituindo a eq.66 na eq.56, o consumo de carbono a cada intervalo de tempo medido Δt será

$$m(i) = \frac{m(i) + m(i-1)}{2} \Delta t \quad (67)$$

e a massa total de carbono consumida no tempo t ,

$$m_c = \sum m(i) = m_o - m(t) \quad (68)$$

e finalmente a conversão será

$$x_c = \frac{m_o - m(t)}{m_o} \quad (69)$$

4.4.2 Método de acompanhamento da reação

A amostra era previamente seca em estufa por 12 horas a 110°C, pesada e colocada no reator. O fluxo de nitrogênio de 1,25 Nl.h⁻¹ era ajustado, purgando o sistema por 1 hora. Em seguida o aquecimento do forno era iniciado, alcançando 900°C em 60 minutos. Após o pré-tratamento das amostras por 3 horas a 900°C sob ambiente de nitrogênio, o fluxo de SO₂ e o de N₂ eram ajustados.

Os produtos da reação após saírem do reator passavam por 2 fracionadores mantidos a 170°C, onde o enxofre elementar produzido era condensado e os demais produtos (CO₂, CO, H₂S, COS, CS₂) eram analisados periodicamente, como descrito anteriormente.

Com base na composição do gás analisado por cromatografia, calculava-se a conversão de carbono e a distribuição de produtos corrigida com respeito ao enxofre

elementar também produzido.

4.5 - Medidas de área superficial

O método utilizado na determinação da superfície específica dos sólidos foi o método volumétrico estático, que consiste em medir volumetricamente a quantidade de gás adsorvido. A adsorção de um gás sobre um sólido a temperatura constante é caracterizada por um tipo de isoterma que representa a quantidade de gás adsorvida sobre o sólido no equilíbrio, como função da pressão. O equipamento utilizado está descrito na Fig. 7 (p.46) e o procedimento experimental é descrito por Moreira.⁴⁸

Para o cálculo da área superficial utilizou-se a equação de BET (Brunnaer-Emmett-Teller)⁸⁰, que é baseada na expansão da Teoria de Langmuir (adsorção em monocamada) para adsorção de multicamada.

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{1}{V_m} \left[\frac{P}{P_o} \right] \quad (70)$$

onde C é uma constante que determina a forma da isoterma, relacionada exponencialmente ao calor de adsorção e condensação do gás.

A equação de BET (eq.70) fornece resultados muito satisfatórios para valores dentro da faixa de $0,05 < P/P_o < 0,30$.

Para carvões microporosos, a adsorção a P/P_o pequenos é governada principalmente pelo tamanho dos poros e não tanto pela magnitude de sua superfície. A área superficial medida com nitrogênio à temperatura de nitrogênio líquido é normalmente menor do que a esperada. A -196°C o sistema microporoso dos carvões não é completamente acessível ao N_2 , dando lugar à difusão ativada e/ou retração dos poros. Então a adsorção de N_2 a -196°C mede a área principalmente de macroporos.

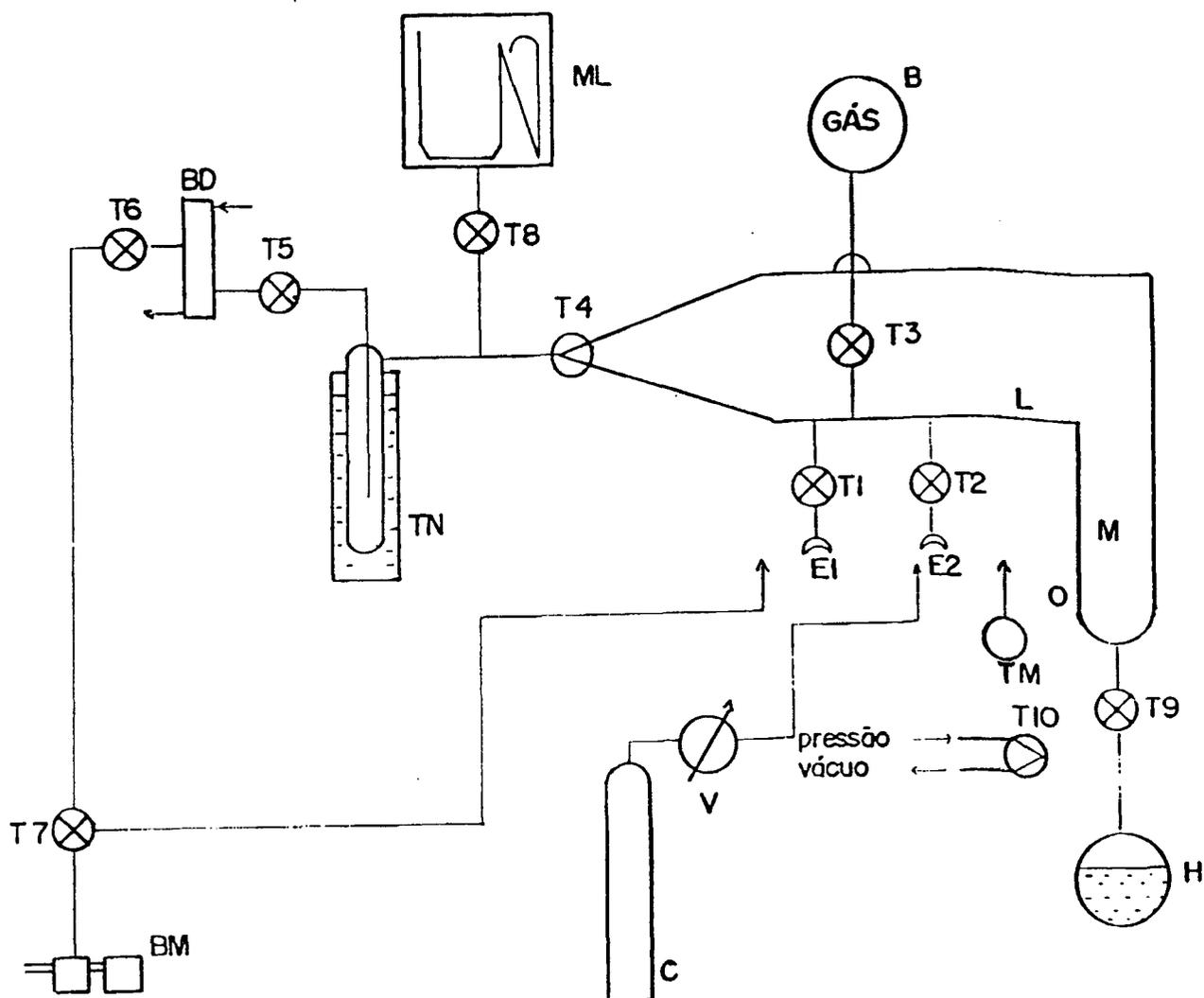


Figura 7 - Sistema de medição de área superficial; M, manômetro de mercúrio; H, balão com mercúrio; B, balão para gás adsorbato; ML, manômetro McLeod; TN, trapping resfriado com nitrogênio líquido; BD, bomba de difusão de mercúrio; BM, bomba mecânica; T₁ a T₁₀, torneiras; E₁, E₂, entradas com juntas esmerilhadas esféricas; C, cilindro de gás adsorbato; V, válvula; TM, recipiente para amostra; L, linha de vácuo.

Quando os poros são muito maiores que o diâmetro médio da molécula de N_2 a $-196^\circ C$, o adsorbato nitrogênio enche esses poros a pressão de vapor relativa muito baixa, resultando em condensação capilar reversível antes que o volume de uma monocamada seja alcançado. Isto resulta em áreas irrealmente altas.

Dessa forma, a adsorção a temperaturas mais altas é mais interessante e permitiria medir a área superficial real da partícula.

A área superficial das amostras foi também medida pela adsorção de CO_2 à temperatura ambiente, e os resultados da adsorção foram ajustados à isoterma de Dubinin-Polanyi.⁸⁰

$$\log V = \log V_m - 0,434 \frac{BT^2}{\beta} \left[\log \left[\frac{P_o}{P} \right] \right]^2 \quad (71)$$

onde

P_o , pressão de saturação à temperatura de adsorção

V_m , capacidade dos microporos

β , coeficiente de afinidade do adsorvente em relação ao nitrogênio ou benzeno

B , constante relacionada com o tamanho do microporo

T , temperatura

A área superficial total foi calculada considerando que o volume de microporos é aproximadamente igual à capacidade da monocamada de BET,⁸¹ conforme a eq. 72.

$$A_{esp} = \frac{N a_m V_m}{R T M_{am}} \quad (72)$$

onde

N , Número de Avogadro

a_m , área de uma molécula de gás adsorbato

V_m , volume de uma monocamada de gás adsorvido

T , temperatura

M_{am} , massa de amostra

A área da seção transversal de uma molécula a $-196^\circ C$ é 16 \AA^2 . A área da seção transversal de uma molécula de CO_2 a $25^\circ C$ é $25,3 \text{ \AA}^2$.⁸⁰

4.6 - Preparação das amostras

A adição dos diversos sais sobre carbono amorfo ou grafítico era realizada por impregnação do sal^{8 2} na superfície do sólido a partir de uma solução aquosa de concentração apropriada para resultar na proporção que se desejava. A água era evaporada lentamente por cerca de 2 horas num evaporador rotatório a vácuo (60-70°C), até secagem completa, obtendo-se assim a deposição do soluto sobre a superfície.

As amostras de coque foram desmineralizadas segundo o método descrito por Thomas.^{8 3} Aproximadamente 70 g de coque foram adicionados a HCl 6N sob agitação, a 60°C e então filtrado. O coque foi em seguida submetido a desmineralização com 500 ml de HF 29N sob agitação, num béquer de polietileno, a 60°C por uma hora. Após filtração o sólido foi misturado a 500 ml de HCl 12 N, agitando-se por uma hora a 60°C e então filtrado. Em seguida, foi submetido a lavagens com água destilada a quente até eliminação total do HCl, que foi observado pelo teste negativo com nitrato de prata. O coque foi então seco a 110°C na estufa. Subseqüentes tratamentos ácidos produziram coques com teores decrescentes de cinzas, como aparece na Tabela VII.

TABELA VII - Características dos coques desmineralizados

Amostra	% Cinzas	Área Superficial, m ² /g	
		CO ₂ ^a	N ₂ ^b
Coque Original	10,86	9,43	4,80
Demi I	8,03	19,35	5,04
Demi II	7,16	23,11	5,24
Demi III	6,76	25,43	5,88
Demi IV	6,28	27,25	6,11

a) Área superficial medida pela adsorção de CO₂ à temperatura ambiente e calculada pela equação de Dubinin-Polanyi (eq.71);

^b Área superficial medida pela adsorção de nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido e calculada pela equação de BET.

4.7 Caracterização das amostras

4.7.1 - Porosimetria de Mercúrio

A distribuição de tamanho dos poros foi determinada utilizando-se o porosímetro AUTOPORE II V3.00, realizada na Divisão de Catalisadores - CENPES - Petrobrás, capaz de imprimir uma pressão de até 3470 atm à coluna de mercúrio. Como para cada pressão aplicada à coluna de mercúrio equivale unicamente à sua penetração em poros com um determinado diâmetro, é possível construir uma curva que correlacione o diâmetro dos poros com seu correspondente volume, de forma cumulativa. Sendo assim, o diâmetro médio é aquele que, até seu valor, contribui com 50% do volume de poros.^{84, 85}

Por este método não é possível medir poros com diâmetro menor que 37 Å, o que possibilita a correlação direta desses resultados com aqueles de áreas superficiais calculadas pela equação de BET.

Assumindo-se poros cilíndricos, e que θ seja o ângulo de contato entre o líquido e o sólido, tem-se:

$$P = - \frac{2 \sigma}{\chi_p} \cos \theta \quad (73)$$

onde P é a pressão necessária para o mercúrio penetrar no poro de raio χ_p e σ é a tensão superficial.

Os resultados dos ensaios de porosimetria de mercúrio de grafite e carvão vegetal aparecem nas Fig. 8(p.51) e 9 (p.52) e Tabelas VIII (p.50) e IX (p.50).

A comparação dos resultados de distribuição de poros para carvão vegetal e grafite revela que no grafite um grande volume de mercúrio é introduzido com o aumento da pressão no porosímetro. Uma vez que a área superficial do grafite é pequena comparada à do carvão vegetal, é provável que o mercúrio tenha sido introduzido por entre as partículas do grafite, a medida que aumentava a pressão no porosímetro.

TABELA VIII - Características técnicas de análises com o porosímetro

	Carvão Vegetal	Grafite
Massa de amostra, g	0,4050	0,3559
Constante Penetrômetro, $\mu\text{L/pF}$	10,79	10,79
Massa Penetrômetro, g	68,72	69,59
Volume Penetrômetro, ml	3,2630	3,2770

Baixa Pressão: pressão de evacuação - 50 $\mu\text{m Hg}$
tempo de evacuação - 5 minutos
tempo de equilíbrio - 10 segundos

Alta Pressão: tempo de equilíbrio - 10 segundos

Máxima Pressão - 4,6 psia

Ângulo de contato avançado - 130°

Densidade do mercúrio - 13,5389 g/ml

Tensão Superficial do Mercúrio - 485 dyn/cm

TABELA IX - Dados de Porosimetria de Mercúrio

	Carvão Vegetal	Grafite
Volume Total de penetração, ml/g	0,3673	0,7335
Área total dos poros, m^2/g	83,151	12,714
Diâmetro Médio dos Poros, $(4v/A), \text{A}^2$	177	2308
Massa Específica "bulk", g/ml	0,8037	0,8479
Massa Específica Aparente, g/ml	1,1403	2,2427

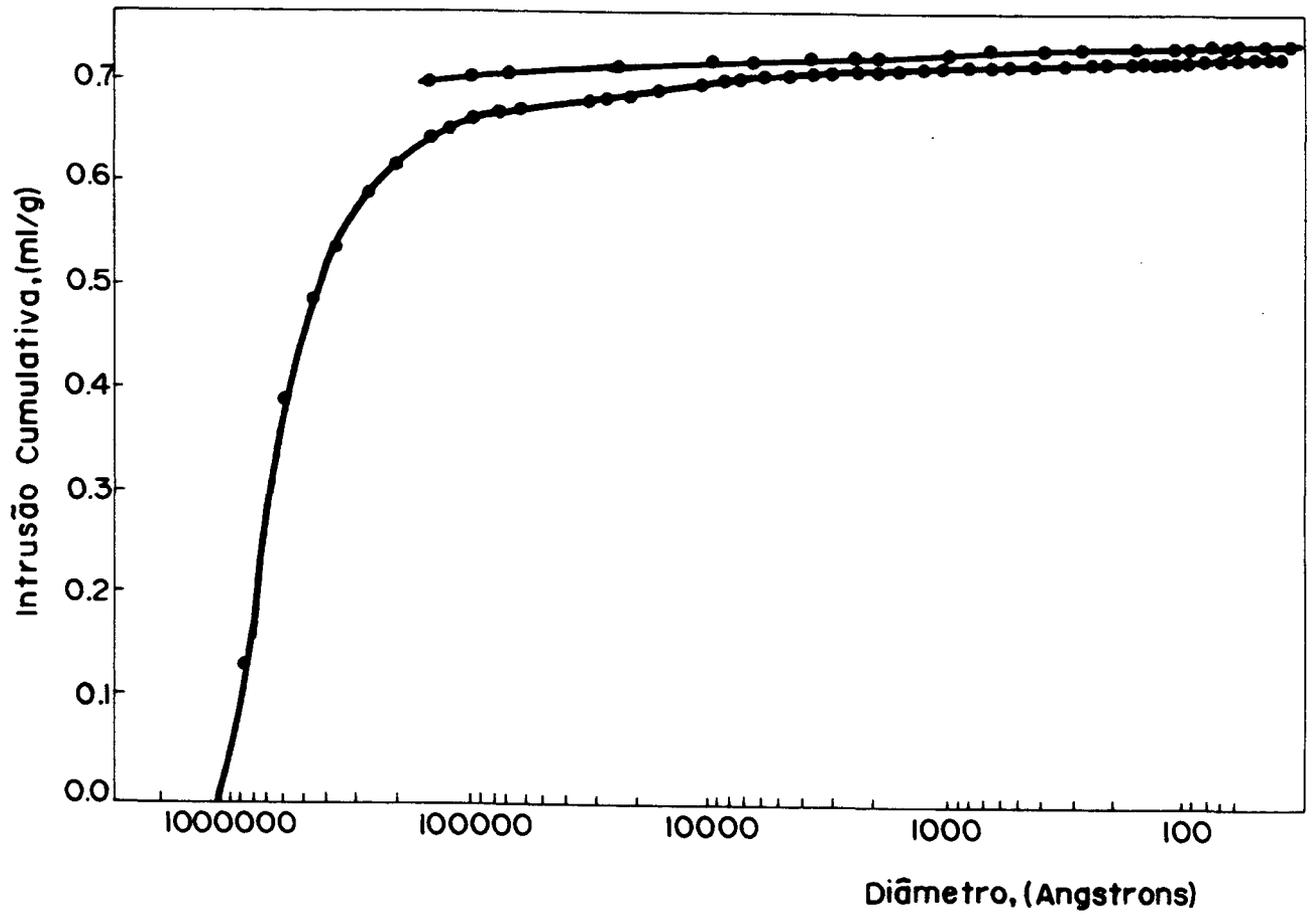


Figura 8 - Porosimetria de mercúrio do grafite.

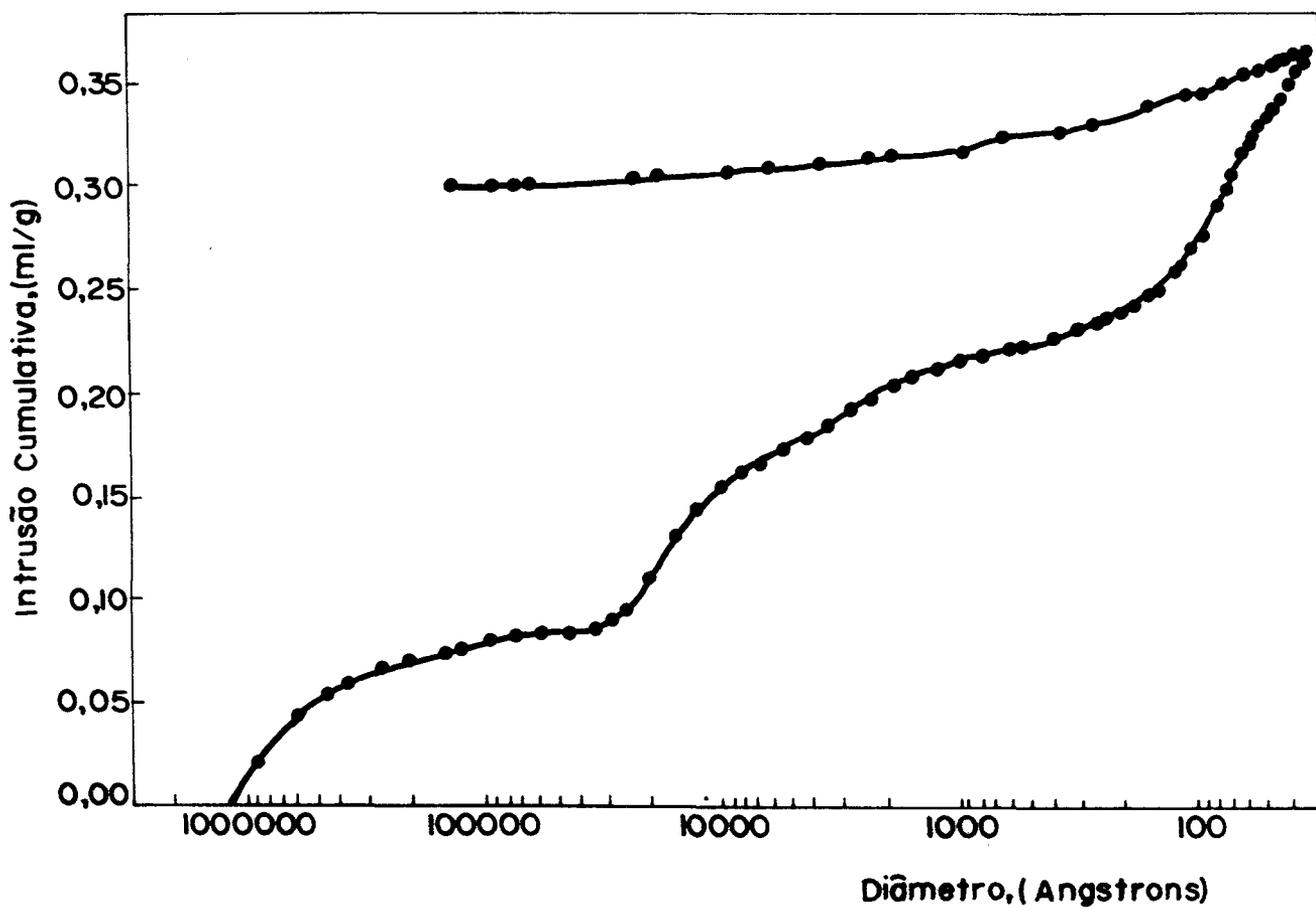


Figura 9 - Porosimetria de mercúrio do carvão vegetal.

4.7.2 Análise por XPS

A determinação de diferentes formas de enxofre foi realizada por espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS ou ESCA). XPS é uma técnica útil no estudo de moléculas ou átomos no estado sólido. Fundamenta-se no bombardeio da amostra com fótons aproximadamente monoenergéticos medindo a distribuição de energia dos elétrons ejetados (fotoelétrons). Cada elemento tem um conjunto característico de picos devido aos diferentes níveis eletrônicos.

Esta técnica oferece a vantagem de determinar o conteúdo de enxofre e especiação na superfície de partículas de carvões de um modo geral.

Os espectros XPS dos materiais foram tomados sob alto vácuo ($\sim 4 \cdot 10^{-7}$ torr) num espectrômetro ESCA-36 de McPherson Co. As energias de ligação foram medidas com AlK $_{\alpha}$ de energia 1486,6 ev. Todos os espectros foram tomados à temperatura ambiente.

4.7.3 Caracterização por FTIR

Os espectros de absorção convencionais das amostras foram tomados na região de 400 - 4000 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos num espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, da marca BOMEM. A técnica do disco de KBr foi usada, com concentração de amostra de aproximadamente 0,2%. Os espectros foram tomados com ar como referência.

4.7.4 Difração de Raios-X

Quando raios-X são difratados pela matéria, a intensidade do espalhamento resultante reflete a ordem estrutural da matéria. Cristais dão máximos de interferência agudos, mas para os cristalitos de pequeno tamanho, os picos de interferência se tornam progressivamente alargados à medida que o tamanho diminui, e sob condições adequadas as dimensões dos cristalitos podem ser estimadas a partir do alargecimen-

to da linha. O uso da técnica de difração de raios-X em materiais carbonáceos permite determinar o tamanho dos cristalitos de carbono e conseqüentemente o grau de ordem ou de grafitação. Os espectros de difração de raios-X das fontes de carbono utilizadas neste trabalho aparecem na Figura 10 (p.55).

4.8 Adsorção de SO₂ sobre coque ou carvão vegetal

Uma quantidade de aproximadamente 1 g de sólido foi seca em estufa por 24 h a 110°C. A adsorção foi realizada a 27°C por 2 horas em fluxo constante de SO₂ de 0,15 ml.min⁻¹ diluído em 3 l.h⁻¹ de nitrogênio, que representava uma concentração de SO₂ de 3000 ppm.⁸⁵ O gás efluente do sistema foi analisado após o contato com o leito de carbono, onde se constatou unicamente a presença de N₂ e SO₂.

A dessorção foi realizada em dois estágios, inicialmente a 180°C por 2 horas, num fluxo de 3 l.h⁻¹ de nitrogênio. A segunda dessorção foi realizada a 400°C por 2 horas num fluxo de 3 l.h⁻¹ de nitrogênio. Os gases dessorvidos foram borbulhados em soluções de H₂O₂ - 5% em volume. A quantidade de SO₂ dessorvida em cada temperatura foi calculada pela titulação das soluções de H₂O₂ com solução de NaOH 0,02 N, usando como indicador azul de bromofenol.⁸⁵

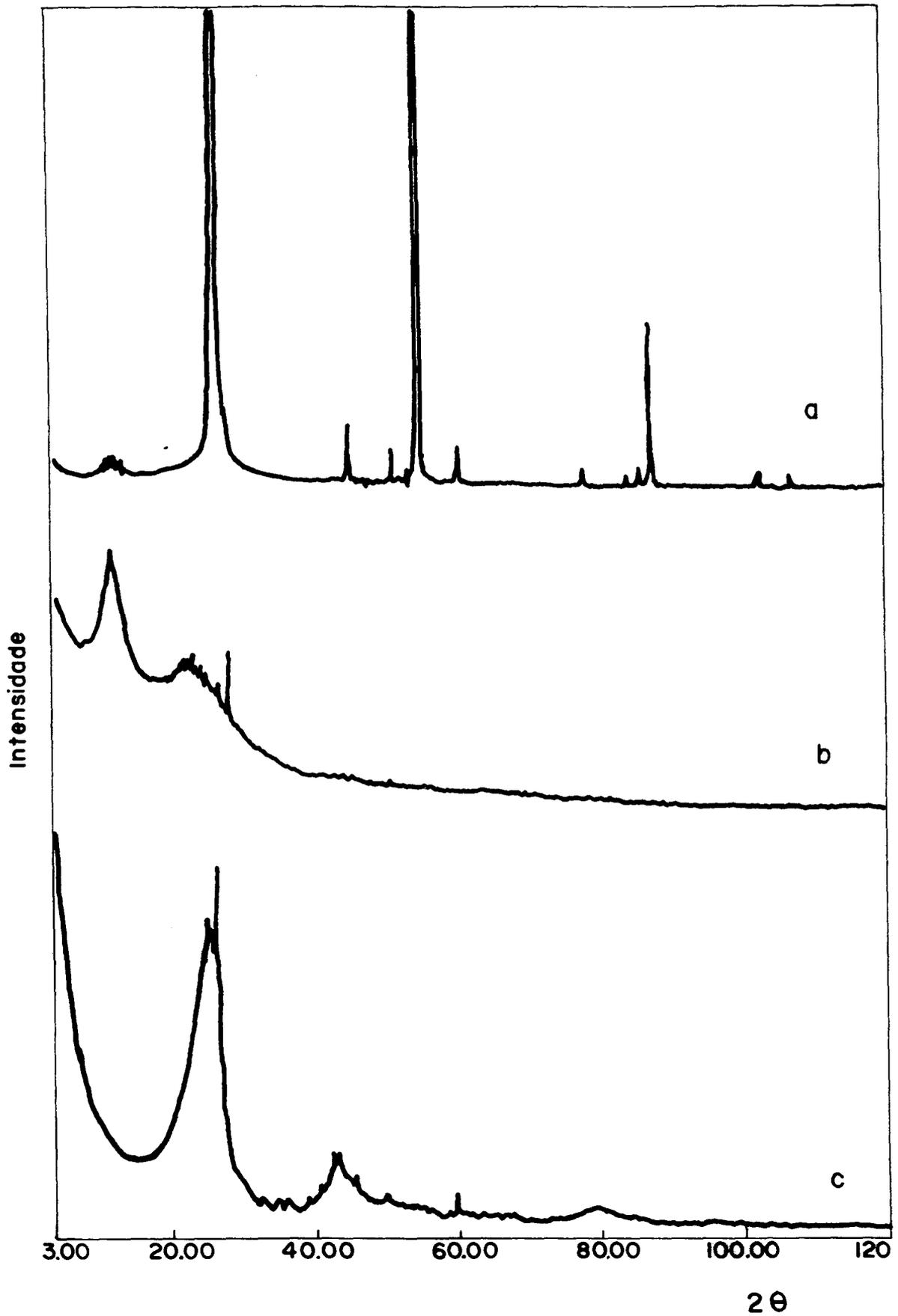


Figura 10 - Espectros de difração de raios-X das diferentes fontes de carbono. a, grafite; b, carvão vegetal; c, coque 10,86 % cinzas.

5. RESULTADOS

5.1 - Considerações cinéticas

A reatividade do carvão é definida como a velocidade de consumo de massa por unidade de massa, segundo a eq.1, onde m_c é a massa de carbono no tempo t , e a conversão de carbono é dada pela eq.74, onde m_o é a massa inicial de carbono.

$$R = - \frac{1}{m_c} \frac{d m_c}{d t} \quad (1)$$

$$x_c = 1 - \frac{m_c}{m_o} \quad (74)$$

E então a eq.1 pode ser escrita em termos de grau de conversão de carbono (eq.75).

$$R = \frac{1}{1 - x_c} \frac{d x_c}{d t} \quad (75)$$

A temperatura constante e na ausência de catálise, a velocidade da reação é função da concentração de reagentes (eq.76).

$$R = \frac{1}{1 - x_c} \frac{d x_c}{d t} = k C_C^m (P_{Reag})^n \quad (76)$$

onde k é a constante de velocidade, C_C é a concentração de sítios de carbono, m é a ordem da reação em relação ao carbono, P_{Reag} é a concentração de reagente gasoso e n é a ordem da reação com respeito ao reagente gasoso.

Considerando dependência de pseudo ordem zero na concentração de gás (sistema em fluxo, excesso de gás

reagente presente), a eq. 76 pode ser aproximada para a eq.77.

$$R = \frac{1}{1 - x_c} \frac{d x_c}{d t} = k C_C^m \quad (77)$$

onde k é a constante de velocidade (dependente da pressão se a velocidade não é de pseudo ordem zero na concentração de gás); C_C é a concentração de sítios ativos de carbono e m é a ordem da reação em relação ao carbono.

Entretanto, C_C é dependente da conversão e a natureza dessa dependência é a chave para a determinação das constantes de velocidade. Para os carvões esta dependência não é conhecida até o momento, e a eq.76 não pode ser integrada para calcular a constante de velocidade k .

Os valores de m mais comumente encontrados na literatura para as reações de oxidação de carvão são 0, 1 ou $2/3$.¹⁷ Quando a reação não apresenta nenhum termo catalítico, a eq.77 pode ser escrita na forma da eq.78.

$$R = \frac{1}{1 - x_C} \frac{d x_C}{d t} = k C_C \quad (78)$$

Para $m=2/3$, considera-se que o carbono é composto de muitas partículas esféricas na superfície do qual ocorre a reação. O raio das esferas diminui com o aumento da conversão, e então a superfície se torna proporcional a (massa)^{2/3}.

$$R_{2/3} = \frac{d x_C}{d t} \frac{1}{(1 - x_C)^{2/3}} \quad (79)$$

O valor de $m=0$ se aplica para a reação catalítica. Nesse caso a reação ocorre sobre complexos metal/carbono e o número desses complexos é proporcional à quantidade de metal e independente do carbono, contanto que a quantidade de metal não seja muito alta, isto é, no caso de excesso de carbono.

$$R_0 = \frac{d x_C}{d t} \quad (80)$$

Em geral, quando a velocidade global da reação é controlada pela cinética química, a velocidade pode ser determinada como velocidade inicial da curva x_c versus tempo.

$$R_o = \left(\frac{d x_c}{d t} \right)_{x_c = 0} \quad (81)$$

Para reações gás-sólido, os efeitos de transferência de massa podem ser minimizados pelo ajuste de velocidades de gás suficientemente altas, de forma que o aumento da velocidade do gás não produza aumento na velocidade global de reação, como mostrado na Fig. 11a (p.59)⁸⁶

Os efeitos de transporte de massa também podem ser minimizados pela operação a temperaturas mais baixas. O transporte de massa envolve difusão gasosa através da camada de contorno, que não é um processo ativado, enquanto a reação química entre o gás e o sólido geralmente tem uma substancial energia de ativação, portanto baixas temperaturas levarão ao controle cinético químico, como mostrado na Fig. 11b (p.59).⁸⁶

Para assegurar que a cinética observada é livre de efeitos de transporte de massa na fase gasosa e difusão nos poros, os experimentos foram feitos com partículas pequenas (0,5 a 0,7 mm de diâmetro), na faixa de baixas temperaturas e alta velocidade de gás.

5.2 Reação (C + S_x)

Em estudos realizados anteriormente^{48, 89} observou-se que a reação de coque de carvão betuminoso com enxofre produz essencialmente sulfeto de carbono e quantidades desprezíveis de sulfeto de hidrogênio. Os resultados obtidos da reação de diversos coques de Santa Catarina, Brasil, com enxofre, mostraram que a velocidade da reação é constante até cerca de 12 h de reação. No período de tempo subsequente a velocidade de formação de sulfeto de carbono diminui lentamente até tornar-se nula, mesmo quando existe carbono no leito, apresentando uma clara inibição da reação.^{48, 89}

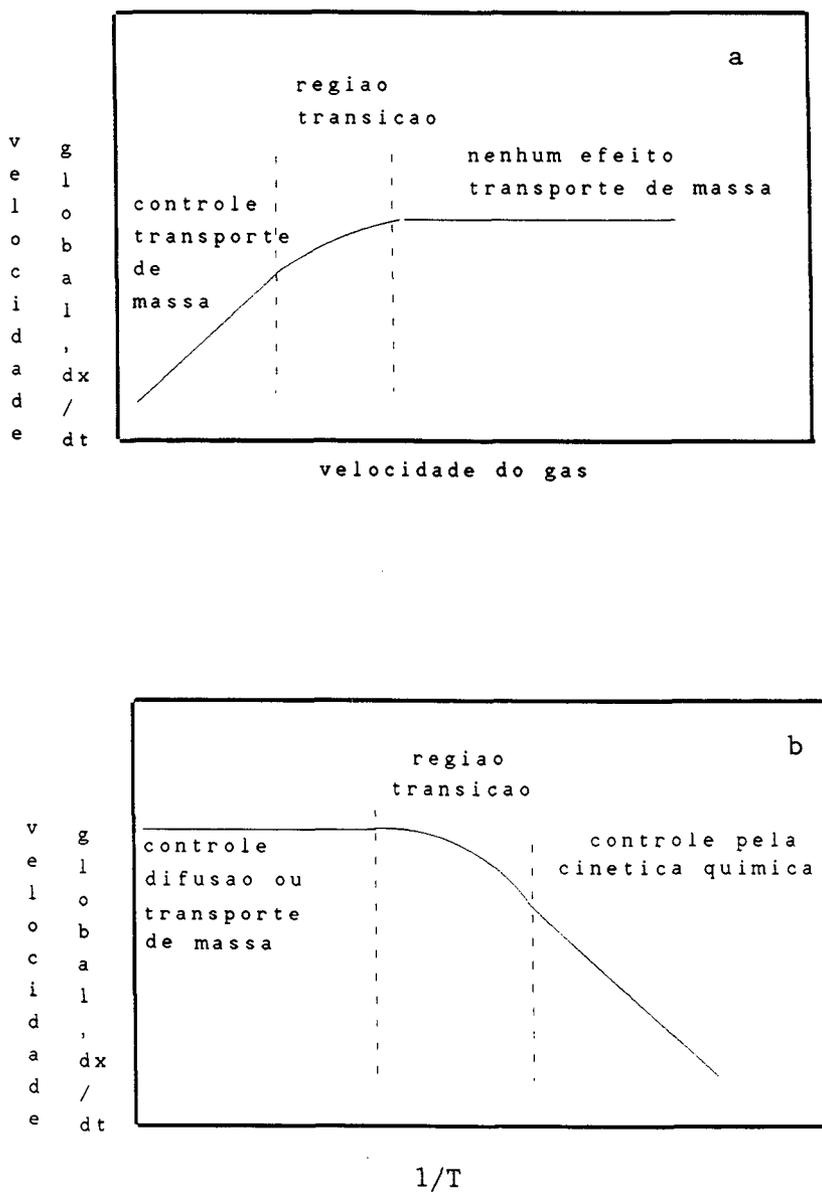


Figura 11 - Minimizaçao de efeitos de transporte de massa ou efeitos de difusao nos poros pela operaçao (a) a altas velocidades e (b) temperaturas mais altas.

As partículas de materiais carbonosos, quaisquer que sejam sua origem, apresenta a um exame microscópico uma estrutura complexa, com poros, microfissuras, partículas inorgânicas inertes e textura anisotrópica.⁸⁷ Então durante a reação a reatividade dos átomos superficiais podem mudar por outros fatores que a simples variação da área superficial. A presença de vapores de enxofre no leito de materiais carbonáceos aquecido pode dar lugar a uma série de processos, tais como adsorção, quimissorção sobre sítios ativos de carbono, dessorção de produtos (como o CS_2), deixando atrás de si sítios de diferentes reatividades e diferente estrutura de poros.

A presença de matéria inorgânica inerente ou adicionada em carvões e coques pode influenciar na sua reatividade com diferentes agentes oxidantes, tal como CO_2 , O_2 ou H_2O .^{50, 88} A adição de sais alcalinos ou alcalino-terrosos especialmente tornam a superfície de carvões e coques mais reativa a esses agentes oxidantes.

A oxidação de coques catarinenses por vapores de enxofre mostrou efeito similar, particularmente alguns elementos presentes nas cinzas, tais como o potássio e titânio, pareceram ter maior importância que outros.⁸⁹ Coques de Santa Catarina se tornam mais reativos com vapores de enxofre pela adição de carbonatos e nitratos de metais alcalinos e alcalino-terrosos,⁴⁸ com aumento de reatividade com o tamanho do cátion, correspondendo à mesma ordem de atividade desses sais nas reações de oxidação de carvões e coques por O_2 , CO_2 , ou H_2O .⁵⁰

A reação entre vapores de enxofre e carbono na forma de carbono grafítico ou carbono não-grafítico foi estudada a $900^\circ C$ no sistema experimental mostrado na Fig. 3 (p.35). Foram utilizadas fontes de carbono puras, com graus de cristalinidade extremos como o carbono grafítico e carvão vegetal, tomado como modelo de carbono amorfo, com o objetivo de tentar interpretar os resultados com coque, com estrutura cristalina intermediária.

Os ensaios foram planejados de modo a obter resultados que permitissem relacionar a mudança de reatividade

com o tempo de reação, variação de área superficial e formação de complexos C-S, que acompanham a formação de sulfeto de carbono. A velocidade da reação foi medida como a velocidade de formação de produto, dada pela eq.82.

$$\frac{d(\text{CS}_2)}{dt} = k C_C P_{S_x}^n \quad (82)$$

onde

(CS_2) , quantidade de CS_2 produzida em moles

C_C , concentração total de sítios ativos de carbono

P_{S_x} , pressão parcial de enxofre

n , ordem da reação com respeito ao S_x

k , constante de velocidade.

A altas temperaturas (850-900°C), a principal espécie presente no equilíbrio $S_8 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_2$ é enxofre diatômico (S_2),⁹⁰ que é um poderoso nucleófilo que se adiciona facilmente à ligação C=C.^{27, 30}

Os ensaios foram conduzidos em condições onde conversão de enxofre era baixa, de forma que o reator poderia ser considerado como diferencial.

5.2.1 Reação com grafite

A relação entre conversão de carbono a CS_2 , mudança de área superficial e fração molar de enxofre incorporado ao grafite são mostrados na Fig. 12 e Tabela X.

A reatividade de grafite com vapores de enxofre é extremamente pequena, e sulfeto de carbono aparece em quantidades muito pequenas no gás eluído do reator (Fig. 12), sendo provavelmente formado entre o enxofre e os átomos de carbono menos estáveis, isto é, aqueles localizados em posições intersticiais ou outras posições imperfeitas.

Quando vapores de enxofre reagem com uma superfície carbonosa, a superfície do sólido sofre transformações quanto à porosidade e extensão superficial. Estudos da estrutura porosa são importantes para se conhecer se o carbono é

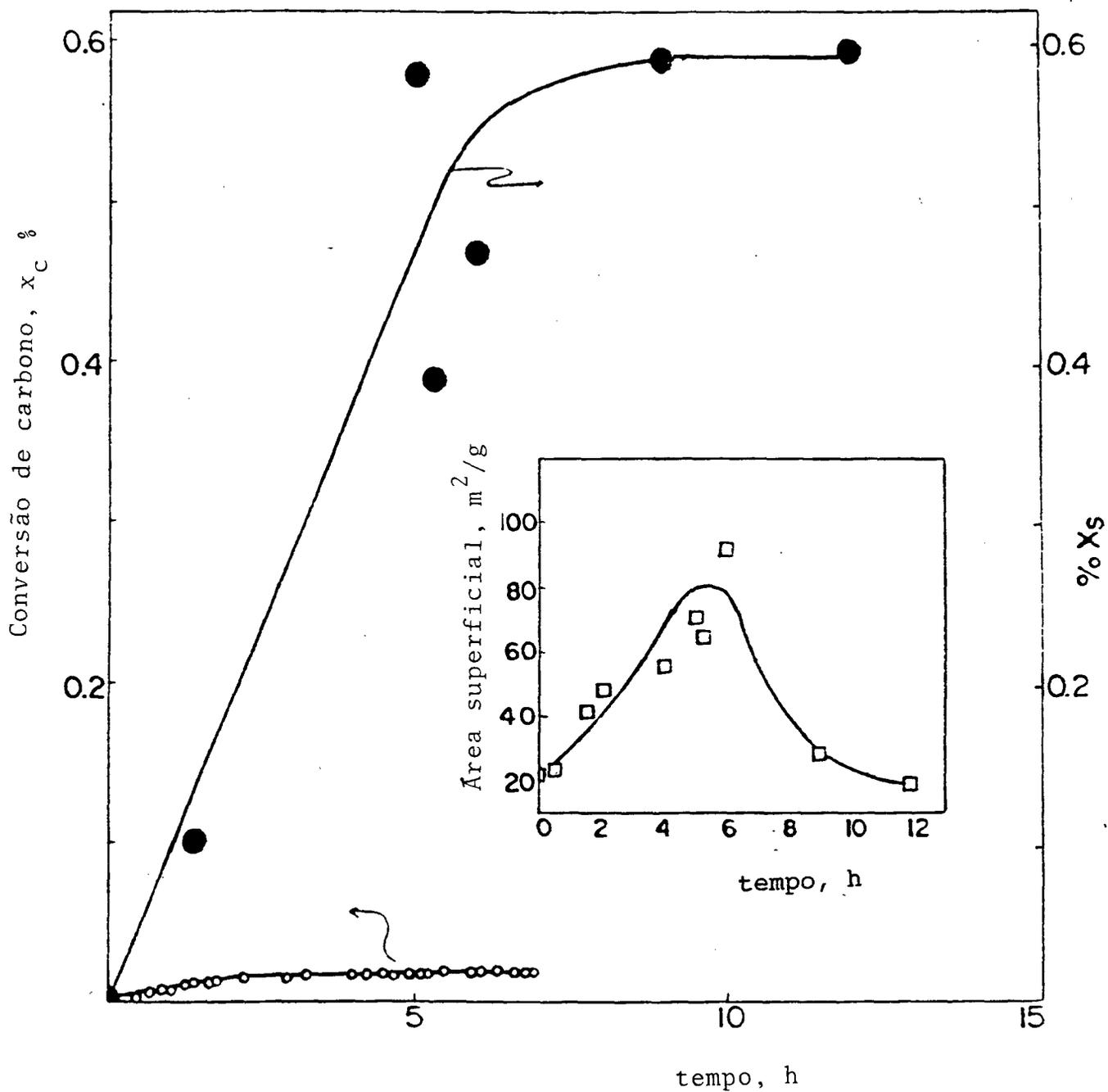


Figura 12- Reação de grafite e enxofre, a 900°C, vaporizador a 500°C; \circ , conversão de carbono; \bullet , fração molar de enxofre no carbono; \square , área superficial.

TABELA X - Medidas de superfície específica e teor de enxofre^a dos diferentes carbonos submetidos a diferentes tempos de reação com vapores de enxofre.^b

Tempo, h	Superfície, m ² .g ⁻¹		Conteúdo de enxofre, % ^a	
	Grafite	Carvão Vegetal	Grafite	Carvão Vegetal
0	21,94	204	0	0,70
0,5	22,97		0,21	
1,5			0,27	
2,0	47,71		1,58	
2,3		758		2,21
3,0	30,66			
4,0	56,09			
5,0	57,05		1,53	
5,3	65,19		1,04	
6,0	92,61		1,24	
7,3		885		
9,0	29,08		1,56	
10,5				4,96
12,0	19,20		1,57	
16,0		525		
18,2		255		6,33
47,0		564		8,86

a) % de enxofre corrigido com respeito ao carbono inicial, em peso; b) temperatura do vaporizador de enxofre, 500°C; fluxo de nitrogênio, 1,25 Nl.h⁻¹; massa de sólido inicial, 5 g.

convertido no interior ou fora do sistema poroso interno formado pelo consumo de carbono. No primeiro caso, a área que reage aumenta inicialmente até que um sistema altamente poroso tenha se formado, mas a conversões maiores a área diminui a medida que os poros coalescem e a partícula se desintegra. No segundo caso, a área para reação diminui a medida que a partícula se torna menor.

Os resultados apresentados na Fig. 12 (p.62) mostram que outros fatores, além da variação da área superficial devem ser considerados na mudança da reatividade com a conversão de carbono a CS_2 . Observa-se que a incorporação de enxofre é rápida comparada à velocidade de consumo de carbono e tem a forma de curva de saturação com um platô a cerca de 0,6% molar de enxofre. Não parece haver influência da área superficial do grafite com a conversão de carbono ou incorporação de enxofre, sugerindo que a variação de área superficial não muda significativamente o número de sítios para reação. A concomitante mudança de porosidade também sugere que os sítios de reação estão localizados na superfície mais externa ou nos poros maiores. Se enxofre diatômico S_2 é a espécie ativa, o grande diâmetro molecular impediria o acesso aos poros de menores diâmetros.

A influência da presença de sais na reatividade de carbono grafítico com vapores de enxofre foi avaliada a $900^\circ C$ (Tabela XI, p.65). Observa-se que a adição de sais sobre grafite muda pouco as características da reação. Não foi observado o aparecimento de produtos da reação nos ensaios em que se utilizou $NaNO_3$, Na_2S , K_2S , CaS ou K_2CO_3 , apesar dos nitratos e carbonatos de sódio ou potássio e nitrato de cálcio serem ativos na formação de sulfeto de carbono a partir de coque catarinense.⁴⁸ Este resultado descarta a possibilidade da dilatação térmica do sal na superfície do sólido ter importância significativa no efeito desses sais adicionados na reatividade do grafite.

As reações de transformação dos sais adicionados na superfície do sólido devem determinar a sua atividade. Os nitratos metálicos utilizados neste trabalho começam a se decompor a temperaturas inferiores à do pré-tratamento térmico

TABELA XI - Influência de diversos sais na reação de grafite com vapores de enxofre.^a

Sal	Tempo de reação, h	$10^6 R_o$, moles.h ⁻¹ .g ⁻¹	% S após reação/g carbono inicial ^a
sem	6,0	6,70	1,56
KNO ₃	2,5-6,0	7,59 ^b	1,61
K ₂ S	6,0	sr ^c	nd ^d
K ₂ CO ₃ ^e	5,0	sr ^c	nd ^d
NaNO ₃	2,5	sr ^c	0,18
Na ₂ S	2,5	sr ^c	1,58
CaS	4.7	sr ^c	nd ^d

a) Temperatura de reação, 900 °C; temperatura do vaporizador, 500 °C; fluxo de N₂, 1.25 Nl/hora; massa de grafite, ~ 4.5 g; concentração de catalisador, $1,2 \cdot 10^{-3}$ at-g de metal/ grama de grafite; b) média de três corridas com tempo total de reação 2,5; 5,0 e 6,0 horas; c) sem reação; d) não-determinado; e) grafite de eletrodo.

a que as amostras foram submetidas (Tabela XII, p. 67). Portanto, durante o pré-tratamento por 3 horas a 900°C, os nitratos de sódio, potássio ou cálcio podem se decompor até o óxido correspondente. A redução do óxido até a forma metálica ou formação de compostos de intercalação metal-grafite, entretanto, é especulativa, ao contrário do que acontece com carbonos ativados e carvões desvolatilizados. A superfície do grafite é relativamente não reativa para a formação de potássio metálico e intercalados.^{91, 92}

A forma provável do metal após o tratamento térmico pode mudar durante a reação, na presença de vapores de enxofre e é esta forma final que deve apresentar atividade catalítica. A formação de sulfetos ou polissulfetos metálicos é possível de forma semelhante aos óxidos metálicos que formam peróxidos.^{96, 97} A estabilidade dos sulfetos alcalinos diminui do lítio para o céscio, na mesma direção que aumenta a habilidade para formar polissulfetos, que poderiam ser as espécies ativas (Tabela XIII, p.68).

A adição de nitratos ou sulfetos de sódio, potássio ou cálcio sobre grafite inibe completamente a formação de sulfeto de carbono, exceto para KNO_3 , onde um pequeno aumento da constante de velocidade foi observado.

5.2.2 Reação com carvão vegetal

A reação entre carvão vegetal e enxofre foi acompanhada através do aparecimento de sulfeto de carbono, onde se observa que a velocidade de produção de sulfeto de carbono é constante no início da reação (Fig. 13, p.69). Sulfeto de carbono é o principal produto da reação e sulfeto de hidrogênio aparece em quantidades desprezíveis.

A relação entre a conversão de carbono a sulfeto de carbono, mudança de área superficial e fração molar do enxofre incorporado com o tempo foi estudada para a reação do carvão vegetal com enxofre. Observa-se na Fig. 13 (p. 69) que a velocidade de conversão do carbono é rápida comparada com a

TABELA XII - Algumas características térmicas dos sais estudados.

Sal	Coefficiente de Expansão Cúbica $\times 10^7, ^\circ\text{C}^{-1}$ ⁹³	Temperatura de Decomposição, $^\circ\text{C}$ ⁹⁴	Ponto de Fusão, $^\circ\text{C}$ ⁹⁵
NaNO ₃	3,65	528,5	306,8
Na ₂ S			1180
Na ₂ O	10,00		sub.1275
KNO ₃	4,65	532,7	334
K ₂ CO ₃ ^a	5,85	950	891
K ₂ S			840
K ₂ O	8,50		d. 350
CaS			---
Ca(NO ₃) ₂		---	561
CaO	5,00		2614

a. Tensão de CO₂, 1,2 mmHg a esta temperatura.

TABELA XIII- Ponto de fusão e ponto de ebulição de sulfetos e persulfetos metálicos.⁹⁵

	Ponto de Fusão, °C	Ponto de Ebulição, °C
Li_2S	900-975	-
Na_2S	1180	-
K_2S	840	-
Rb_2S	530, d vac	-
CaS	dec	
Na_2S_5	251.8	-
Na_2S_4	275	dec
K_2S_2	470	-
K_2S_3	252	-
K_2S_4	145	d, 850
K_2S_5	206	d, 300
Cs_2S_6	186	-
Cs_2S_5	210	-
Cs_2S_4	d, 160	-
Cs_2S_3	217	780

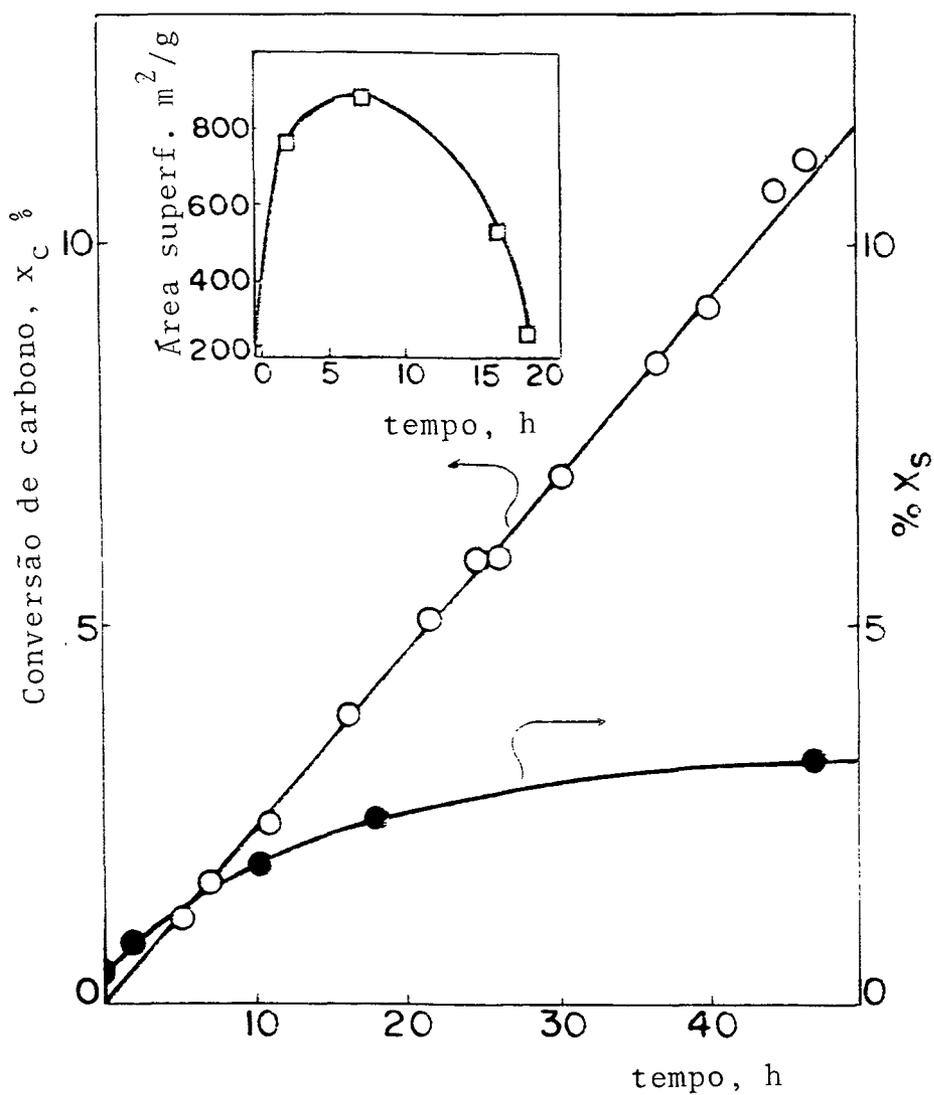


FIGURA 13 - Reação de carvão vegetal e enxofre, a 900°C , vaporizador a 500°C ; °, conversão de carbono; •, fração molar de enxofre no carbono; □, área superficial.

incorporação de enxofre, comportamento contrário ao observado com o grafite. A área superficial do carvão vegetal muda com o tempo de reação, sugerindo que a mudança de área superficial não altera significativamente o número de sítios ativos, tal como foi observado na reação de grafite com enxofre. Os resultados mostram que deve haver duas reações entre carvão vegetal e enxofre, sendo que a conversão de carbono a CS_2 pode ser considerada a reação principal. Isto implica que deve haver dois tipos de complexos $C-S_x$ formados na superfície do sólido, sendo um instável e que se decompõe para dessorver CS_2 ^{98, 99} e outro estável, semelhante ao formado sobre grafite.

A conversão máxima do carvão vegetal a CS_2 pode ser calculada da Figura 14 (p.71), sendo de aproximadamente 31%. A reação de vapores de enxofre por períodos de tempo prolongados mostra completa inibição da formação de CS_2 com baixa conversão de carbono. A conversão final diminui na ordem carvão vegetal > coque > grafite, na mesma ordem de reatividade medida pela velocidade inicial.

A incorporação de diversos sais sobre carvão vegetal na concentração de aproximadamente 1,2 mat-g de metal/g de carvão vegetal aumentou a reatividade com enxofre na ordem apresentada abaixo (Tabela XIV, p. 72):



O sal foi adicionado numa concentração suficientemente baixa de modo que a superfície do sólido não fosse significativamente alterada e não houvesse resistência adicional à difusão apreciável.

Comparativamente a adição de KNO_3 , $NaNO_3$ ou $Ca(NO_3)_2$ sobre coque catarinense aumentou a reatividade com enxofre como aparece na Tabela XV (p.74) e Fig. 15 (p.73).⁴⁸ A atividade catalítica aumenta com o tamanho do cátion^{48, 50}, enquanto não se observou nenhuma atividade dos cátions na reação com grafite.

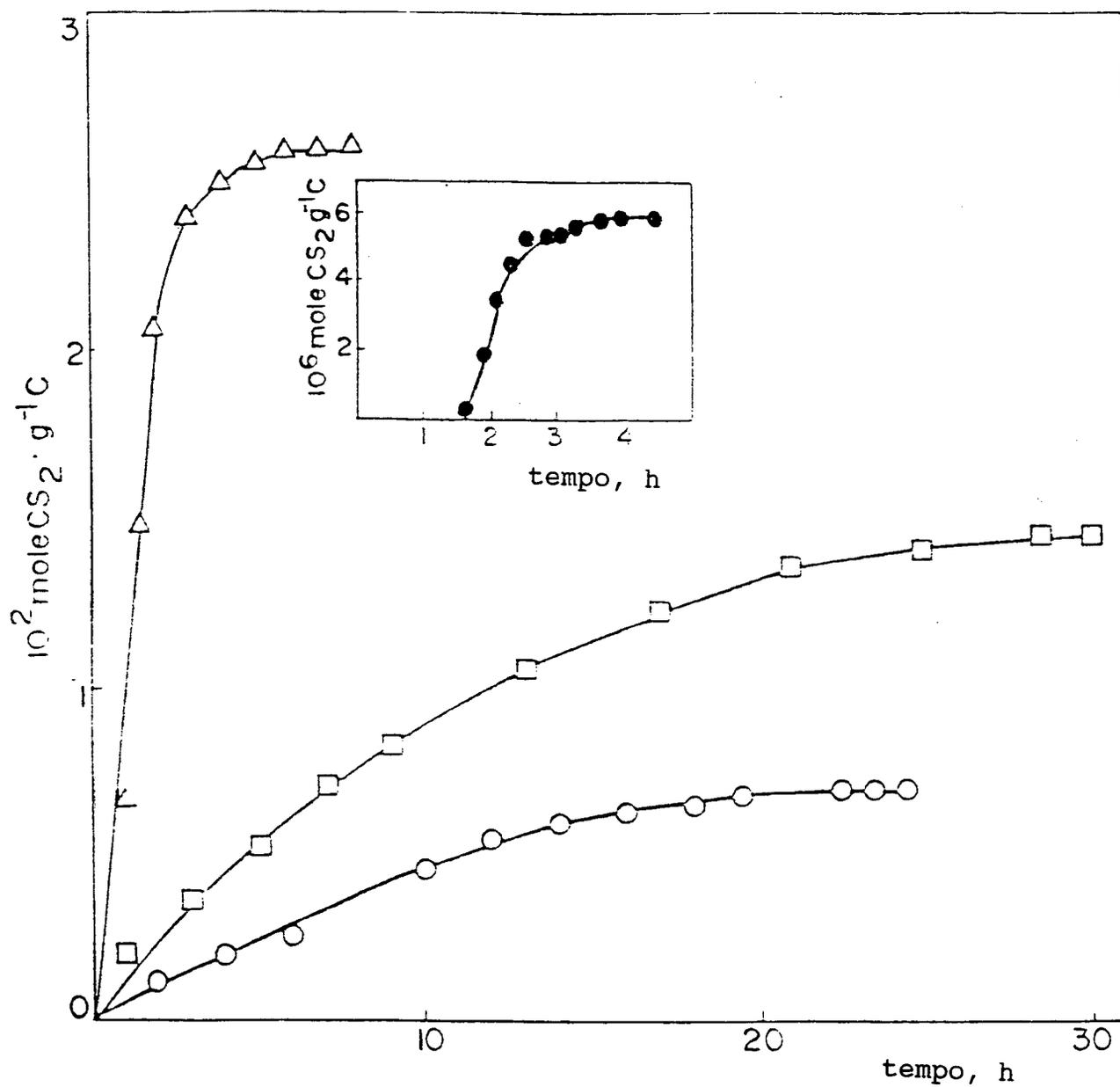


Figura 14- Inibição da reação de formação de sulfeto de carbono a partir de diferentes fontes de carbono a 850°C , vaporizador a 600°C ; Δ , carvão vegetal; \square , coque CF-17; \bullet , grafite; \circ , coque CF-8.

TABELA XIV - Influência de diversos sais na reação entre carvão vegetal e vapores de enxofre.^a

Sal	$10^4 R_o, \text{ moles.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$
sem	2,08
NaNO ₃	2,29
Na ₂ S	2,10
KNO ₃	2,26
K ₂ S	2,09
Ca(NO ₃) ₂	2,54
CaS	2,31

a) Temperatura de reação, 900 °C; temperatura do vaporizador de enxofre, 500 °C; fluxo de N₂, 1,25 Nl.h⁻¹; massa de carvão vegetal, aproximadamente 4,5 g; concentração de catalisador, 1,2.10⁻³ at-g de metal/g de carvão vegetal

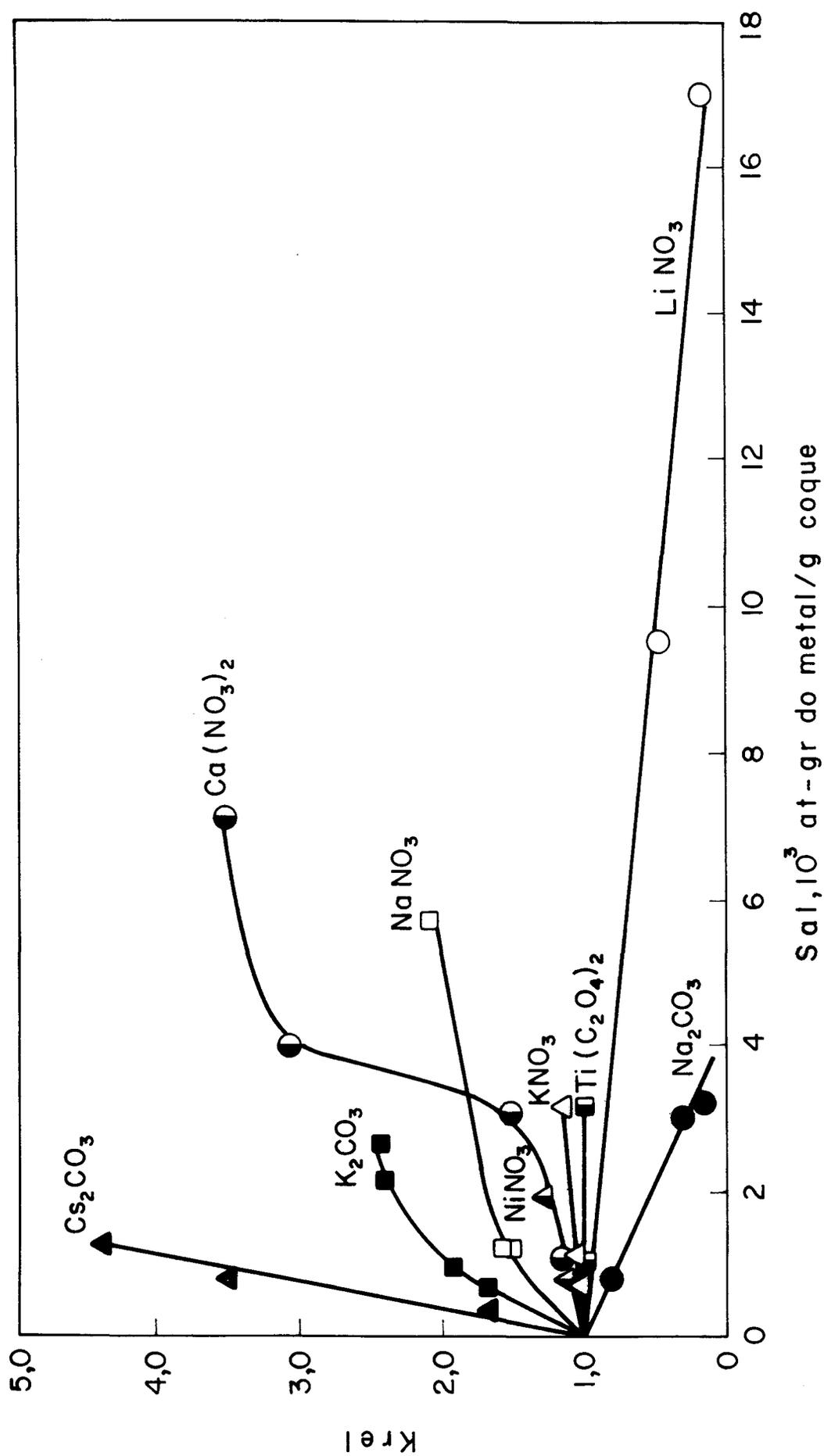


FIGURA 15 - Efeito da adição de diversos sais na velocidade de formação de sulfeto de carbono. k_{rel} , razão entre a constante de velocidade de ordem zero observada na presença de sal e a constante de velocidade de ordem zero na ausência de sal.

TABELA XV - Efeito da adição de diversos sais na velocidade de formação de sulfeto de carbono a partir de coque catarinense e vapores de enxofre.⁴⁸

Sal	k_{rel}^a
LiNO ₃	0,44
NaNO ₃	1,11
Na ₂ CO ₃	0,54
KNO ₃	1,12
K ₂ CO ₃	1,81
Cs ₂ CO ₃	4,35
Ca(NO ₃) ₂	1,20
Ti(C ₂ O ₄) ₂	0,95
Ni(NO ₃) ₂	1,02

a) A 850°C; temperatura do vaporizador de enxofre, 600°C; concentração de metal, ~1,2 mat-g de metal/g de coque; k_{rel} , razão entre a constante de velocidade de ordem zero observada e a constante de velocidade de ordem zero observada na reação na ausência de sal

5.2.3 Caracterização por XPS

A formação de complexos C-S responsáveis pela diminuição da reatividade do carbono pode ser comprovada pela determinação da quantidade e forma química do enxofre no sólido após a reação com enxofre.

Recentes trabalhos¹⁰⁰⁻¹⁰² mostraram que é possível distinguir e quantificar as diferentes formas de enxofre em carvão usando espectroscopia fotoeletrônica por raio-X (XPS). Este método foi empregado no estudo de grafite e carvão vegetal, com o objetivo de determinar a forma química do enxofre incorporado sobre essas superfícies sólidas.

A energia de ligação C_{1s} das amostras é constante a $284,6 \pm 0,3$ ev. A amostra de grafite apresentou a linha satélite, característica do estado cristalino, enquanto a amostra de carvão vegetal, pela ausência da linha satélite deve ter uma quantidade muito pequena de carbono cristalino (Fig. 16)(p.76).

O espectro na região S_{2p} para a amostra de grafite submetido a reação com enxofre mostra um pico a $164,2 \pm 0,3$ ev, característico de enxofre orgânico (Fig. 17, p.77 e Tabela XVI, p.78). Como na amostra original o conteúdo de enxofre era nulo, o aparecimento de enxofre orgânico é consequência de sua incorporação pelo contato com os vapores de enxofre durante a reação. A Tabela XVII (p.79) mostra a energia de ligação na região S_{2p} para diferentes estruturas, que são tomadas como referência para comparação com as amostras dos diferentes carbonos.

Estudos de Siegbahn e colaboradores¹⁰³ mostraram que o deslocamento químico da energia de ligação S_{2p} é uma medida da transferência de carga e que o S_{2p} se desloca cerca de 5 ev por carga. A energia de ligação do enxofre no grafite após a reação com enxofre de $164,2 \pm 0,3$ ev não indica nenhuma separação de cargas nos grupos superficiais C-S. Isto sugere que os átomos de enxofre podem estar num ambiente similar aos listados na Tabela XVII (p. 79).

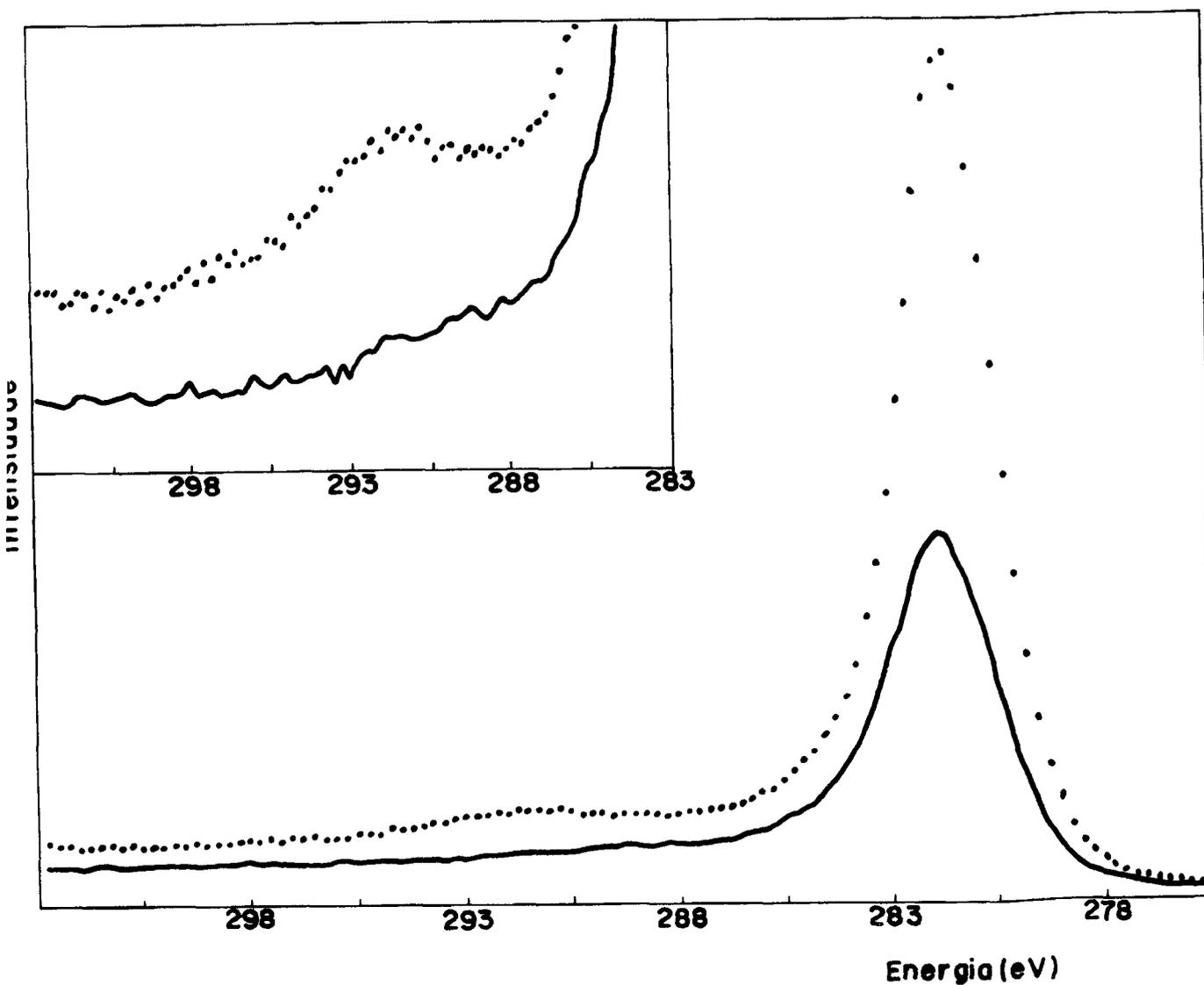


Figura 16 - Espectros XPS na região C_{1s} do grafite (linha pontilhada) e carvão vegetal (linha contínua) após reação com enxofre a 900°C.^a
a) Condições de reação: temperatura do vaporizador, 500°C; fluxo de nitrogênio, 1,25 Nl.h⁻¹; massa de sólido, 5,0 g.

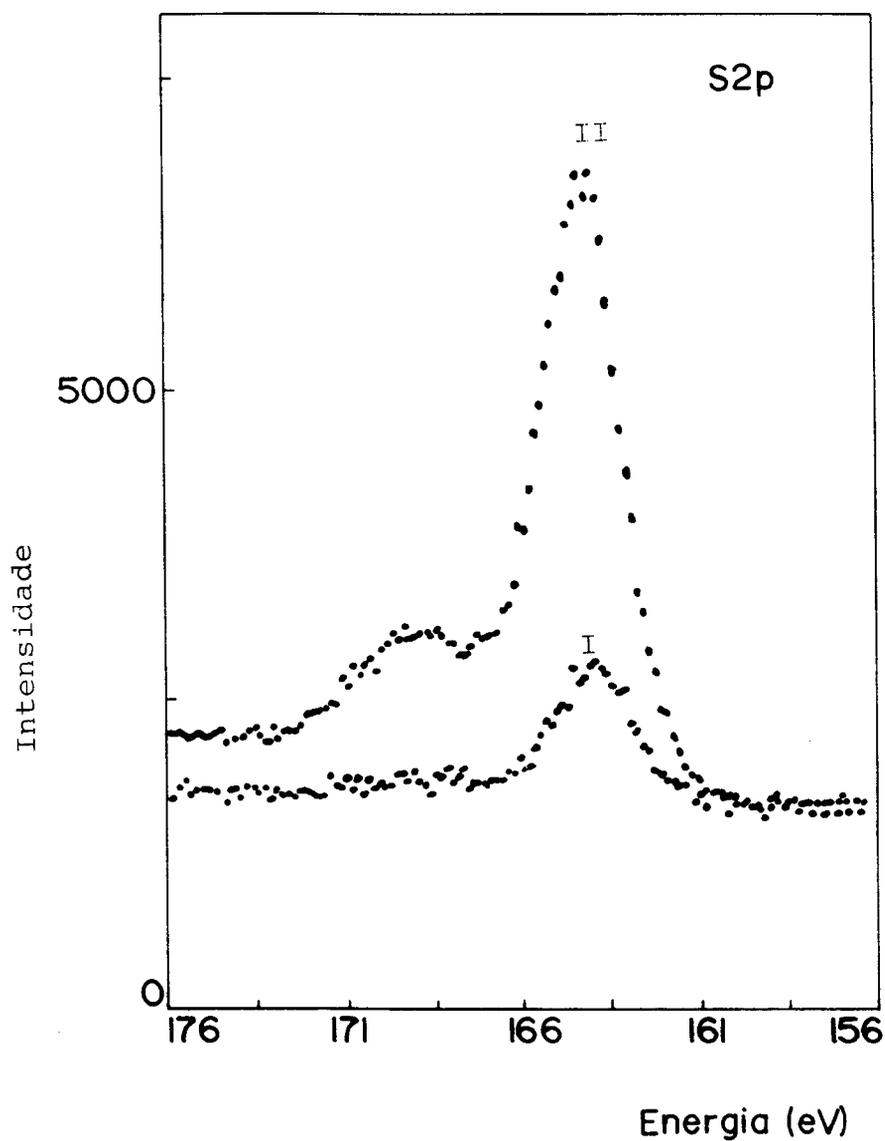


FIGURA 17 - Espectros XPS na região S_{2p} do grafite (I) e do carvão vegetal (II) após reação com enxofre, a 900°C.^a

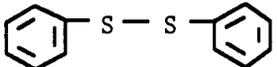
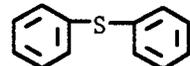
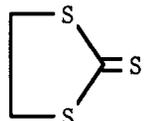
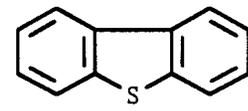
a) Temperatura do vaporizador, 500°C; fluxo de nitrogênio, 1,25 Nl.h⁻¹; massa de sólido, 5g.

TABELA XVI - Energias de Ligação e Razões atômicas

	Energia de ligação ($\pm 0,3$ eV)			Razões atômicas ($\pm 30\%$)			
	C _{1s}	O _{1s}	S _{2p}	O _I /C	O _{II} /C	S _{ox} /C	S/C
Grafite	284,6 [1,6]*	532,7 [2,8]	164,2 [2,4]	-	0,024	-	0,006
Carvão Vegetal	284,6 [1,7]	534,2 [2,7]	168,9 [2,7]	0,022	0,055	0,007	0,040
		532,6 [2,7]	164,4 [2,7]				

*largura à meia altura

TABELA XVII - Energia de ligação para enxofre S_{2p} de compostos de enxofre

Composto	S_{2p} (eV)	Referência
$C_n - S - S - C_n$	164,2	103
	164,2	103
	163,4	103
	163,4	103
	164,5	103,112
	161,4	113

Carvão vegetal submetido a reação com enxofre também foi analisado por XPS. Os resultados aparecem nas Fig. 16 e 17. O espectro apresentou duas linhas S_{2p} , a de maior energia certamente associada a oxigênio (enxofre oxidado). Essa amostra tem linha de oxigênio bem larga, resolvida em duas (O_I e O_{II}). Contudo, tanto a razão atômica ($O_I/S_{ox}=3,1$) como a separação entre as duas linhas de S_{2p} (4,5 eV) são diferentes daquelas de coque, indicando enxofre em forma diferente no carvão vegetal e no coque. A linha de menor energia, a $164,4 \pm 0,3$ eV, pode ser atribuída a enxofre orgânico, em estruturas semelhantes às indicadas na Tabela XVII (p.79).

A literatura apresenta a energia de ligação S_{2p} para enxofre elementar, de 163,1 eV e para CS_2 adsorvido sobre carbono, 154,0 eV. Estes valores são diferentes dos encontrados no grafite ou no carvão vegetal, o que descarta a possibilidade de existir enxofre elementar ou sulfeto de carbono adsorvidos sobre dois sítios de carbono.

Coque catarinense foi submetido a reação com enxofre até que não houvesse mais produção de sulfeto de carbono. A reação parou quando a conversão de carbono era 11,44%. Os espectros XPS do resíduo da reação são apresentados nas Fig. 18 (p.81) e 19 (p.82) e Tabela XVIII (p.83). A análise da linha de carbono indica uma assimetria e um valor de energia de ligação não distintos daqueles associados a grafite. A linha de oxigênio é muito larga sendo composta de duas com separação de 2,1 eV. O enxofre apresenta linhas duplas com diferença de energia de 5,3 eV. Essa elevada separação é característica da existência de sulfato e sulfeto.^{104, 105}

A linha S_{2p} a 169,4 eV corresponde a sulfato, assim como o oxigênio a 534,3 eV. A razão atômica O/S é 4,9 (Tabela XVIII, p.83), próxima ao valor esperado para sulfato, dentro do erro experimental.

Ao invés de comparar os valores absolutos de energia de ligação que envolvem diferenças de calibração, parece ser mais significativo comparar diferenças de energia. A energia média dos sulfatos é de $169,0 \pm 0,3$ eV.¹⁰⁵ Portanto, a separação sulfato-sulfeto é 5,6 eV e sulfato-dissulfeto é

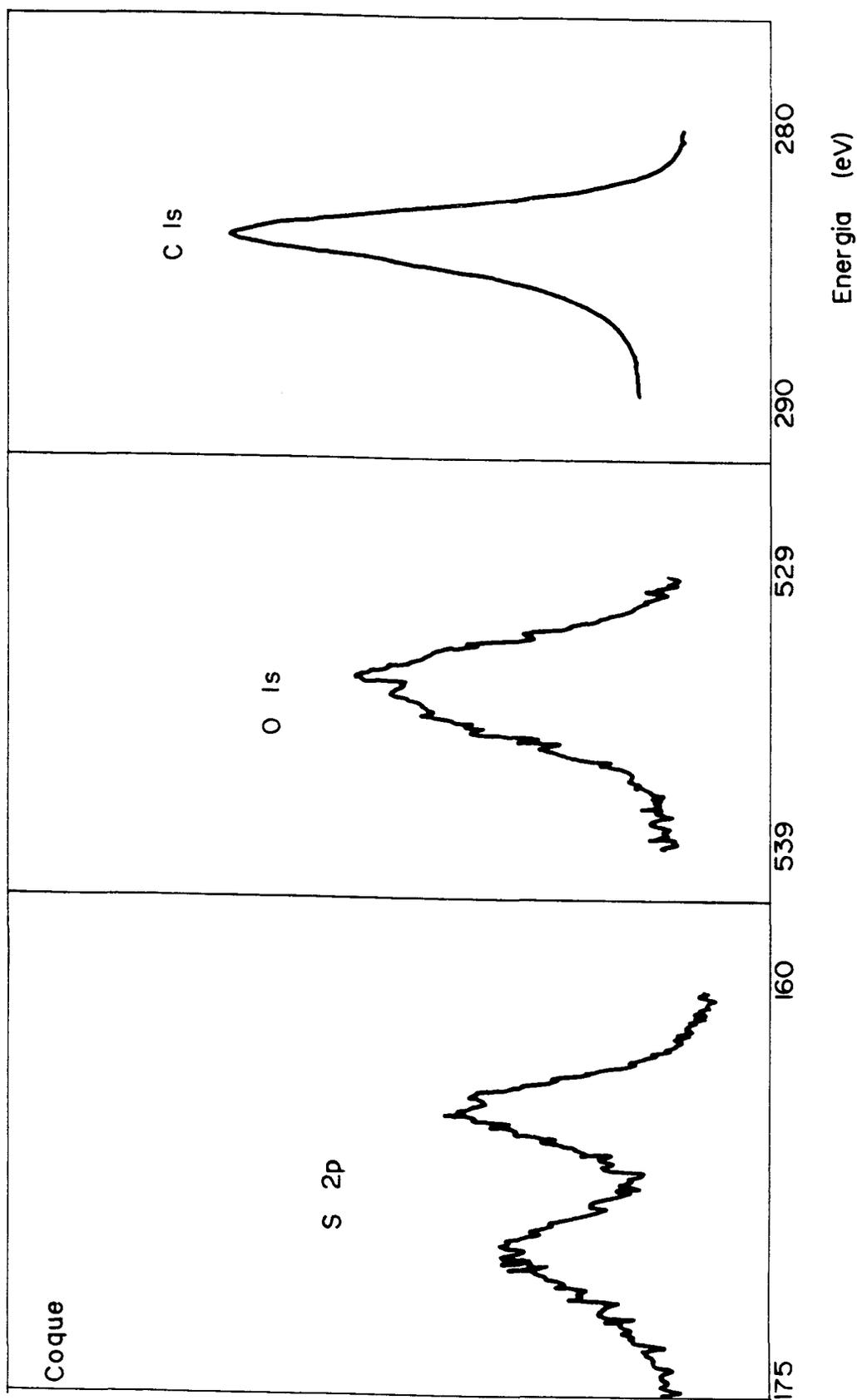


Figura 18- Espectro XPS de coque após reação com enxofre a 850 °C.^a

a) Temperatura do vaporizador, 600 °C; conversão de carbono, 11,44%; fluxo de nitrogênio, 1,25 Nl.h^{-1} ; massa de sólido, 5g.

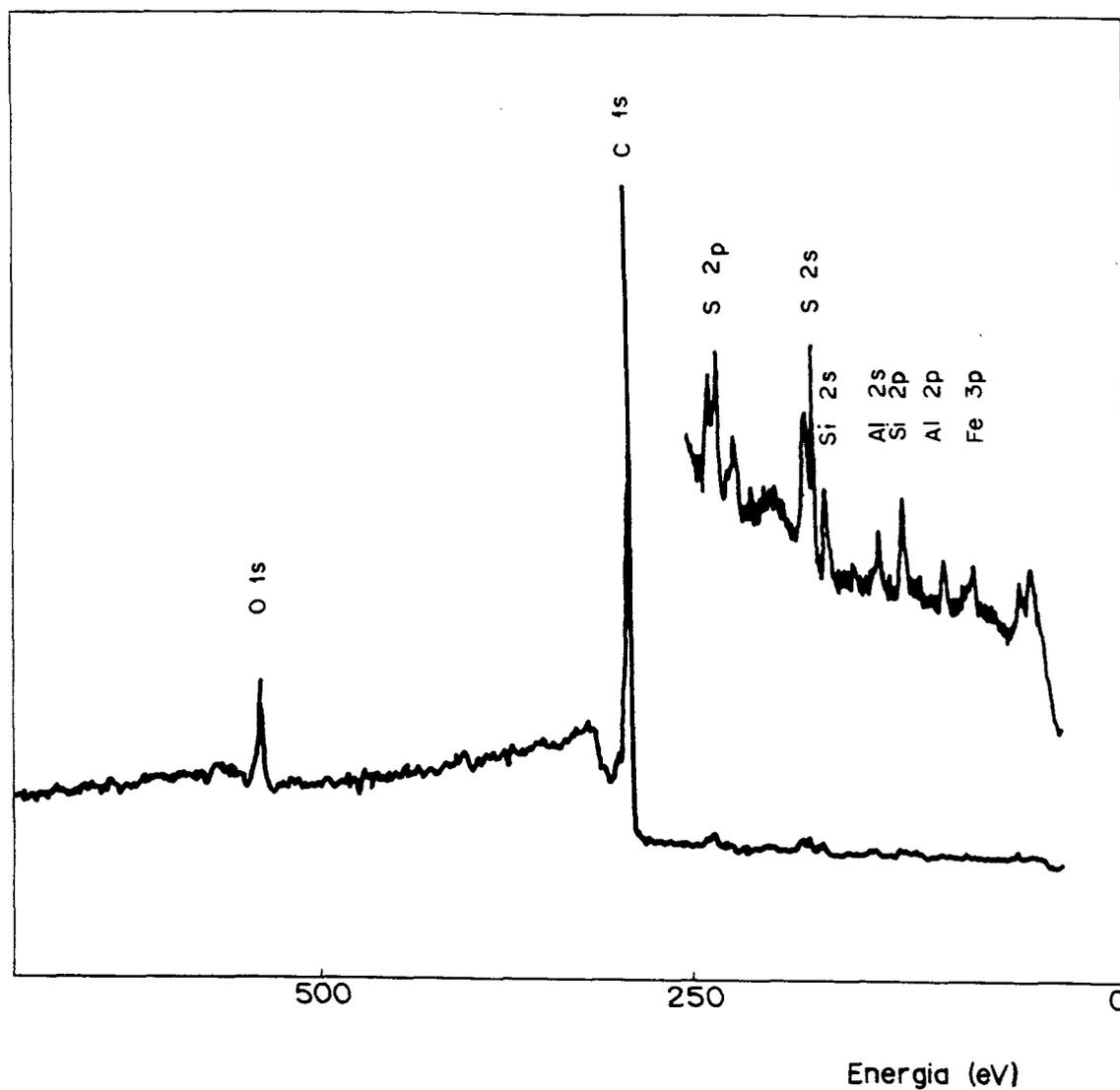


Figura 19- Espectros XPS de coque após reação com enxofre a 850°C, na região S_{2p} , O_{1s} e C_{1s} .^a

a) Temperatura do vaporizador, 600°C; conversão de carbono, 11,44%; fluxo de nitrogênio, 1,25 $Nl.h^{-1}$; massa de sólido, 5g.

TABELA XVIII - Energias de ligação observadas do espectro XPS de coque parcialmente reagido com enxofre

	Energia de Ligação($\pm 0,3$ eV)	Razões atômicas relativas ao carbono ($\pm 30\%$)
C _{1s}	284,4 [2,0]*	1
O _{1s}	534,3 [2,5]	0,074
	532,2 [2,7]	0,11
S _{2p}	169,4 [2,8]	0,015
	164,1 [2,8]	0,014
Al _{2p}	76,1 [2,6]	$0,65 \times 10^{-2}$
Si _{2p}	104,3 [2,8]	0,013
Fe _{2p^{3/2}}	712,6 [3,8]	$0,49 \times 10^{-3}$

* largura à meia altura

4,8 eV. No coque inibido a separação sulfato-sulfeto medida é 5,3 eV, mais próxima daquela apresentada pelo composto do tipo -S-, ou seja, na forma de sulfeto tal como apareceu no grafite.

Os resultados dos espectros XPS das três formas diferentes de carbono mostram que as energias de ligação C_{1s} (Tabela XIX, p.85) são aproximadamente constantes ($284,5 \pm 0,3$ eV). Embora a largura à meia altura de carbono C_{1s} seja levemente maior no coque ([2,0]) do que no carvão vegetal ([1,7] e maior do que no grafite ([1,6])), não fica claro se no coque existam carbonos significativamente diferentes. Riggs e Dwight¹⁰⁸ investigaram superfícies de fluoropolímeros e atribuíram uma alta energia de ligação de 295 eV para C_{1s} à natureza altamente deficiente de elétrons do carbono quando ligado a átomos de fluoreto eletronegativos. Para carbonos que estão associados com hidrocarbonetos, saturados ou insaturados mas não ligados a heteroátomos mais eletronegativos do que carbono, foi medida a energia de ligação C_{1s} de 284 eV. As energias de ligação de 286,5 e 289 eV são atribuídas a carbonos associados com carbonilas e grupos carbonílicos respectivamente.¹⁰⁶ Para óxido grafítico, a energia de ligação C_{1s} medida por Evans e colaboradores¹⁰⁹ é 2 eV maior do que a do grafite.

As energias de ligação de carbono associado com enxofre nas amostras analisadas não podem ser distinguidas daquela do carbono em esqueletos carbono-carbono devido à similaridade de eletronegatividade entre carbono e enxofre.¹¹⁰

5.2.4 Caracterização por Espectroscopia de FTIR

Os espectros de absorção FTIR das diversas amostras foram tomados na região $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Todas as amostras apresentaram uma banda a 3400 cm^{-1} , que pode ser atribuída a grupos OH devido a adsorção física de água.⁶¹ Como mencionado na parte experimental, todos os espectros foram tomados usando ar como referência.

TABELA XIX - Energias de ligação C_{1s} e S_{2p} para para diferentes fontes de carbono após reação com enxofre.^a

	Energia de Ligação ($\pm 0,3$ eV)		Atribuição
	S_{2p}	C_{1s}	
Grafite ^b	164,2	284,6	C - S - C carbono cristalino ^b
Coque ^c	169,4 164,1	284,6	sulfato C - S - C
Carvão Vegetal ^b	168,9 164,4	284,4	enxofre oxidado C - S - C carbono não cristalino ^b

a) Condições de reação: fluxo de nitrogênio, $1,25 \text{ Nl.h}^{-1}$; massa de sólido, 5g; b) temperatura de reação, 900°C ; temperatura do vaporizador, 500°C ; c) temperatura de reação, 850°C ; temperatura do vaporizador, 600°C ; b) a cristalinidade do carbono foi atribuída em virtude da presença ou ausência da linha satélite característica do estado cristalino nos espectros XPS.

Os espectros de absorção FTIR de grafite após diferentes tempos de reação com enxofre são mostrados na Fig.20 (p.87). O grafite sem reação apresentou uma banda a 1641 cm^{-1} , que é característica do estiramento C=C.³⁵ Após 4 horas de reação, o grafite apresentou também uma banda a 633 cm^{-1} , larga e de pequena intensidade. Essa banda a 633 cm^{-1} não corresponde a enxofre elementar (S_8), que absorve a 465 cm^{-1} .¹¹¹ A ausência de banda a 465 cm^{-1} em todos os espectros confirma que não existe enxofre elementar nos compostos de grafite com enxofre.

A banda a 633 cm^{-1} , normalmente é atribuída ao estiramento C-S, que ocorre no intervalo de $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. A banda é larga e de pequena intensidade, enquanto que a banda de absorção S-S é fraca e ocorre próximo a 450 cm^{-1} . Pode-se observar nos espectros mostrados na Fig. 20 (p.87) que o enxofre não é adicionado sobre grafite na forma de dissulfeto (C-S-S-C), uma vez que não há bandas na região característica do estiramento S-S.

Os resultados cinéticos mostraram que após 4 horas a reação de formação de sulfeto de carbono é desprezível e a superfície do grafite está saturada com enxofre, sendo que o sulfeto de carbono é muito provavelmente formado sobre centros imperfeitos da estrutura do grafite. Após 12 h de tratamento com enxofre foi tomado o espectro do grafite que apresentou as mesmas bandas de absorção que a amostra tratada por 4 horas (Fig. 20, p.87). A mudança de máximo de absorção de 633 cm^{-1} para 648 cm^{-1} pode indicar uma isomerização do sulfeto a uma estrutura mais estável.

Os espectros de absorção FTIR de carvão vegetal após tratamento com enxofre são mostrados nas Fig. 21 (p.88). Todas as amostras apresentaram uma banda próximo de 3400 cm^{-1} , atribuída a grupos OH devido a adsorção física da água.

O espectro do carvão vegetal sem reação apresentou também a banda a 1628 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=C, uma banda de intensidade muito baixa a 1389 cm^{-1} e outra de pequena intensidade a 695 cm^{-1} .

A Tabela XX (p.89) resume as principais bandas dos espectros de absorção FTIR.

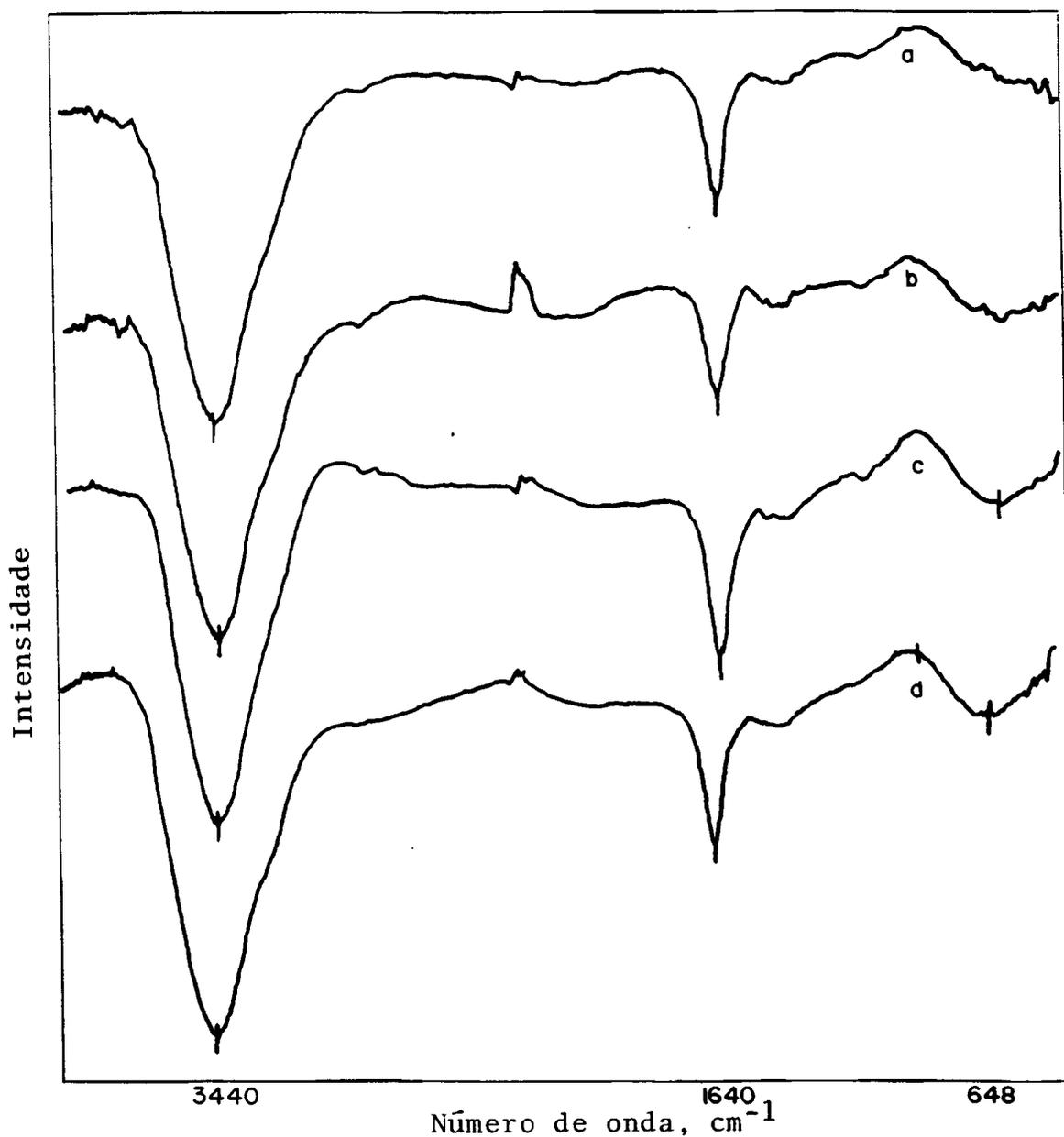


FIGURA 20 - Espectros de absorção FTIR de grafite antes e após reação com enxofre; a, grafite sem tratamento; b, grafite após 2 horas de reação; c, grafite após 4 horas de reação; d, grafite após 12 horas de reação.¹

1) Temperatura de reação, 900°C; vaporizador, 500°C; fluxo de nitrogênio, 1,25 Nl.h⁻¹; massa de sólido, 5g.

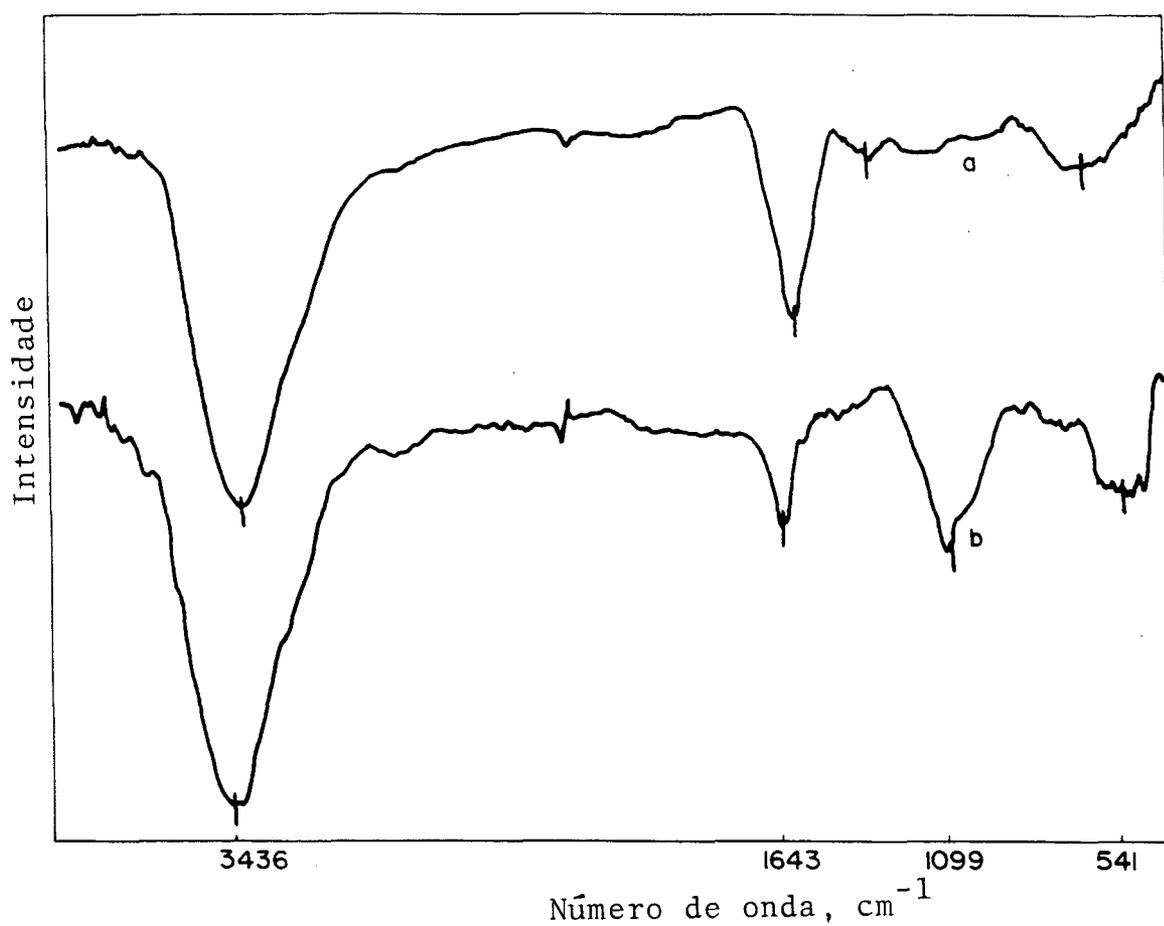


FIGURA 21 - Espectros de absorção FTIR de carvão vegetal antes e após reação com enxofre; a, carvão vegetal sem reação; b, carvão vegetal após 2,2 horas de reação.¹

1) Temperatura de reação, 900°C; vaporizador, 500°C; fluxo de nitrogênio, 1,25 Nl.h⁻¹; massa de sólido, 5g.

TABELA XX -Bandas de absorção dos espectros FTIR de carvão vegetal e grafite com diferentes tratamentos com enxofre.^a

		Número de onda, cm^{-1}			
		(~1600)	(1000-1200)	(600-700)	(400-500)
Carvão Vegetal					
Original	1628	-		695	-
Após 2h reação	1643		1099	-	541
Grafite					
Original	1641	-		-	-
2h reação	1641	-		-	-
4h reação	1639	-		633	-
12h reação	1640	-		648	-

a) temperatura de reação, 900°C ; fluxo de nitrogênio, $1,25 \text{ Nl.h}^{-1}$; temperatura do vaporizador, 500°C ; massa de sólido, aproximadamente 5 g.

Na tentativa de interpretar os espectros de absorção das amostras de grafite e carvão vegetal após a reação com enxofre, os espectros foram comparados com os espectros de vários materiais carbonáceos, apresentados na Tabela XXI (p.91).

O exame da Tabela XXI (p.91) mostra que a estrutura do carbono contribui para o aparecimento de bandas na região de $1587-1600\text{ cm}^{-1}$ e $1351-1475\text{ cm}^{-1}$. As bandas a $1735-1800$ e $1150-1250\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a grupos C=O. Finalmente a banda de absorção a $1563-1580\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a grupos lactonas que são grupos ácidos e que liberam CO_2 sob aquecimento.¹¹²

As ligações C-S e S-S não são facilmente identificadas porque a absorção é extremamente fraca e/ou a posição da ligação é muito variável. Os espectros de absorção juntamente com os espectros XPS do grafite após diferentes tratamentos sugerem que o enxofre incorporado é quimicamente ligado a centros superficiais do sólido na forma de estruturas como =C-S-C=.

TABELA XXI - Atribuições das bandas de absorção IV de materiais carbonáceos.

Carbono	Banda IV, cm^{-1}	Atribuição	Técnica
Grafite ¹¹³	1587	Aromático C=C	Transmissão
	1362	Aromático C=C	
	830	Aromático C=C	
Grafite ¹¹⁴	1800	C=O	Reflexão Interna
	1475	Aromático C=C	
Carvão Vegetal de coco ¹¹⁴	1735	C=O	Reflexão Interna
	1580	Lactona	
Filme de Carbono ¹¹⁵	1754	C=O	Transmissão
	1563	Lactona	
	1351	C=O ou C-OH	

5.3 Reação C + SO₂

A cinética da redução de SO₂ sobre carbono (coque, grafite ou carvão vegetal) foi acompanhada calculando-se o consumo de carbono a diferentes tempos de reação, a partir do balanço de massa com base na composição do gás eluído do reator. Em geral era necessário cerca de 2 horas para o sistema entrar em estado estacionário, após o início do fluxo de SO₂. Os produtos da reação são CO, CO₂, CS₂, COS, H₂S e enxofre elementar, em proporções que dependem das condições de reação e da fonte de carbono. Em todas as experiências o reator trabalhou como reator diferencial, com conversão de SO₂ menor do que 20%.

5.3.1 - Adsorção/Dessorção de SO₂

A adsorção de SO₂ sobre materiais carbonáceos pode revelar a natureza dos centros superficiais. A presença de certos grupos oxigenados na superfície, especialmente os grupos de natureza básica podem influenciar a adsorção de SO₂; com uma estrutura provavelmente piranósica a adsorção de SO₂ aumenta quanto menor for o número de grupos oxigenados de natureza ácida.⁸⁵

A adsorção de SO₂ foi estudada à temperatura ambiente seguida pela dessorção em dois estágios, até 180°C e até 400°C, como descrita na seção 4.8 sobre os materiais carbonáceos. Os resultados apresentados na Tabela XXII (p.93) mostram que a quantidade de SO₂ dessorvida depende da natureza do carbono além da extensão superficial do sólido.

O SO₂ dessorvido até 180°C consiste de SO₂ ligado fracamente à matriz carbonácea, provavelmente fisicamente. O SO₂ dessorvido a 400°C consiste de SO₂ fortemente ligado provavelmente na forma (SO₂-sítio ativo) ou complexos óxidos superficiais.⁸⁵

A quantidade de SO₂ dessorvida até 180°C está na proporção grafite:carvão vegetal: coque = 1: 1,6: 2,1.

A quantidade de SO₂ fortemente ligado, isto é, dessorvida até 400°C, deve ter uma dependência maior da

TABELA XXII - Dessorção de SO₂ a 180°C e 400°C sobre as diferentes fontes de carbono.

	A _{esp} ^a m ² .g ⁻¹ ±10%	Quantidade desorvida 10 ⁷ moles SO ₂ /m ² sólido		R _{esp} ^b 10 ⁶ moles.m ⁻² .min ⁻¹
		180°C	400°C	
Coque	9,4	2,97	1,88	4,26
Carvão Vegetal	204	2,19	0,78	2,61
Grafite	21,9	1,41	0,47	0,76

a) Área superficial medida com CO₂; R_{esp}, reatividade inicial por unidade de superfície, medida a 900°C; fluxo de SO₂ de 60 ml.min⁻¹; massa de sólido, 6,0g e p^o_{SO₂}, 1 atm.

extensão superficial e da natureza da superfície. A capacidade de quimissorção do coque é 4 vezes maior do que do grafite, e do carvão vegetal 1,7 vezes maior do que do grafite. Se compararmos a reatividade inicial expressa por unidade de área superficial das três fontes de carbono observamos que as reatividades estão na mesma ordem, na proporção coque: carvão vegetal: grafite = 5,6: 3,4:1, semelhante às proporções de capacidade de quimissorção. Embora a capacidade de quimissorção das três fontes de carbono estudadas tenha sido medida a 400°C, enquanto os estudos de reatividade tenham sido realizados a temperaturas mais altas (900°C), estes resultados sugerem que a maior reatividade do coque seja consequência da maior capacidade de quimissorção. A quimissorção de SO₂ nos sítios ativos de carbono é apenas uma das etapas do mecanismo da reação, e alguns autores^{17, 68} acreditam seja promovida por impurezas inorgânicas.

5.3.2 Reação (C_{grafite} + SO₂)

O estudo da reatividade de carbono grafitico com SO₂ foi realizado sob diversas condições de fluxo, pressão parcial de SO₂ e temperatura. O objetivo desses ensaios era avaliar o efeito do fluxo total, pressão parcial de SO₂, temperatura de reação e reação prévia com enxofre, na velocidade da reação e na distribuição de produtos, em condições nas quais a velocidade global da reação não é controlada pela difusão.

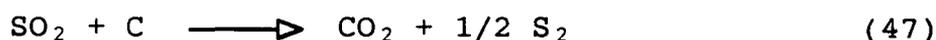
5.3.2.1 - Efeito do fluxo total

O papel da difusão pode ser analisado de forma simples, pois o controle difusivo é favorecido por altos valores de pressão, temperatura e tamanho de partícula. A difusão na camada de contorno pode ser controlada, mas não eliminada pelo ajuste de altos fluxos.

O efeito do fluxo total na reatividade de carbono grafitico com SO₂ foi avaliado variando-se o fluxo total, mantendo constantes a pressão parcial inicial de SO₂, massa de sólido e demais condições de reação. Após um período de tempo de aproximadamente 60 minutos, o sistema atingia o estado

estacionário, e a composição dos gases eluídos do reator era aproximadamente constante.

Os resultados (Fig.22, p.97 e Tabela XXIII, p.96) mostram que o aumento da vazão de gás não provoca aumento da velocidade global, mostrando que nessas condições a difusão gasosa é rápida e não controla a velocidade do processo. Sulfeto de carbono não foi detectado entre os produtos em nenhum dos casos (Tabela XXIV a XXVI e Fig. 23 a 25). A proporção molar das quantidades $(CO + CO_2):S_2$ é igual a 2, dentro do erro experimental. Os produtos principais da reação de SO_2 com grafite são CO_2 e enxofre elementar que seriam formados segundo a reação estequiométrica (eq.47).



Nas condições em que os ensaios foram realizados, CO aparece como um produto secundário, podendo ser formado através da reação de Boudouard.



Esta possibilidade foi testada observando a reatividade do grafite com CO_2 a $900^\circ C$ nas mesmas condições de reação que a reação com SO_2 e os resultados mostram que grafite reage 3,5 vezes mais rápido com SO_2 que com CO_2 mostrando que a reação de Boudouard não é uma etapa importante no mecanismo da reação nas condições dos ensaios [$R_o(SO_2) = 1,67 \cdot 10^{-5}$ moles. $g^{-1} \cdot min^{-1}$; $R_o(CO_2) = 0,47 \cdot 10^{-5}$ moles. $g^{-1} \cdot min^{-1}$] (Fig.26), e a relação CO_2/CO nos produtos é aproximadamente 98 (Fig. 27, p.105).

5.3.2.2 Efeito da pressão parcial inicial de SO_2

A influência da pressão parcial inicial de SO_2 foi avaliada na faixa de 0,6 a 1,0 atm, mantendo-se constantes o fluxo total e demais condições de reação.

A dependência da pressão parcial de SO_2 na reatividade inicial do carbono pode ser expressa conforme a eq. 76, que foi simplificada para a eq. 77, uma vez que os ensaios foram realizados num sistema em fluxo, com excesso de

TABELA XXIII -Influência do fluxo total na reatividade de grafite com SO_2 , a 900°C .^a

Fluxo de SO_2 , $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	$10^5 R_o$, $\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{-1}$
20	1,74
60	1,67
100	1,60
150	1,54

a) Condições de reação: massa de sólido, 6,00g; $p^\circ_{\text{SO}_2}$, 1 atm.

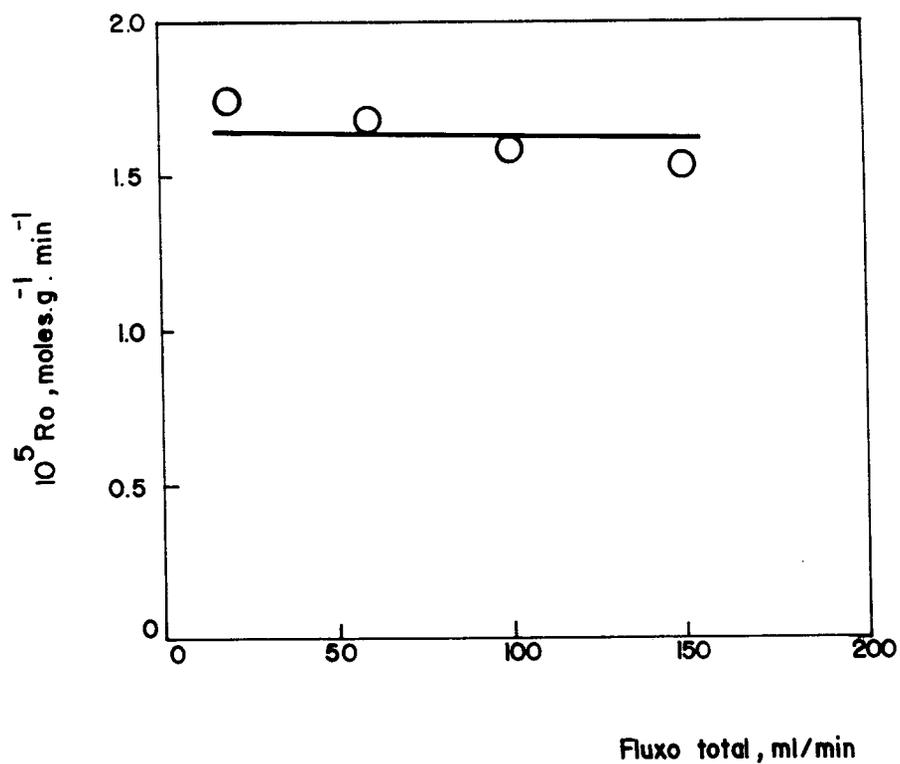


Figura 22 - Influência do fluxo total na reatividade de grafite com SO_2 , a 900°C ; massa de sólido, 6,00 g; $p^\circ_{\text{SO}_2}$, 1 atm.

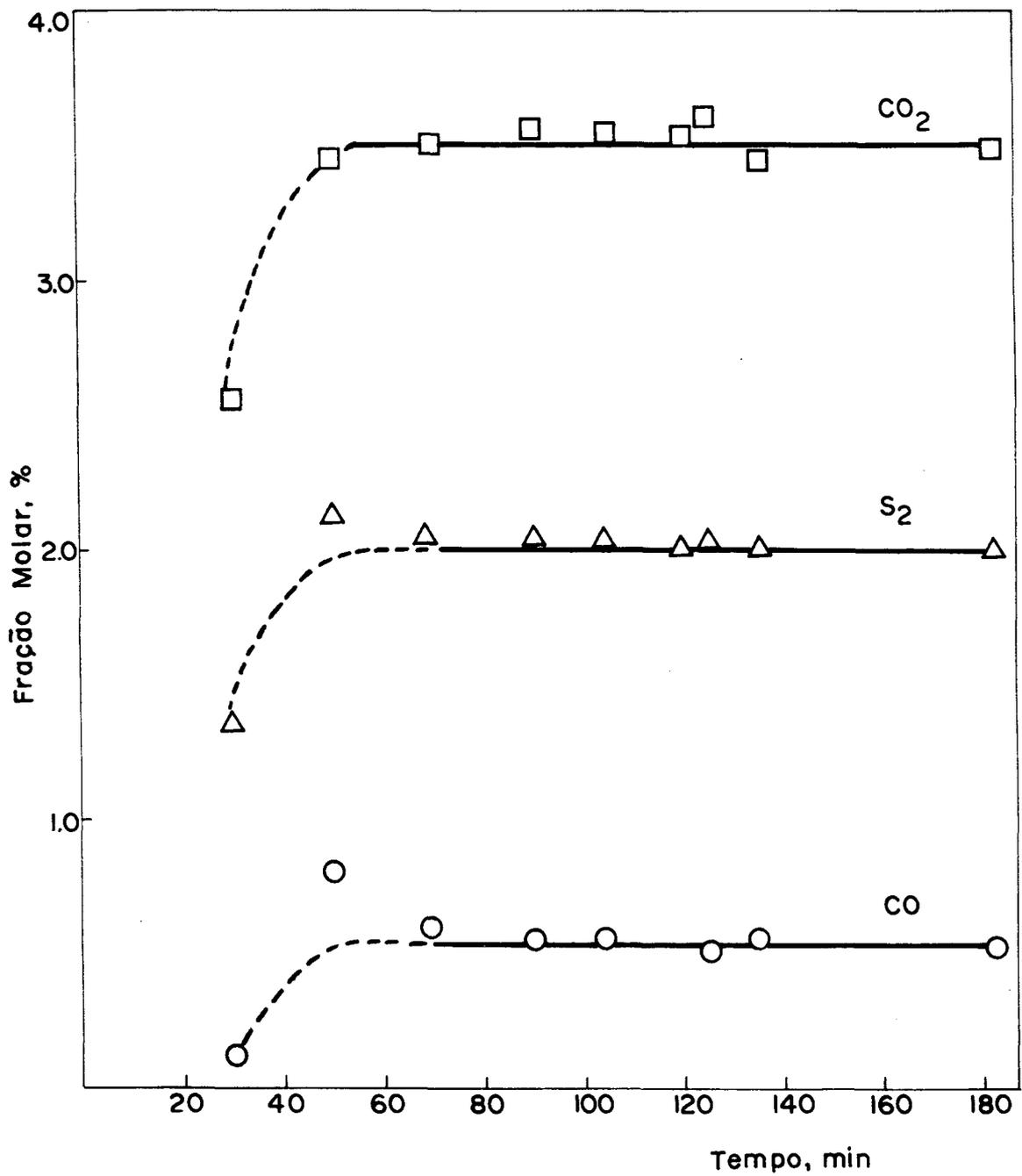


Figura 23 - Distribuição de produtos para a reação entre grafite e SO₂, a 900°C, p°_{SO2}, atm, fluxo 60 ml.min⁻¹; COS e CS₂ não detectados; fração molar considerando SO₂.

TABELA XXIV - Distribuição de produtos para a reação de carbono grafítico com SO_2 (fluxo de SO_2 - 60 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$).^a

tempo, min	Fração molar, %			
	CO	CO ₂	SO ₂	S ₂
5	nd ^b	4,37	60,2	13,3
30	0,12	2,54	96,0	1,35
50	0,81	3,44	93,6	2,12
70	0,59	3,49	93,9	2,04
90	0,55	3,54	93,8	2,05
105	0,55	3,54	93,8	2,05
120	0,56	3,52	93,9	2,04
135	0,56	3,43	94,0	1,99
195	0,53	3,43	94,0	1,98
Média ^c	0,55±0,03	3,51±0,06	93,9±0,09	2,03±0,02
	$\frac{(\text{CO} + \text{CO}_2)}{(\text{S}_2)} = 2,00 \pm 0,06$	e	$\frac{\text{CO}_2}{\text{S}_2} = 1,75 \pm 0,04$	

a) Pressão parcial de SO_2 , 1 atm; temperatura, 900°C; produtos em porcentagem molar, considerando o nitrogênio, cuja fração molar não é mostrada; COS menor que 0,05% e CS_2 não detectado.

b) não detectado; c) média da fração molar avaliada durante o período estacionário.

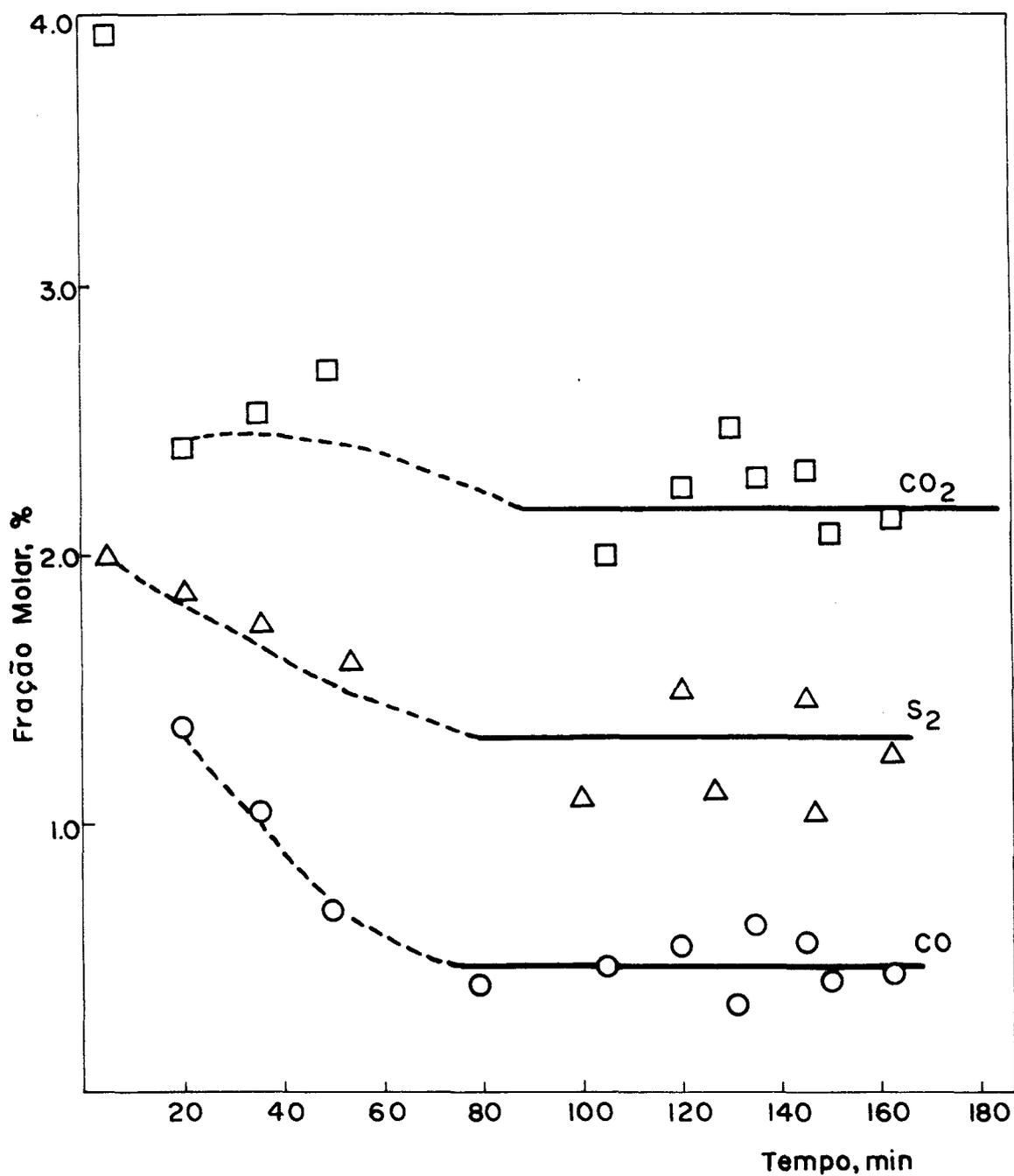


Figura 24 - Distribuição de produtos para a reação entre grafite e SO₂, a 900°C, p°_{SO2}, 1 atm, fluxo 100 ml.min⁻¹; COS e CS₂ não detectados; fração molar considerando SO₂.

TABELA XXV -Distribuição de produtos para a reação de carbono grafítico com SO_2 (fluxo de SO_2 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$).^a

tempo, min	Fração molar, %			
	CO	CO ₂	SO ₂	S ₂
5	nd ^b	3,93	94,1	2,01
20	1,34	2,38	94,4	1,86
35	1,05	2,52	94,6	1,78
50	0,68	2,70	94,9	1,69
105	0,40	2,00	96,4	1,20
120	0,54	2,80	94,9	1,67
130	0,32	1,47	97,3	0,90
135	0,63	2,62	95,1	1,62
145	0,56	2,33	95,7	1,44
150	0,42	1,77	96,7	1,10
Média ^c	0,48±0,12	2,17±0,47	96,0±0,82	1,32±0,28
(CO + CO ₂) = (S ₂)	2,00±0,91	e	CO ₂ = 1,64±0,98 S ₂	

a) Pressão parcial de SO_2 , 1 atm; temperatura, 900°C; produtos em porcentagem molar, considerando o nitrogênio, cuja fração molar não é mostrada; COS menor que 0,05% e CS_2 não detectado.

b) não detectado; c) média da fração molar avaliada durante o período estacionário.

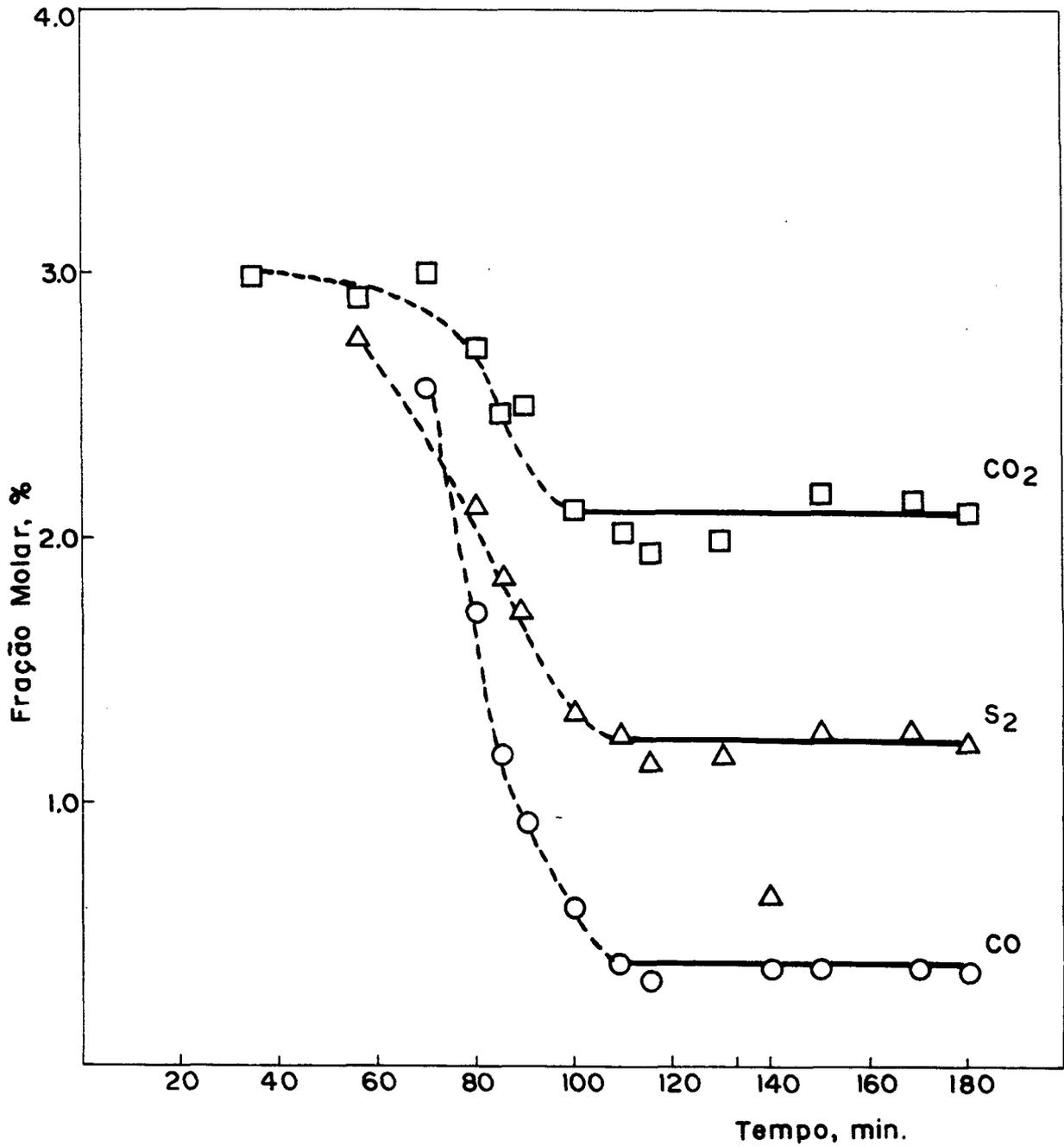


Figura 25 - Distribuição de produtos para a reação entre grafite e SO₂ a 900°C; $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 1 atm; fluxo 150 ml.min⁻¹; COS e CS₂ não detectados; fração molar considerando SO₂.

TABELA XXVI -Distribuição de produtos para a reação de carbono grafítico com SO_2 (fluxo de SO_2 150 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$).^a

tempo, min	Fração molar, %			
	CO	CO ₂	SO ₂	S ₂
35	6,40	2,97	85,5	4,82
55	4,90	2,90	88,3	3,90
70	2,54	3,00	91,7	2,77
80	1,72	2,71	93,3	2,24
90	0,92	2,50	94,9	1,71
100	0,61	2,11	95,9	1,36
110	0,50	2,03	96,2	1,27
115	0,40	1,93	95,5	1,16
130	0,33	2,03	96,4	1,18
150	0,38	2,18	96,1	1,29
170	0,39	2,16	96,2	1,27
180	0,37	2,10	96,3	1,23
Média ^c	0,42±0,09	2,08±0,09	96,1±0,30	1,25±0,06
	$\frac{(\text{CO} + \text{CO}_2)}{(\text{S}_2)} = 2,01 \pm 0,24$	e	$\frac{\text{CO}_2}{\text{S}_2} = 1,67 \pm 0,15$	

a) Pressão parcial de SO_2 , 1 atm; temperatura, 900°C; produtos em porcentagem molar, considerando o nitrogênio, cuja fração molar não é mostrada; COS menor que 0,05% e CS_2 não detectado.
 b) não detectado; c) média da fração molar avaliada durante o período estacionário.

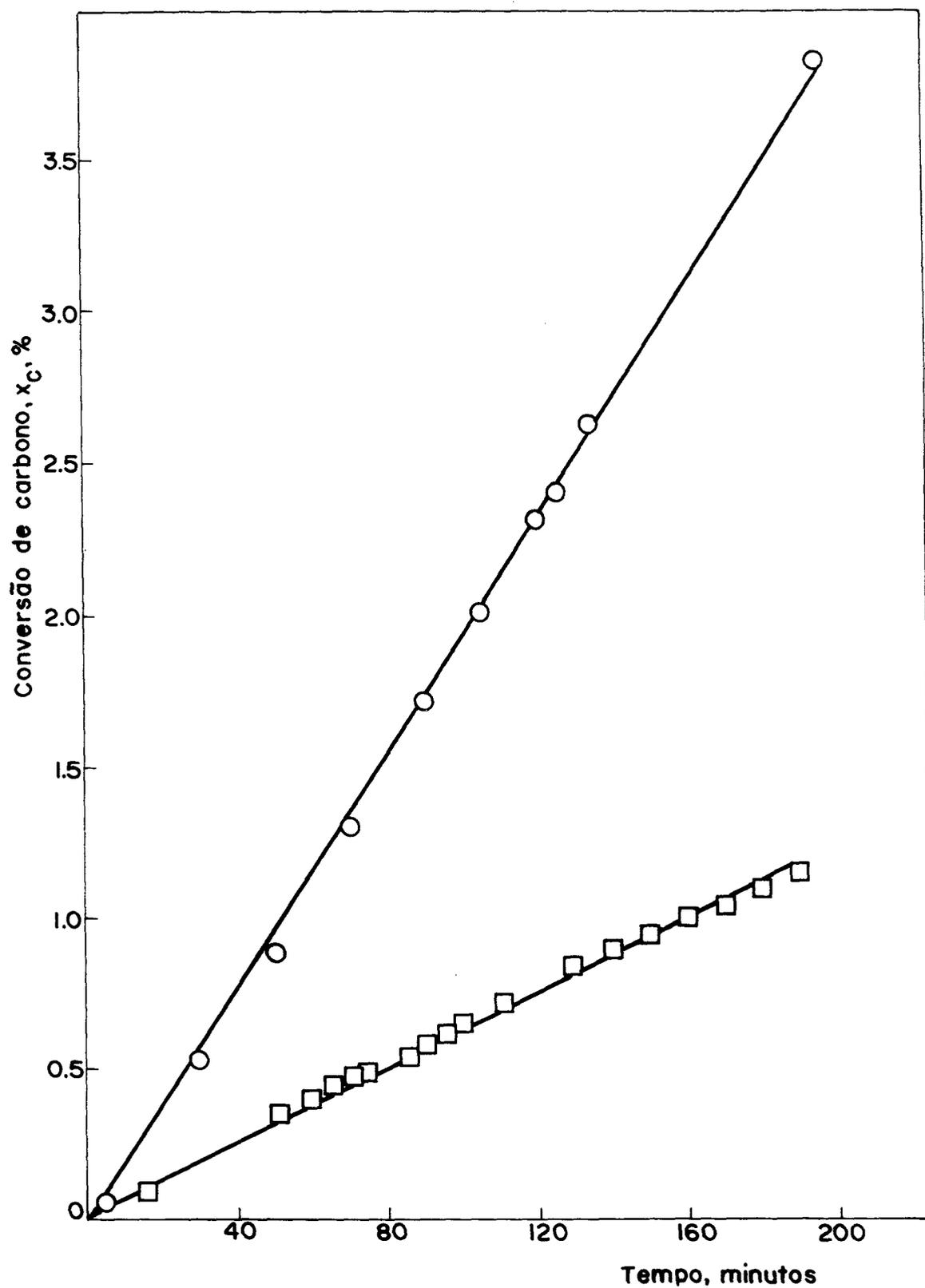


Figura 26 - Conversão de carbono grafítico em função do tempo de reação : (°), com SO₂; (□), com CO₂.^a
a) Condições de reação: massa, 6,00 g; temperatura, 900°C; p^o reagente, 1 atm; fluxo, 60 ml.min⁻¹.

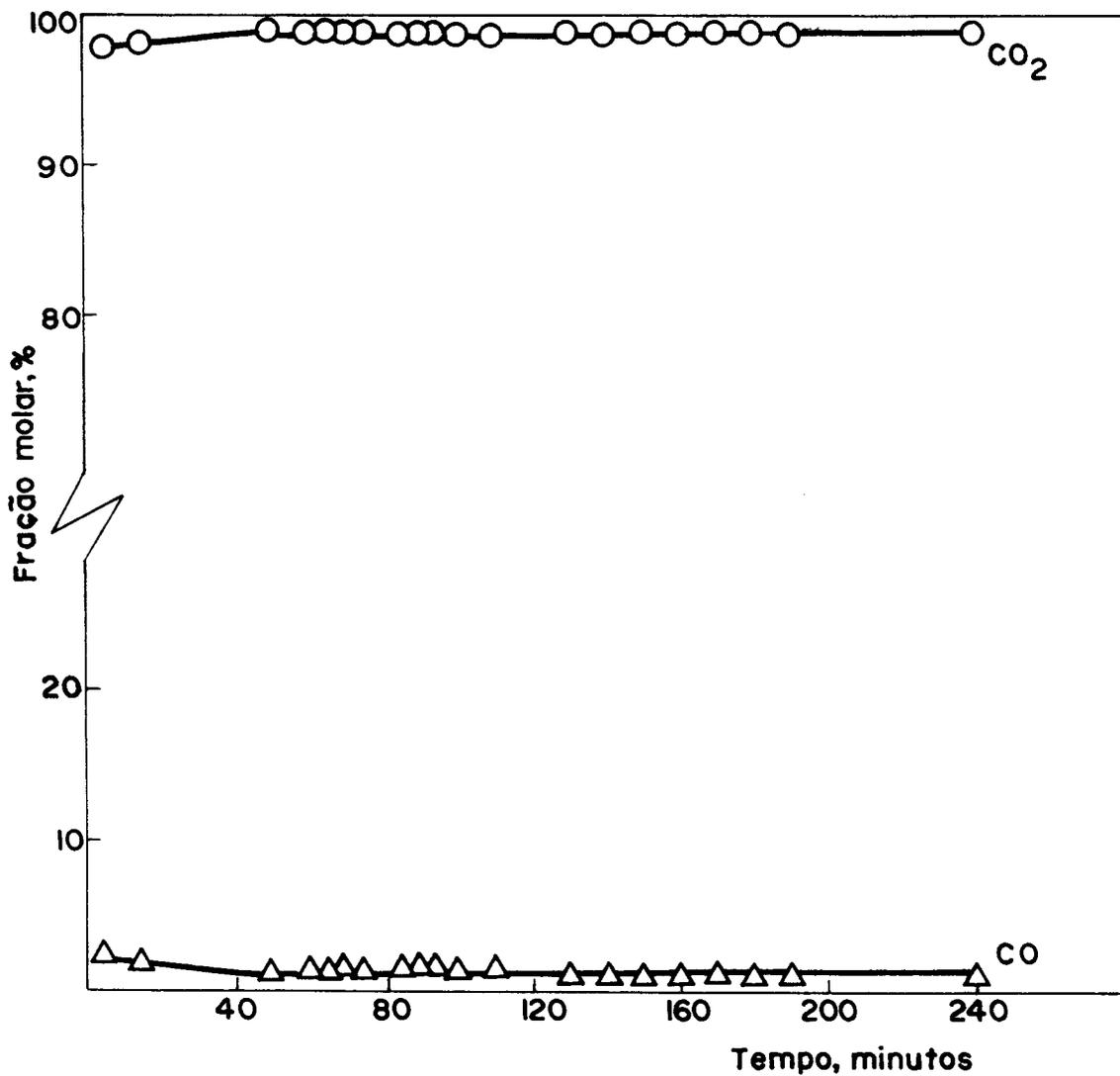


Figura 27 - Composição molar do gás resultante da reação de CO₂ com grafite, a 900°C.^a
a) Massa de sólido, 6,0 g; p°_{so2}, 1 atm; fluxo, 60 ml.min⁻¹.

SO₂ presente. Então, a constante de velocidade k engloba a dependência da pressão parcial na reatividade do carbono (eq 83).

$$k = k_2 [p_{SO_2}]^n \quad (83)$$

A Fig. 28 e Tabela XXVII mostram um aumento da reatividade inicial como aumento da pressão parcial através de uma relação linear, que indica uma dependência de primeira ordem na concentração de SO₂ da reatividade inicial. A inclinação de R₀ versus p_{SO₂} é 1,88.10⁻⁵ moles.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹, que é a constante de velocidade de segunda ordem para a reação do grafite com respeito ao SO₂, a 900°C (eq.84).

$$R = - \frac{1}{m_c} \frac{d m_c}{dt} = k_2 C_c P_{SO_2} \quad (84)$$

Sulfeto de carbono não foi detectado em nenhum dos experimentos e sulfeto de carbonila e sulfeto de hidrogênio, apenas como traços. A distribuição de produtos a diferentes pressões parciais aparece na Fig. 29 e Tabelas XXVIII a XXX, onde se observa que o aumento da pressão parcial inicial de SO₂ provoca aumento na reatividade de carbono grafítico, bem como a quantidade de CO nos produtos. As quantidades de CO₂ e S₂ nos produtos diminuem ligeiramente com o aumento da pressão parcial inicial de SO₂, provavelmente porque ambos sejam formados pelo mesmo caminho de reação, ao mesmo tempo que começa a aparecer CO nos produtos. A proporção molar (CO+CO₂):(S₂) nos produtos é igual a 2, dentro do erro experimental, apesar de CO aparecer nos produtos somente no ensaio com pressão parcial inicial de SO₂ de 1 atm, onde a concentração média de CO₂ nos produtos era maior do que cerca de 2%. Como a reatividade do grafite com SO₂ é 3,5 vezes maior do que com CO₂, a reação de Boudouard (eq. 48) poderia ser uma reação consecutiva, que ocorreria em extensão muito baixa uma vez que a concentração de CO₂ formado pela reação (47) é muito menor do que a concentração de SO₂.

5.3.2.3 Efeito da reação prévia com enxofre

Após a reação com vapores de enxofre a 900°C

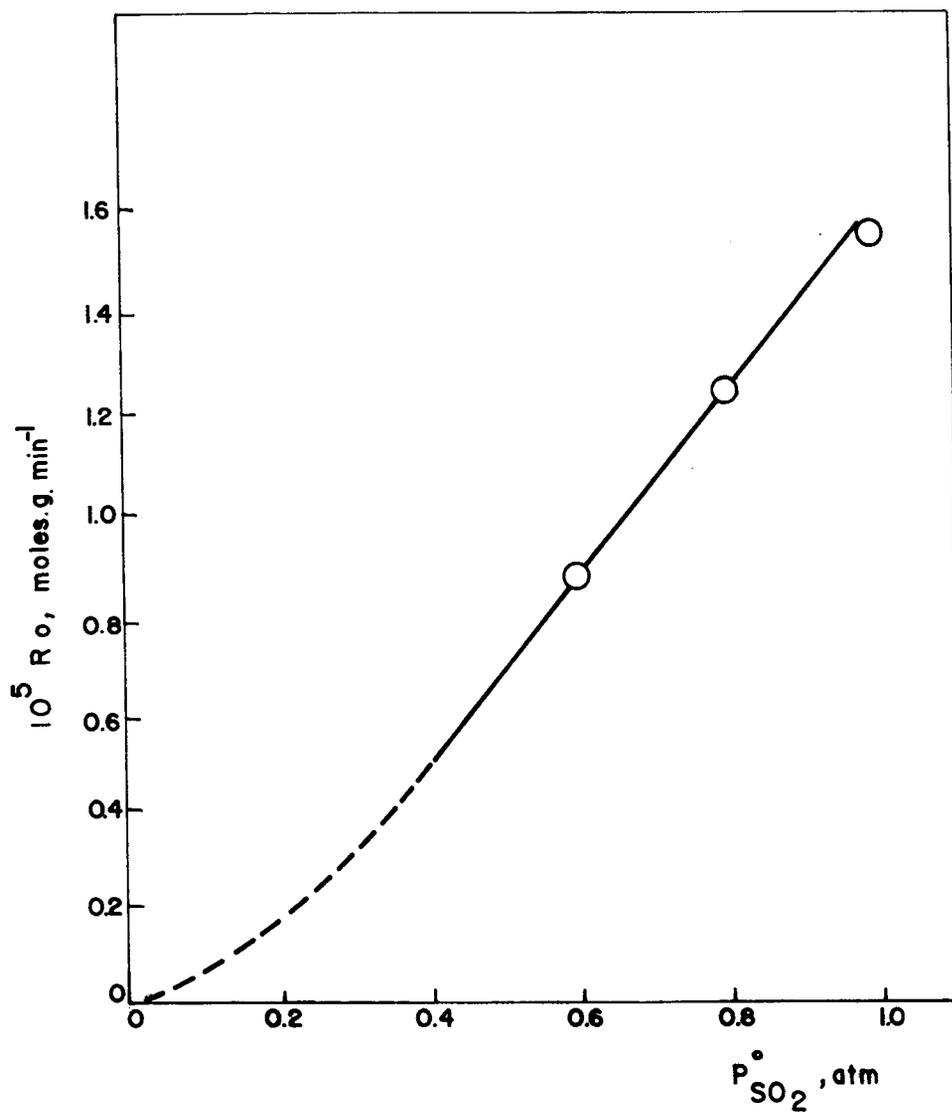


Figura 28 - Influência da pressão parcial inicial de SO_2 na reatividade de grafite a $900^\circ C$; massa de sólido, 6,00 g; fluxo total, 100 ml. min^{-1} .

TABELA XXVII - Influência da pressão parcial de SO_2 na reatividade de grafite a 900°C .^a

Pressão parcial, atm	$10^5 R_o$, moles.g ⁻¹ .min ⁻¹
0,6	0,85
0,8	1,22
1,0	1,60

a) Condições de reação: massa de sólido, 6,0 g; fluxo total, 100 ml.min⁻¹.

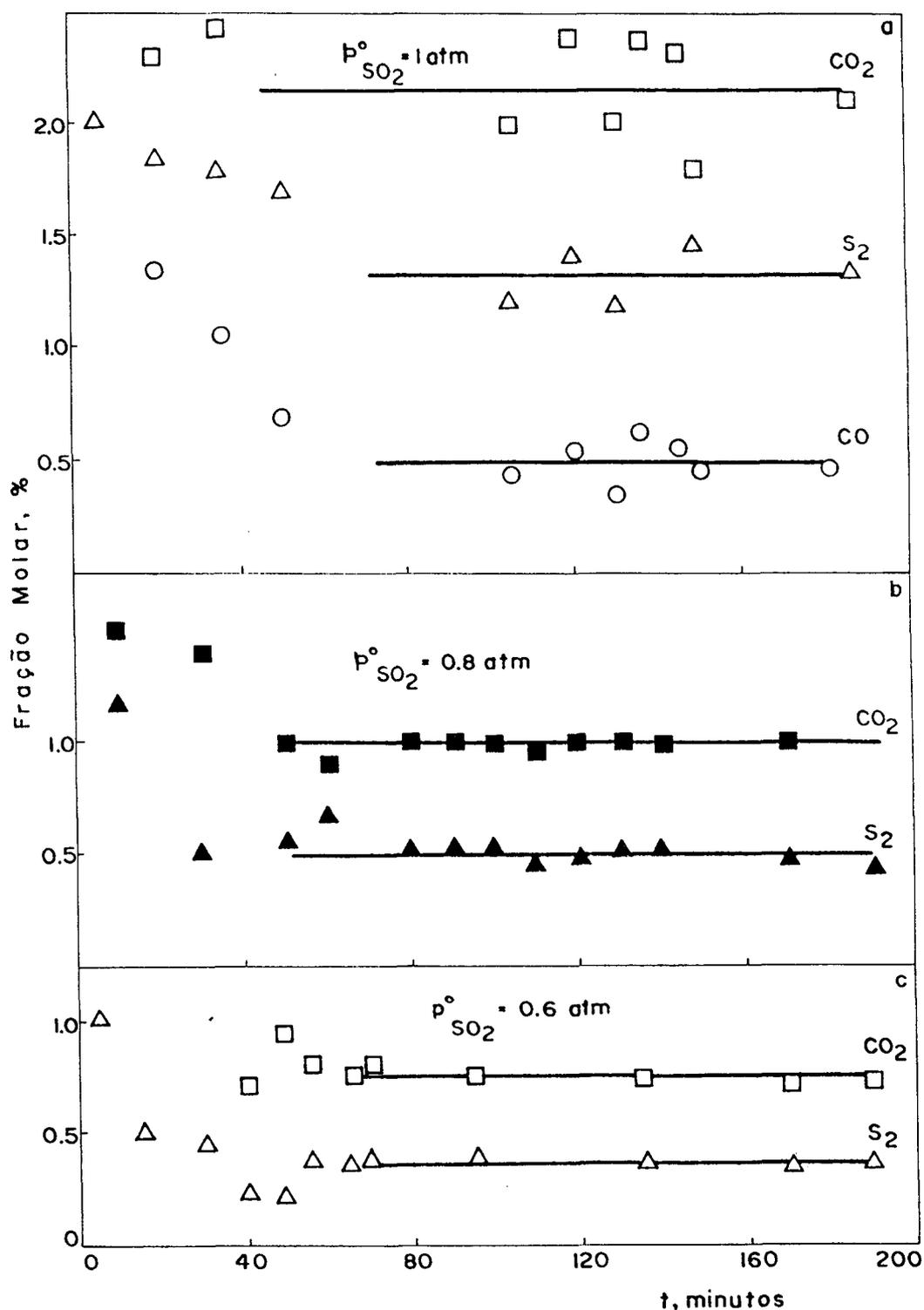


Figura 29 - Distribuição de produtos para reação de grafite e SO₂ a 900°C*; a, $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 1 atm; b, $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 0,8 atm; c, $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 0,6 atm.

* Condições de reação; fluxo, 100 ml.min⁻¹; massa de sólido, 6,00 g; Fração molar de produtos considerando SO₂ e N₂; COS menor que 0,5%; CS₂ não detectado.

TABELA XXVIII—Distribuição de produtos para a reação de carbono grafítico (pressão parcial de SO_2 0,6 atm).^a

tempo, min	Fração molar, % ^b		
	CO	CO ₂	S ₂
5	nd ^c	1,36	1,09
15	nd	1,22	0,50
30	nd	1,20	0,45
40	nd	0,70	0,22
50	nd	0,94	0,23
55	nd	0,80	0,38
65	nd	0,77	0,37
70	nd	0,79	0,37
95	nd	0,74	0,38
135	nd	0,71	0,36
170	nd	0,69	0,36
190	nd	0,72	0,36
Média ^d		0,74±0,04	0,37±0,01

$$\frac{(\text{CO}+\text{CO}_2)}{(\text{S}_2)} = 2,00 \pm 0,08$$

a) Condições de reação: fluxo total, 100 ml.min⁻¹; temperatura, 900°C; massa de sólido, 6,0 g; b) fração molar, considerando o nitrogênio e SO_2 , cujas quantidades não são mostradas; COS menor que 0,05% e CS_2 não detectado; c) não detectado; d) média da fração molar avaliada durante o período estacionário.

TABELA XXIX - Distribuição de produtos para a reação de carbono grafítico (pressão parcial de SO_2 0,8 atm).^a

tempo, min	Fração molar ^b		
	CO	CO ₂	S ₂
15	nd ^c	1,50	1,34
30	nd	1,40	0,50
50	nd	0,99	0,56
60	nd	0,91	0,69
80	nd	1,01	0,52
90	nd	1,01	0,52
100	nd	0,99	0,53
110	nd	0,96	0,47
120	nd	1,00	0,49
130	nd	1,00	0,52
140	nd	1,00	0,52
170	nd	1,01	0,47
190	nd	0,70	0,44
Média ^d		0,96±0,10	0,52±0,07

$$\frac{(\text{CO}+\text{CO}_2)}{(\text{S}_2)} = 1,84 \pm 0,45$$

a) Condições de reação: fluxo total, 100 ml.min⁻¹; temperatura, 900°C; massa de sólido, 6,0 g; b) fração molar, considerando o nitrogênio e SO_2 , cujas quantidades não são mostradas; COS menor que 0,05% e CS_2 não detectado; c) não detectado; d) média da fração molar avaliada durante o período estacionário (após 60 minutos de reação).

TABELA XXX - Distribuição de produtos para a reação de carbo no grafítico (pressão parcial de SO_2 1,0 atm).^a

tempo, min	Fração molar ^b		
	CO	CO ₂	S ₂
5	nd ^c	3,93	2,01
20	1,34	2,38	1,86
35	1,05	2,52	1,79
50	0,68	2,70	1,69
105	0,44	2,00	1,20
120	0,54	2,80	1,67
130	0,32	1,47	0,90
135	0,63	2,62	1,62
145	0,56	2,33	1,44
150	0,42	1,77	1,10
Média ^d	0,48±0,10	2,17±0,47	1,32±0,31
$\frac{(\text{CO}+\text{CO}_2)}{(\text{S}_2)}$	= 2,00±0,96	e	$\frac{\text{CO}_2}{\text{S}_2} = 1,63±0,49$

a) Condições de reação: fluxo total, 100 ml.min⁻¹; temperatura, 900°C; massa de sólido, 6,0 g; b) fração molar, considerando o nitrogênio e SO_2 , cujas quantidades não são mostradas; COS menor que 0,05% e CS_2 não detectado; c) não detectado; d) média da fração molar avaliada durante o período estacionário (após 60 minutos de reação).

(temperatura do vaporizador, 500°C ; fluxo de nitrogênio, $1,25 \text{ Nl.h}^{-1}$); massa de sólido, $5,00 \text{ g}$), o grafite foi submetido a reação com dióxido de enxofre. O objetivo era avaliar a capacidade de redução do grafite após ter sido submetido à atmosfera de vapores de enxofre, a 900°C , onde os complexos de carbono-enxofre são formados, e a formação de sulfeto de carbono foi completamente inibida.

A distribuição média de produtos (calculada após 60 minutos de reação) (Tabela XXXI, p.114) é semelhante àquela da reação do grafite (sem reação prévia), porém os resultados apresentados na Tabela XXXII e Fig. 30 mostram que a capacidade de redução diminui quanto maior o tempo de exposição prévia aos vapores de enxofre, ou seja quanto maior o conteúdo de enxofre incorporado à superfície antes da reação com SO_2 . Após 6 horas de reação com enxofre, quando a fração molar de enxofre no sólido é aproximadamente $0,6\%$, e o grafite não produzia mais nenhum sulfeto de carbono, a capacidade de redução do grafite foi reduzida mas não completamente inibida.

A Fig. 31 (p.116) mostra a comparação da quantidade de enxofre incorporado ao sólido após a reação com enxofre e a quantidade máxima de enxofre que poderia ser incorporada no sólido supondo que todo enxofre produzido (calculado pelo balanço de massa) está ligado na superfície do sólido não convertido. Essa quantidade máxima de enxofre (hipotética) seria incorporada com uma pressão parcial de S_2 média de aproximadamente $0,01 \text{ atm}$, e pressão parcial de SO_2 nos produtos maior que $0,90 \text{ atm}$, isto é, a superfície do sólido seria muito mais rica em SO_2 que em enxofre adsorvido. Comparando estes resultados, com a concentração média de enxofre na fase gasosa na reação C-S_x , que certamente é muito maior que $0,01 \text{ atm}$, próximo a 1 atm , não parece ser possível que todo enxofre produzido na reação C-SO_2 seja incorporado na superfície e o complexo C-S é formado em pequena extensão. Isto explicaria o fato da reatividade do grafite não diminuir no tempo devido à formação do complexo C-S como acontece na reação C+S_x .

5.3.2.4 - Efeito da Temperatura

A constante de velocidade k contém um termo de

TABELA XXXI - Distribuição média^a de produtos para a reação de grafite, após tratamento prévio com enxofre, e SO₂ a 900°C.^b

Tempo de reação prévia ^c	Fração molar ^d , %			
	CO	CO ₂	S ₂	(CO+CO ₂)/(S ₂)
-	nd ^e	3,83±0,29	1,90±0,22	2,02
5 horas	nd	1,81±0,58	1,02±0,06	1,77
6 horas	nd	1,33±0,69	0,65±0,47	2,05

a) Média calculada durante o período estacionário, após 60 minutos de reação; b) Condições de reação: fluxo total, 18 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 0,5 atm; massa de sólido, 2,0g; c) tempo de reação prévia com enxofre a 900°C; d) fração molar, considerando o nitrogênio e SO₂, cujas quantidades não são mostradas; COS menor que 0,05% e CS₂ não detectado; e) não detectado.

TABELA XXXII - Efeito da reação prévia com enxofre do grafite na reatividade inicial com SO₂.^a

Tempo de reação prévia	Fração molar de enxofre, % ^b	10 ⁵ R _o , moles.g ⁻¹ .min ⁻¹
-	-	1,74
5 horas	0,57	0,88
6 horas	0,61	0,48

a) Condições de reação: fluxo total, 18 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 0,5 atm; massa de sólido, 2,0g; temperatura, 900°C; b) depois de reagir com enxofre e antes da reação com SO₂.

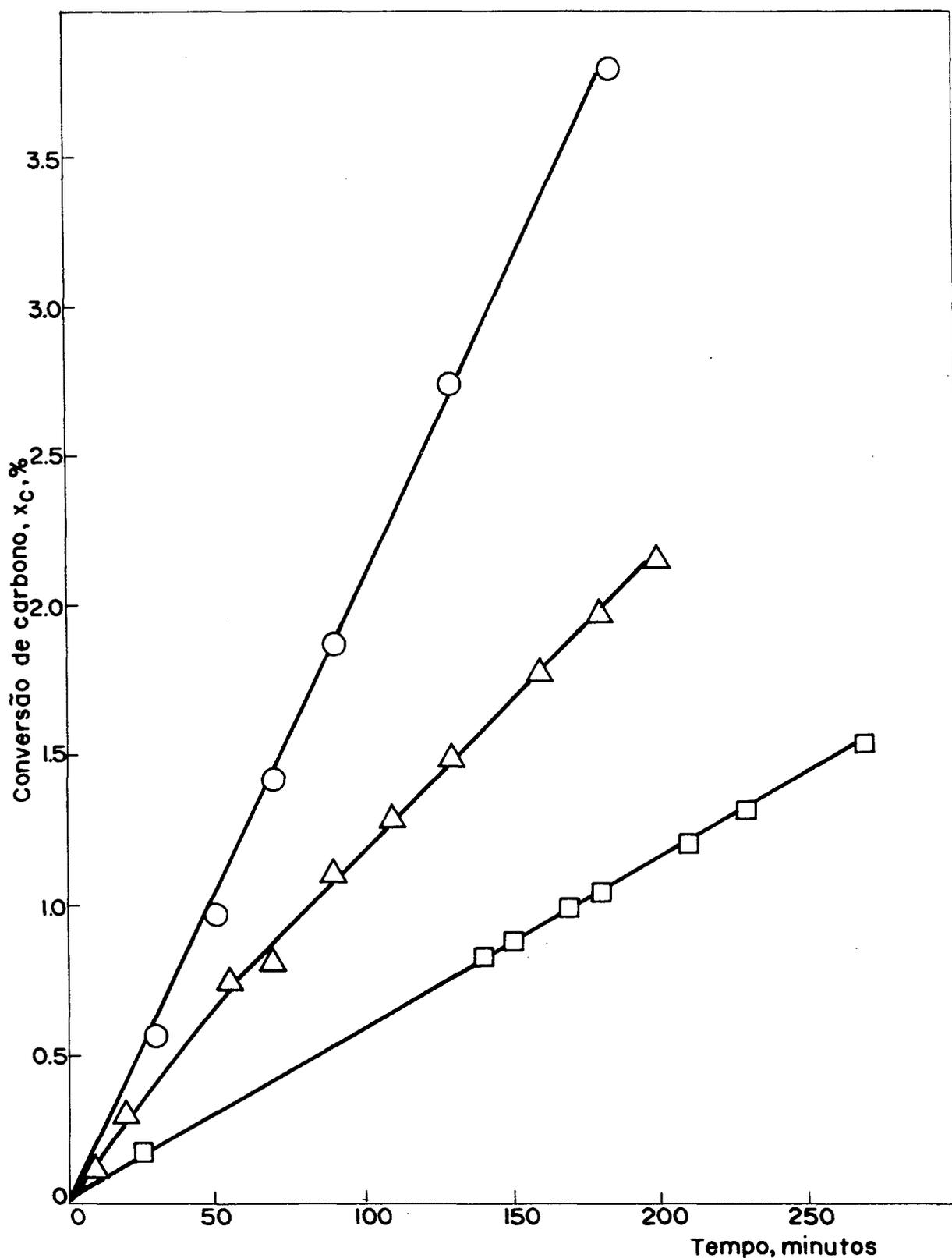


Figura 30 - Conversão de grafite, previamente tratado com enxofre, em função de tempo de reação com SO_2 . (o), sem tratamento prévio; (Δ), após 5 h de reação prévia com enxofre; (\square), após 6 h de reação prévia com enxofre.

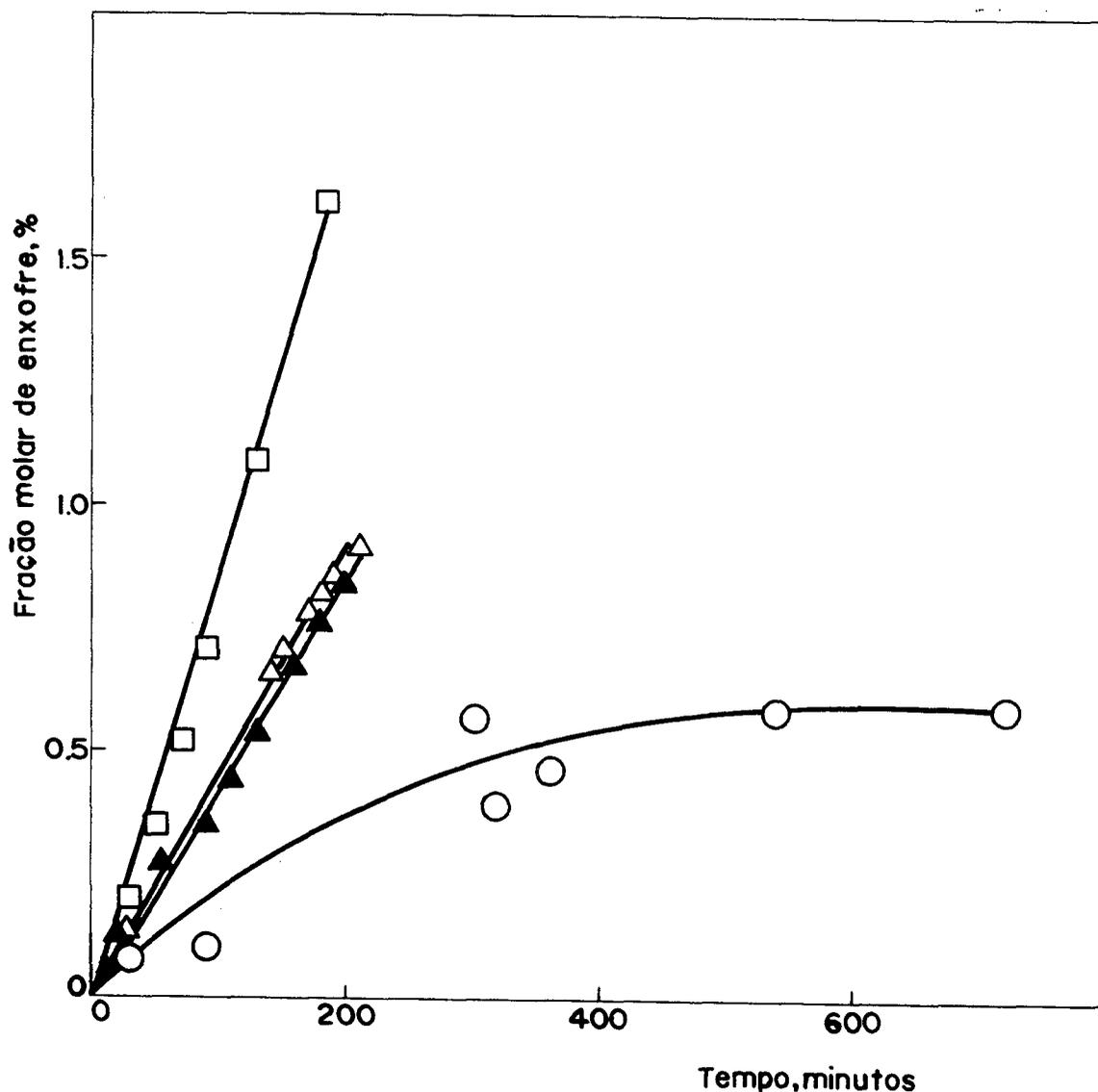


Figura 31 - Quantidade de enxofre incorporada ao grafite, expressa em fração molar de enxofre: (◦) após a reação com enxofre ^a; Quantidade teórica de enxofre incorporado em grafite (previamente tratado com enxofre) após reação com SO₂ ^b: (◻), sem reação prévia; (Δ), 5 h de reação prévia com vapores de enxofre; (▲) 6 h de reação prévia com vapores de enxofre.

a) Temperatura 900°C; massa de sólido, 5,00g; vaporizador, 500°C; fluxo de nitrogênio, 1,25 Nl.h⁻¹; b) massa de sólido, 2,00g, 18 ml.min⁻¹; p^oSO₂, 0,5 atm.

concentração de SO_2 elevado a ordem n igual a 1, como mostrado. Os gráficos de Arrhenius obtidos a partir de $\ln R_0$ versus $1/T$ fornecem os valores de E_a , energia de ativação aparente, mas os interceptos são funções complexas do fator de frequência A com os termos que determinam a concentração de SO_2 e a sua ordem de reação e a concentração de sítios reativos de carbono (eq. 85) (Tabela XXXIII e Fig. 32).

$$\ln R_0 = (\ln A + \ln [P_{\text{SO}_2}]) - \frac{E_a}{RT} \quad (85)$$

De forma paralela os efeitos cinéticos, o tratamento térmico promove mudanças superficiais e estruturais nos diferentes tipos de carbono. Durante o tratamento térmico, átomos de oxigênio e hidrogênio são perdidos, ocorre decomposição da matéria mineral até óxidos e anelamento térmico, com reorganização dos arranjos aromáticos; a estrutura se torna mais grafítica, elétrons desemparelhados superficiais e defeitos estruturais desaparecem. Entretanto, as impurezas promovem deslocamentos permanentes. Portanto, o tratamento térmico reduz a reatividade intrínseca como consequência da perda de sítios ativos.¹⁷

As dificuldades que aparecem na determinação dos parâmetros de Arrhenius, devido às mudanças estruturais do sólido foram contornadas pelo pré-tratamento térmico das amostras a uma temperatura comum e maior do que o intervalo de temperatura usado nos experimentos, além de um estreito intervalo de conversão de carbono.

O efeito da temperatura do grafite foi avaliado na faixa de 800-900°C, e os parâmetros de Arrhenius aparentes calculados (Tabela XXXIII). O gráfico de Arrhenius é linear, indicando que nesta faixa de temperatura não há mudança de mecanismo (Fig. 32).

A Tabela XXXIV mostra a concentração média (calculada durante o período estacionário) de produtos para a redução de SO_2 a 800°C e a 900°C. A velocidade da reação aumenta com a temperatura e a distribuição média de produtos mostra que há um aumento da quantidade de CO_2 e diminuição da quantidade de CO . A proporção $(\text{CO} + \text{CO}_2) : \text{S}_2$ é igual a 2, dentro do erro experimental, nos produtos e não se altera com a

TABELA XXXIII- Parâmetros de Arrhenius aparentes para a reação de SO₂ com grafite.^a

T (K)	10 ⁵ R _o , moles.g ⁻¹ .min ⁻¹	10 ⁷ R _{esp} ^b , moles.m ⁻² .min ⁻¹
1073	0,30	1,37
1123	0,75	3,43
1173	1,60	7,28
ln A _{ap} (moles.m ⁻² .min ⁻¹)		3,82
E _a (KJ.mol ⁻¹)		174,93

a) Condições de reação:fluxo total, 100 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1,0 atm; massa de sólido, 6,0g; b) Reatividade inicial expressa por unidade de superfície.0

TABELA XXXIV - Distribuição de produtos média a diferentes temperaturas para a reação de grafite com SO₂.^a

T(K)	Fração molar, % ^b			
	CO	CO ₂	S ₂	CO+CO ₂ /S ₂
1073	0,70±0,05	0,34±0,05	0,53±0,07	1,97
1173	0,55±0,03	3,51±0,06	2,03±0,02	2,00

a)Condições de reação:fluxo total, 60 ml.min⁻¹;p^o_{SO₂}, 1,0 atm; massa de sólido, 6,0g; b) Fração molar média calculada durante o período estacionário, após 60 minutos de reação; COS menor que 0,05%, CS₂ não detectado; SO₂ e N₂ não são mostrados.

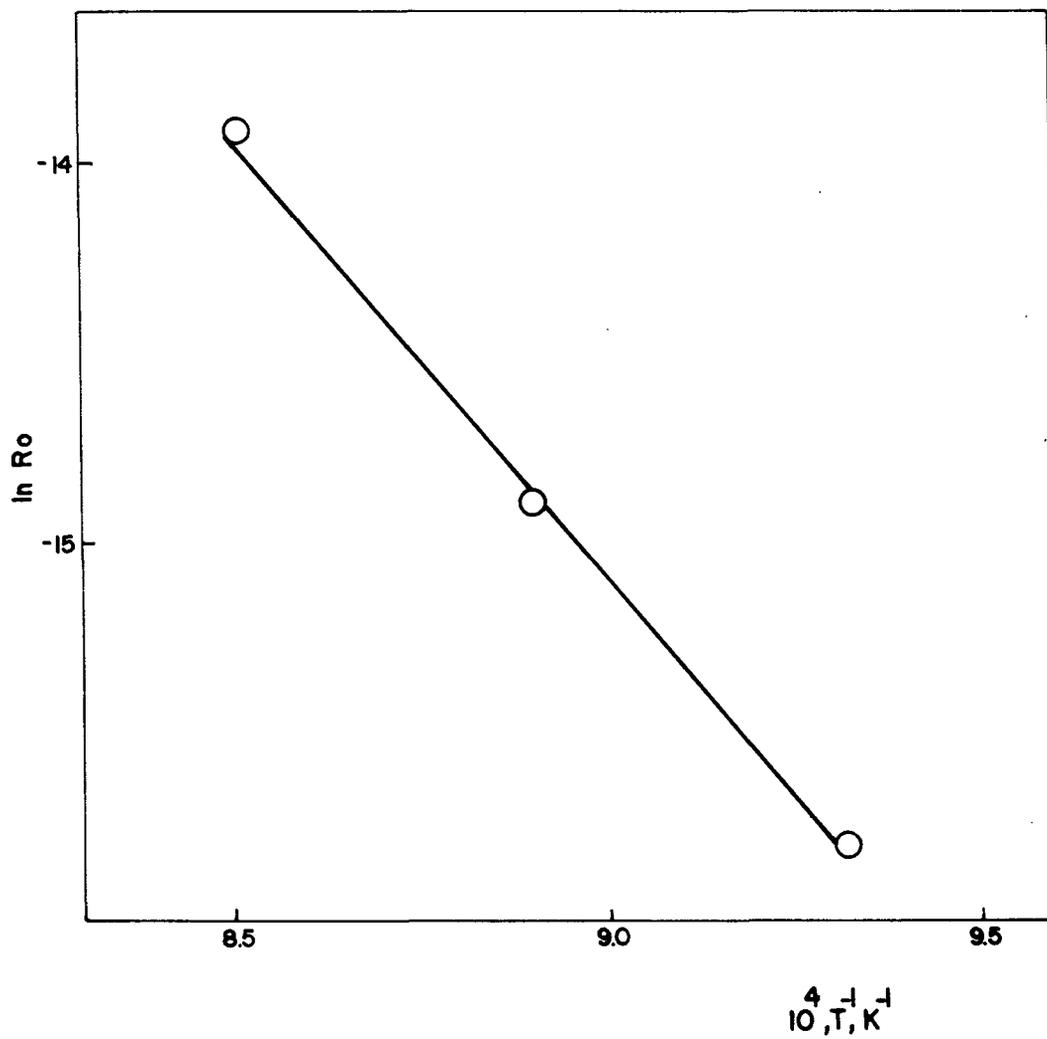


Figura 32 - Gráfico de Arrhenius para a reação de SO₂ com grafite.^a

a) Condições de reação: fluxo, 60 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g.

temperatura, confirmando que não há mudança de mecanismo neste intervalo de temperatura.

5.3.2.5 Caracterização por Espectroscopia de FTIR

Após a reação do grafite com SO_2 , os sólidos foram analisados por espectroscopia de FTIR, segundo o método descrito anteriormente.

Observa-se nos espectros da Fig. 33 (p.121) que todas as amostras apresentaram a banda de OH devido a adsorção física da água e a banda a 1640 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=C.

Após 1,72% de conversão de carbono, o espectro da amostra de grafite apresentou uma banda, a 628 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento C-S formado na reação do grafite com enxofre. A ausência de quaisquer outras bandas de absorção indica que, nas condições em que os espectros foram tomados, não existe SO_2 adsorvido na superfície. Trabalhos extensivos de Zawadzki,^{5 8} sobre a adsorção de SO_2 em filmes de carbono mostraram que SO_2 fracamente adsorvido sobre carbono aparece no espectro FTIR como bandas a 1330 e 1140 cm^{-1} , enquanto SO_2 fortemente ligado à superfície aparece como uma banda a 1045 cm^{-1} .

O espectro mostrado na Fig. 33c, representa o sólido que sofreu reação prévia com enxofre, por 5,3 horas com conversão desprezível de carbono e que após este tratamento foi submetido a reação com SO_2 até 1,55% de conversão de carbono. Observa-se que o tratamento prévio não provoca mudanças no complexo carbono-enxofre formado e as bandas de absorção são as mesmas da amostra que não sofreu reação prévia. O complexo C-S formado durante o tratamento com enxofre não é destruído pela reação do SO_2 com a superfície. Na redução de SO_2 com carbono, esse complexo deve ser formado após a formação de enxofre, que então se liga fortemente à superfície. A ocupação de centros reativos na superfície pelo enxofre diminui o número de centros livres e portanto diminui a reatividade da superfície, indicando que ou os centros de redução de carbono são os mesmos centros onde se formou o complexo C-S ou a formação do complexo modifica os demais centros para redução.

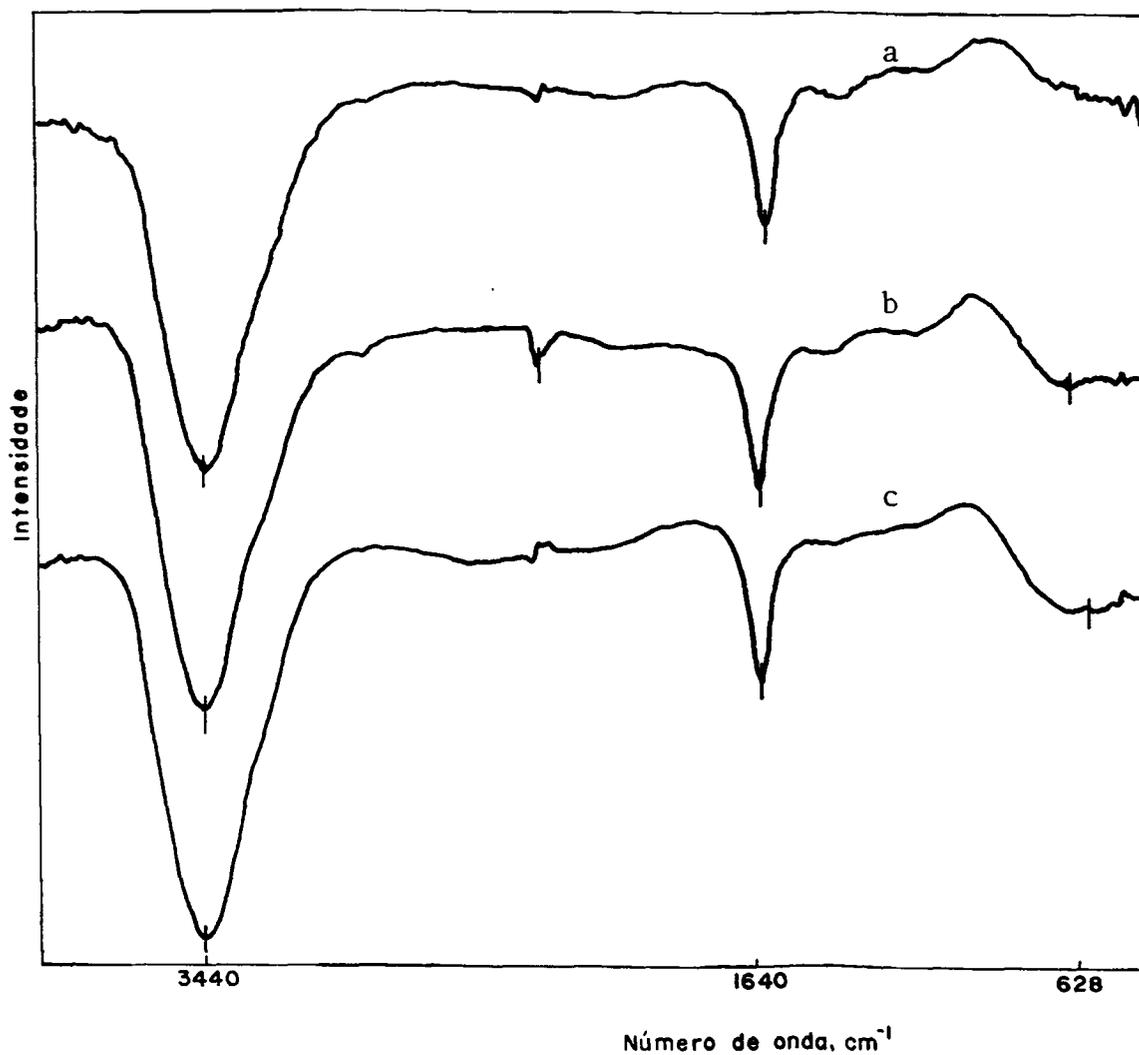


Figura 33 - Espectros de absorção FTIR de grafite após diferentes tratamentos; a, grafite sem tratamento; b, após 1,72% de conversão com SO₂; c, após 5,3 h de reação com enxofre seguido por reação com SO₂ até 1,55% de conversão. Condições de reação: 900°C; fluxo, 30 ml.min⁻¹; p^oSO₂, 1 atm; massa de sólido, 3,00 g.

5.3.2.6 Efeito de sais na reação ($C_{\text{grafite}} + \text{SO}_2$)

A adição de sais na superfície do grafite foi realizada segundo o método descrito anteriormente (p. 48), seguida de pré-tratamento térmico do sólido.

Os nitratos e sulfetos de sódio, potássio e cálcio foram adicionados sobre grafite com o objetivo de avaliar o efeito catalítico desses sais na redução de dióxido de enxofre por grafite. A dispersão dos sais adicionados na superfície por impregnação depende da solubilidade do sal e será mais homogênea se o sal estiver no estado fundido durante o pré-tratamento térmico.

Dos sais estudados neste trabalho, K_2S é o mais solúvel e funde em temperatura inferior à do pré-tratamento (Tabela XIII), e é também o mais ativo. Os nitratos de cálcio, sódio ou potássio se decompõem durante o pré-tratamento térmico, gerando o óxido correspondente ou podem ser reduzidos até o estado metálico.

O sulfeto de potássio apresentou maior atividade catalítica na redução de SO_2 . Os sais de cálcio são em seguida os sais de maior atividade, sendo o sulfeto mais ativo que o nitrato (Tabela XXXV, p. 123).

A atividade dos sais de sódio, nitrato ou sulfeto é bastante semelhante. É provável que o nitrato tenha sido impregnado homogeneamente na superfície e que, após a sua decomposição no pré-tratamento, pode reagir com SO_2 e gerar sulfeto ou persulfeto, ou sais de natureza semelhante, tal como ocorre na reação de grafite com enxofre.

A distribuição média de produtos, calculada durante o período estacionário mostra que a relação $(\text{CO} + \text{CO}_2) : (\text{S}_2)$ nos produtos é igual a 2, dentro do erro experimental, tanto na reação não catalisada quanto nas reações catalisadas por nitratos ou sulfetos metálicos (Tabela XXXVI). Na reação catalisada por K_2S foi observada a presença de uma pequena quantidade de CO nos produtos, enquanto CS_2 foi detectado apenas para esta reação catalisada. É provável que CO tenha sido formado através da reação de Boudouard (eq. 48), uma vez que a concentração de CO_2 nos produtos dessa reação era significativamente maior do que nos demais casos. O sul-

TABELA XXXV- Efeito de sais na reatividade de grafite com SO₂.

Sal	10 ⁶ R _o , moles.g ⁻¹ .min ⁻¹
sem	2,08
NaNO ₃	4,46
Na ₂ S	4,19
KNO ₃	3,58
K ₂ S	11,65
Ca(NO ₃) ₂	5,56
CaS	7,55

a) Condições de reação: fluxo total, 18 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 0,5 atm; massa de sólido, 6,0g; concentração de sal, 1,2.10⁻³ at-g de metal.g⁻¹; temperatura, 900°C.

feto de carbono, que apareceu numa fração molar muito pequena, e pode ter sido formado a partir da reação consecutiva do enxofre elementar com a superfície do grafite, pois a reatividade da superfície com enxofre é muito baixa.

TABELA XXXVI - Distribuição média de produtos para a reação de grafite e SO_2 na presença de diversos sais.^a

Sal	Fração molar, % ^b					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
sem	nd ^c	2,16	0,02	0,01	nd	1,05
NaNO ₃	nd	3,04	0,02	0,01	nd	1,51
Na ₂ S	nd	3,00	0,03	0,02	nd	1,42
KNO ₃	nd	2,42	0,01	0,01	nd	1,06
K ₂ S	0,17	9,26	0,24	0,17	0,03	4,49
Ca(NO ₃) ₂	nd	2,79	0,02	0,01	nd	1,38
CaS	nd	4,93	0,01	0,01	nd	2,50

a) Condições de reação: fluxo total, 18 ml.min⁻¹; $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 0,5 atm; massa de sólido, 6,0g; concentração de sal, $1,2 \cdot 10^{-3}$ at-g de metal.g⁻¹; b) fração molar média calculada durante o período estacionário, após 60 minutos de reação; SO_2 e N_2 não são mostrados.

5.3.3 - Reação (C_{coque} + SO₂)

A redução de SO₂ sobre coque catarinense foi estudada sob várias condições de temperatura, fluxo total e pressão parcial como na reação com grafite, analisando tanto os aspectos cinéticos quanto a distribuição de produtos.

5.3.3.1 Cinética

i. **Efeito do Fluxo Total:** A reação de redução de SO₂ com coque catarinense com 10,86% de cinzas foi acompanhada a 900°C, sob pressão parcial inicial de SO₂ de 1,0 atm, em fluxos na faixa de 7,5 a 40 ml.min⁻¹. Os resultados de reatividade sob os diversos fluxos mostraram que a velocidade global da reação aumenta com a velocidade do gás na faixa de 7,5 a 24 ml.min⁻¹, indicando que a baixos fluxos a velocidade da reação do carbono é controlada pela transferência de massa de reagentes/produtos na camada gasosa ao redor da partícula e para fluxos mais altos que 24 ml.min⁻¹, a velocidade global da reação não é limitada pela difusão gasosa (Fig. 34, p. 126 e Tabela XXXVII, p.127). Em todo o intervalo de fluxos estudado, o SO₂ esteve em excesso, estando em proporção maior que 70% entre os gases eluídos do reator.

Considerando que a concentração de sítios ativos de carbono é proporcional à massa m_t , sendo p a constante de proporcionalidade, graficou-se ($\log R$) versus ($\log m_t$), que resultou em linhas retas com inclinação igual a n , a ordem da reação em relação ao carbono. Pode-se observar que n passa a ser unitária a partir de fluxos maiores de 30 ml.min⁻¹.

$$\log R = \log \left(\frac{1}{1 - x_c} \right) \frac{\Delta x_c}{\Delta t} = \log (k p^n) + n \log m_t \quad (86)$$

O efeito da variação da velocidade do gás foi também avaliado para coque desmineralizado com 6,28% de cinzas (Fig. 35 e Tabela XXXVIII) que mostrou resultados semelhantes.

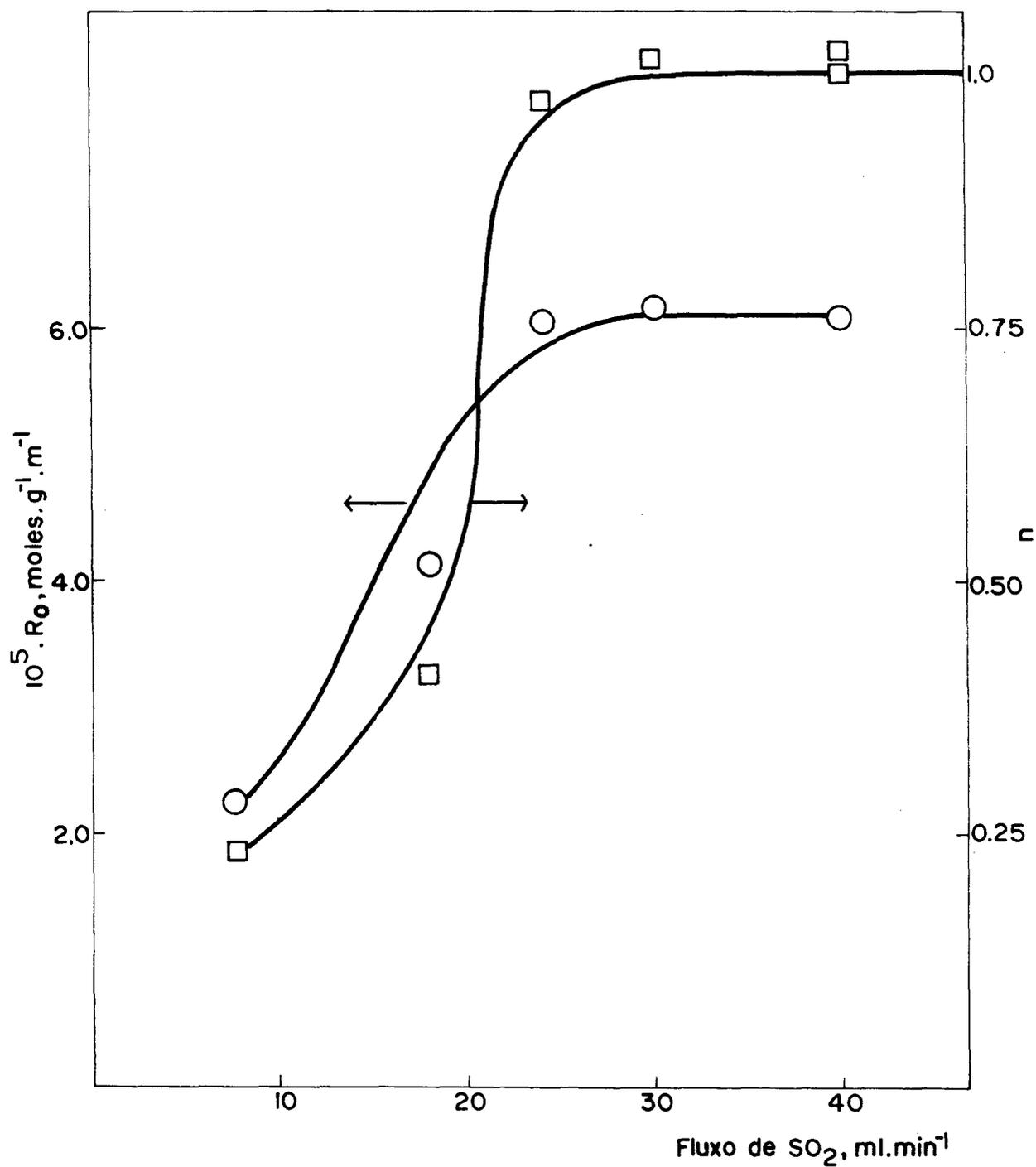


FIGURA 34 - Reatividade de coque contendo 10,86% de cinzas (○) e variação da ordem da reação com respeito ao carbono (□) a diferentes fluxos de SO₂ a 900°C.

TABELA XXXVII-Influência do fluxo total na reatividade inicial do coque 10,86 % de cinzas com SO₂.^a

Fluxo, ml.min ⁻¹	10 ⁵ R _o , moles.g ⁻¹ .min ⁻¹	n
7,5	2,25	0,22
18	4,14	0,41
24	6,06	0,97
30	6,20	1,01
40	6,08	1,00

a) Condições de reação: temperatura, 900°C; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,0 g.

TABELA XXXVIII-Influência do fluxo total na reatividade inicial do coque desmineralizado 6,28% de cinzas.^a

Fluxo, ml.min ⁻¹	10 ⁵ R _o , moles.g ⁻¹ .min ⁻¹
7,5	3,64
15	5,47
30	6,71
40	6,65

a) Condições de reação: temperatura, 900°C; p^o_{SO₂}, 1atm; massa de sólido, 6,0 g.

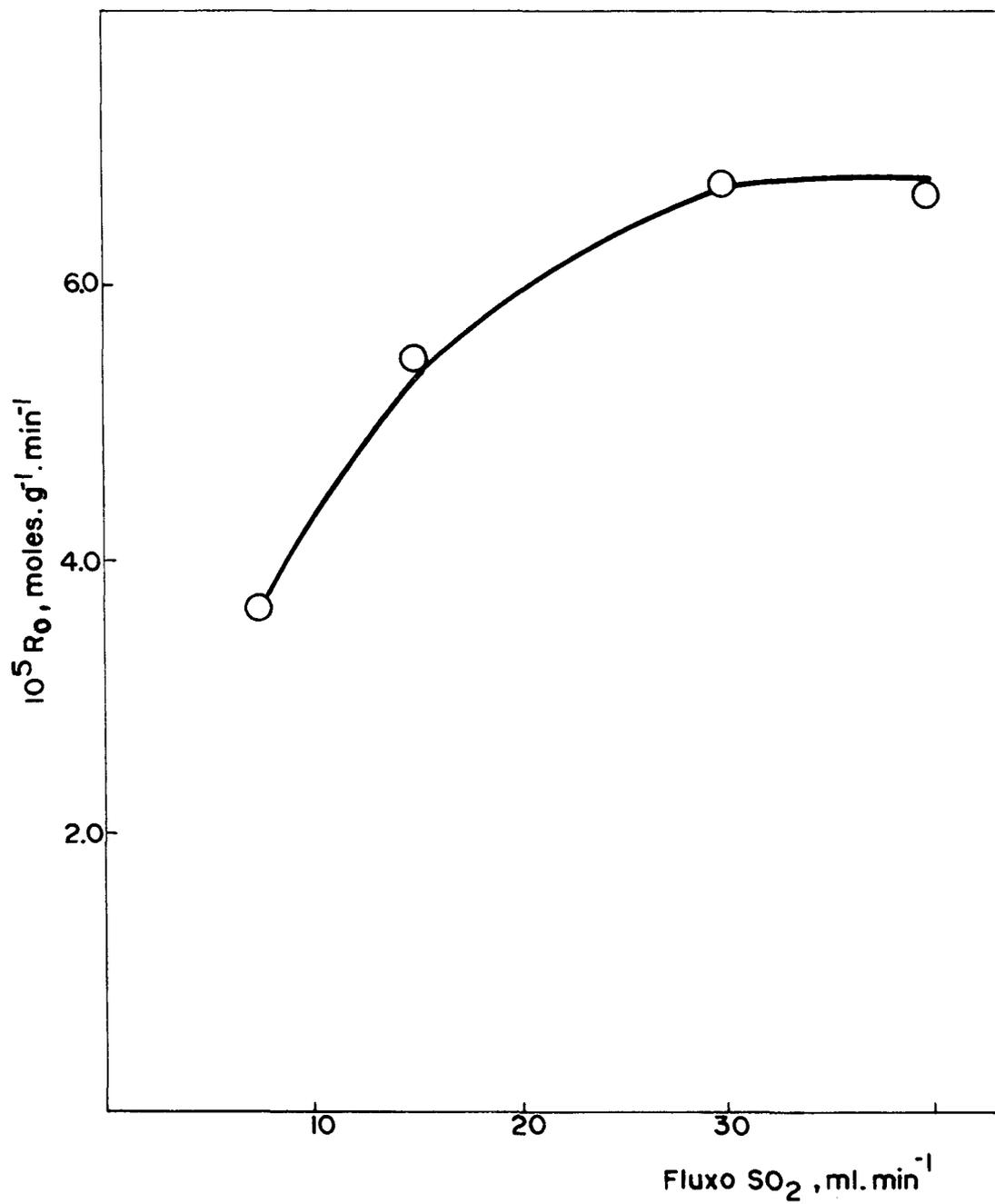


Figura 35 - Reatividade de coque desmineralizado (6,28% cinzas) com respeito ao fluxo de SO₂, a 900°C.

ii. Influência do Teor de Cinzas: A influência da matéria mineral na reação de redução do SO_2 foi examinada utilizando-se coques parcialmente desmineralizados com diferentes conteúdos de cinzas.

Os ensaios foram conduzidos sob idênticas condições de reação e os resultados de reatividade aparecem na Tabela XXXIX e Fig. 36, onde se observa que a reatividade do coque 10,86% cinzas é menor que a do coque desmineralizado com 8,03% de cinzas e entre os coques desmineralizados a reatividade diminui a medida que diminui o teor de cinzas. Entretanto, quando a reatividade é expressa como reatividade por unidade de área superficial, esta aumenta com o teor de cinzas.

O processo de desmineralização provoca aumento da área superficial do coque (Tabela XXXIX). A reatividade diminui apesar do aumento da área superficial provavelmente por diminuição do número de centros ativos.

iii. Efeito da temperatura: A reatividade do coque 10,86% cinzas e de coque desmineralizado com 6,76% de cinzas foi comparada na faixa de temperatura de 800-1050°C, em condições de rápida difusão gasosa, isto é, para fluxos de 30 ml.min⁻¹ de SO_2 e pressão parcial inicial de SO_2 de 1,0 atm.

A constante de velocidade k , definida na eq.(81) foi assumida ser dependente da temperatura conforme a equação de Arrhenius e então, calculou-se a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial aparente.

$$\ln \left[\frac{d x_c}{d t} \right]_{x_c \rightarrow 0} = \ln k_0^{ap} - \frac{E_{ap}}{RT} \quad (87)$$

onde $k_0^{ap} = k_0 \cdot C_c$, e C_c é a concentração de sítios de carbono.

O ajuste dos dados experimentais na equação de Arrhenius é mostrado na Fig. 37 (p. 132), e se observa a correlação linear nessa faixa de temperatura, onde não há mudança de etapa controladora da velocidade da reação.

Observa-se na Tabela XL (p.130) que a energia de

TABELA XXXIX- Reatividade de coques desmineralizados com respeito ao SO₂.^a

%Cinzas	Área superficial m ² .g ⁻¹	10 ⁵ R _o moles.g ⁻¹ .min ⁻¹	10 ⁶ R _{esp} moles.m ⁻² min ⁻¹
10,86	9,43	6,20	6,57
8,03	19,35	8,37	4,32
7,16	23,11	5,76	2,49
6,76	25,43	5,71	2,24
6,28	27,25	5,05	2,01

a) Condições de reação: temperatura, 900°C; p^o_{SO₂}, 1atm; fluxo, 30 ml.min⁻¹; massa de sólido, 6,0 g; R_{esp}, reatividade inicial R_o por unidade de área superficial.

TABELA XL - Influência da temperatura na reatividade com SO₂ de coque 10,86% de cinzas e coque desmineralizado 6,76% de cinzas.^a

Temperatura, °C	10 ⁶ R _{esp} , moles.m ⁻² .min ⁻¹	
	Coque 10,86% cinzas	Coque 6,76 % cinzas
800	0,91	
850	1,57	
900	6,57	2,24
950	7,28	4,16
1000	11,99	6,22
1050	25,89	
Energia de ativação	155,48 KJ.mol ⁻¹	127,10 KJ.mol ⁻¹
Fator de frequência aparente (moles.m ⁻² .min ⁻¹)	34,12	1,05

a) Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo, 30 ml.min⁻¹; massa 6,00 g; p^o_{SO₂}, 1 atm.

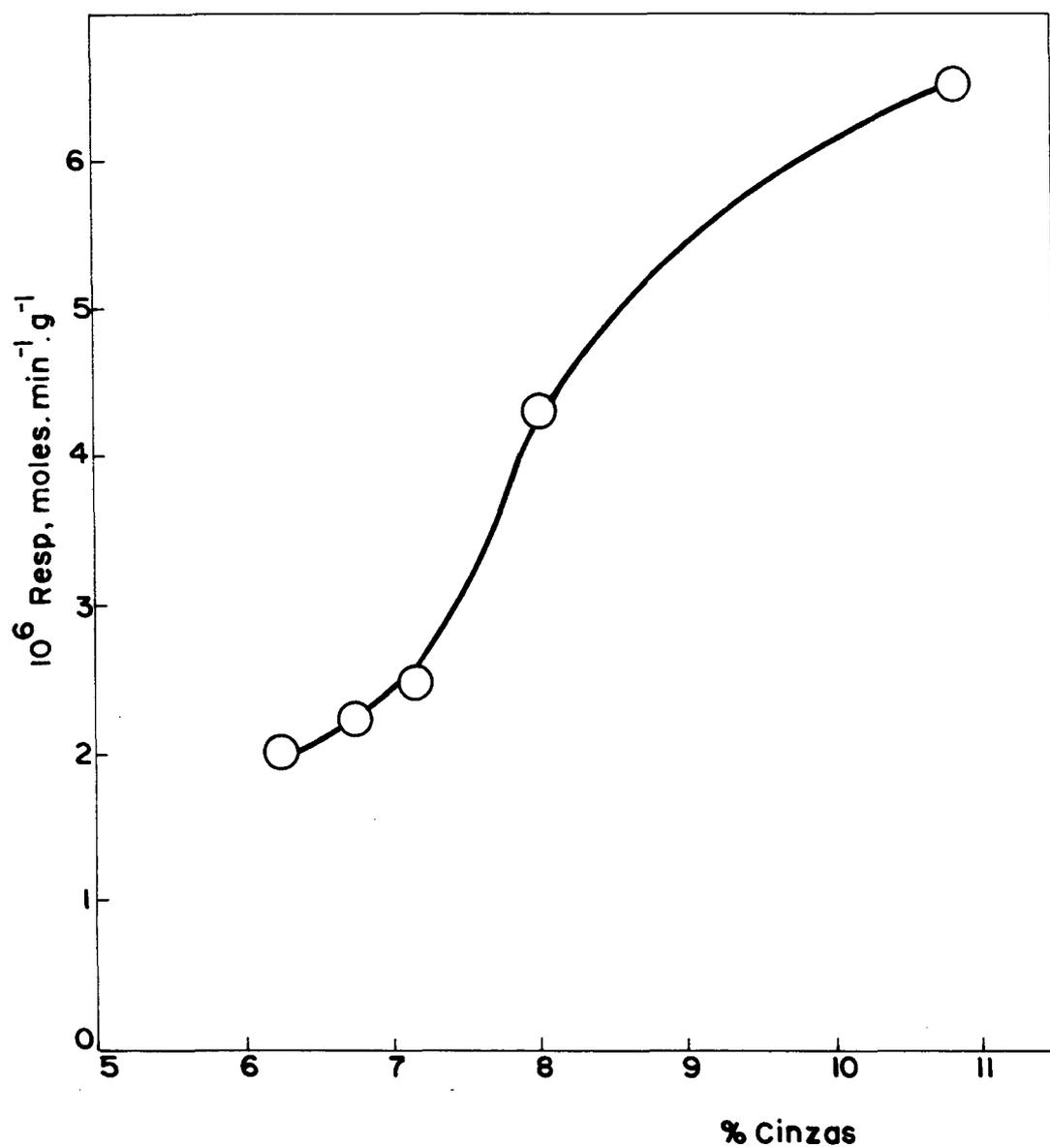


Figura 36 - Reatividade por unidade de área superficial de coques desmineralizados com respeito ao SO_2 , a 900°C ; $p^\circ_{\text{SO}_2}$, atm; fluxo, $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; massa, 6,00g.

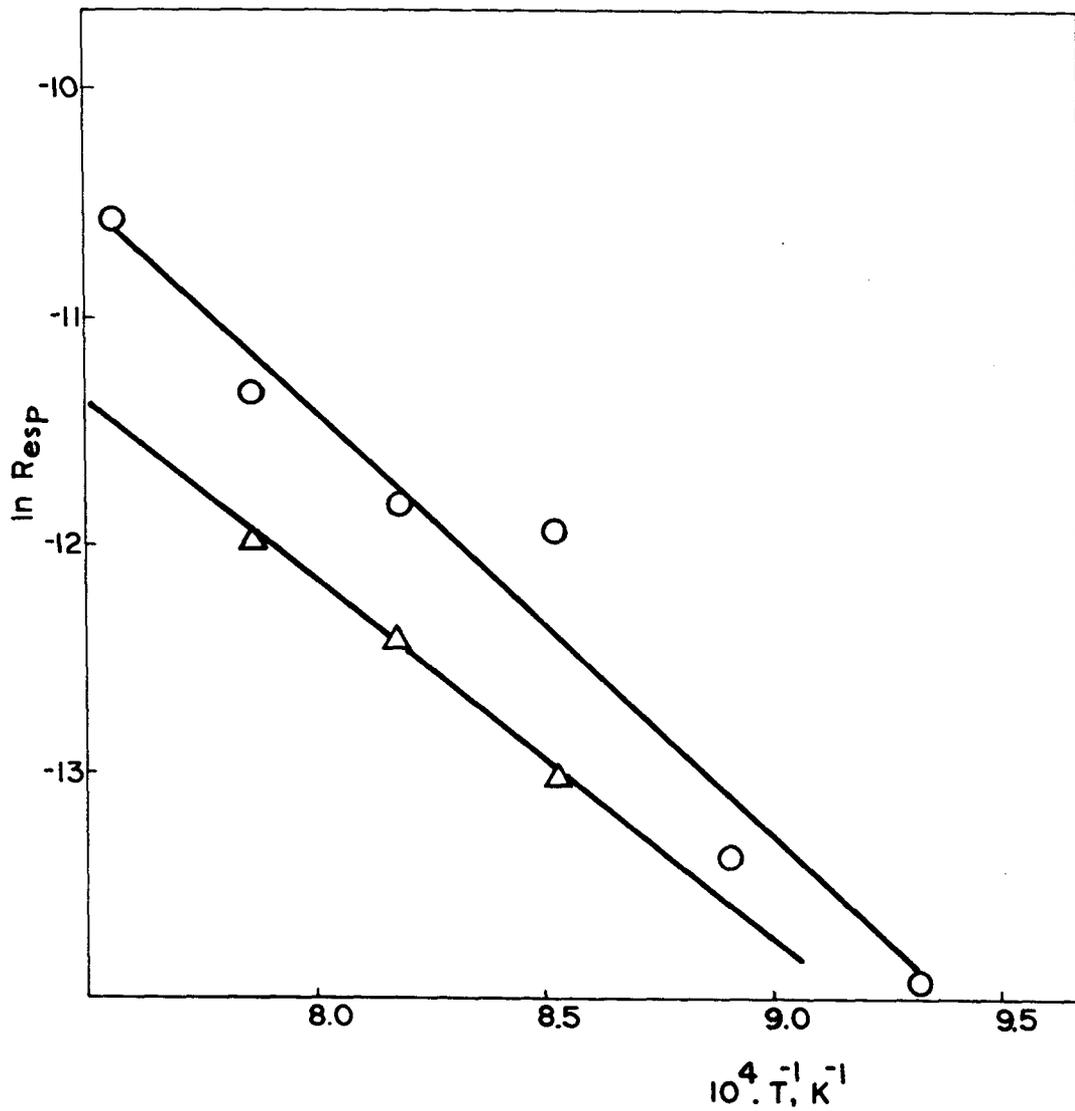


Figura 37 - Gráfico de Arrhenius para a reação de coque 10,86% cinzas (\circ), e coque 6,76 % cinzas (Δ).^a
 a) Fluxo, $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; massa, $6,00\text{g}$; $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 1 atm.

ativação aparente calculada para o coque 10,86% cinzas é maior do que a energia de ativação para o coque desmineralizado 6,76% cinzas, e a reatividade do coque 10,86% cinzas é maior pela compensação do maior fator de frequência calculado para o coque 10,86% de cinzas. A eq. 87 mostrou que $\ln k_o^{aP}$ contém um termo que depende da concentração de sítios ativos do coque. Assim é possível que o coque com maior conteúdo de cinzas seja mais reativo em consequência da maior concentração de sítios ativos produzidos pelos sais que originam as cinzas.

iv. Influência da pressão parcial de SO_2 : A influência da pressão parcial na reatividade do coque foi avaliada a pressões parciais de SO_2 iniciais diferentes como se observa na Tabela XLI (p. 134), onde a reatividade inicial aumenta linearmente com $p^{\circ}_{SO_2}$, indicando uma dependência de primeira ordem da concentração de SO_2 na reatividade inicial. A constante de segunda ordem calculada do gráfico de R_o (reatividade inicial) versus $p^{\circ}_{SO_2}$ é $1,00 \cdot 10^{-4}$ moles.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹, a 900°C.

5.3.3.2 Distribuição de Produtos

As principais reações entre SO_2 e carbono podem ser esclarecidas a partir de informações sobre a distribuição de produtos e da influência das condições de reação.

i. Influência do fluxo total: A variação do fluxo total mudou a distribuição de produtos conforme se vê nas Tabelas XLII a XLVII e Fig. 38 a 43. Observa-se que em fluxos maiores que 24 ml.min⁻¹ onde a velocidade não é limitada por difusão, a distribuição de produtos muda pouco com o aumento da velocidade do gás. Observa-se também que a relação entre as frações molares ($CO+CO_2$): S_2 é aproximadamente 2, dentro do erro experimental, sugerindo que a reação principal é a redução de SO_2 sobre carbono para formar CO_2 e enxofre. Monóxido de carbono pode ser formado através da reação de Boudouard. O valor da constante de equilíbrio^{1 2 2} para esta reação a 900°C é $K_{e,q} = P_{CO_2}/P_{CO} \cong 0,45$, mas a proporção CO_2/CO nos produtos é aproximadamente 33.

TABELA XLI - Influência da pressão parcial inicial de SO₂ na reatividade de coque 10,86% cinzas.^a

$p^{\circ}_{SO_2}, \text{ atm}$	$10^5 R_o, \text{ moles.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
0,50	1,41
0,67	2,05
1,00	6,20

a) Condições de reação: temperatura, 900°C; massa de sólido, 6,0 g ; fluxo total, 30 ml.min⁻¹.

TABELA XLII - Distribuição de produtos na reação entre coque
10,86 % cinzas e SO₂ (fluxo SO₂ 7,5 ml.min⁻¹).^a

x _c , %	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
0,87	6,08	45,21	0,12	0,24	23,99
1,39	4,44	62,69	0,21	0,39	32,25
1,92	4,01	63,03	0,28	0,40	32,28
2,19	2,31	64,46	0,19	0,46	32,60
2,46	3,38	63,55	0,28	0,45	32,36
3,28	3,16	63,72	0,26	0,46	32,40
3,55	3,15	63,76	0,26	0,39	32,44
4,39	2,97	63,86	0,29	0,47	32,43
4,53	2,98	63,85	0,27	0,47	32,43
5,22	3,03	63,79	0,28	0,48	32,39
5,75	3,02	63,81	0,26	0,47	32,41
6,02	2,98	63,87	0,26	0,47	32,43

a) A 900 °C; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; fração molar de produtos, excetuando SO₂; CS₂ não detectado.

TABELA XLIII- Distribuição de produtos na reação entre coque 10,86% cinzas e SO₂ (fluxo total de SO₂ 18 ml.min⁻¹).^a

x _c , %	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
1,20	1,94	59,83	0,24	0,26	31,72
2,33	2,41	64,33	0,45	0,42	32,43
2,38	2,58	64,26	0,27	0,35	32,54
3,24	2,42	64,41	0,26	0,34	32,61
3,58	2,36	64,34	0,44	0,42	32,45
4,13	2,11	64,65	0,28	0,36	32,63
4,59	2,30	64,40	0,39	0,43	32,47
5,02	2,11	64,65	0,28	0,36	32,63
5,35	2,33	64,40	0,32	0,46	32,52
6,11	2,33	64,40	0,32	0,46	32,52

a) A 900°C; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00g; fração molar de produtos, excetuando SO₂ ; CS₂ não detectado.

TABELA XLIV - Distribuição de produtos na reação entre coque 10,86% cinzas e SO₂ (fluxo total de SO₂ de 24 ml.min⁻¹).^a

x _c , %	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
1,79	nd ^b	66,23	0,15	0,42	33,00
2,59	1,89	64,81	0,17	0,43	32,68
2,88	2,08	64,69	0,18	0,40	32,67
3,64	0,71	65,44	0,07	0,15	33,08
4,85	2,02	64,73	0,16	0,37	32,69
5,54	2,11	64,66	0,19	0,37	32,67
5,89	2,03	64,74	0,18	0,39	32,68
6,59	2,01	64,75	0,23	0,34	32,70
6,95	1,74	65,00	0,16	0,29	32,80
8,72	2,15	64,64	0,16	0,34	32,69
10,58	3,13	63,72	0,20	0,53	32,39
12,11	2,13	64,68	0,14	0,35	32,70
12,79	1,37	65,35	0,14	0,24	32,90
13,12	2,13	64,67	0,14	0,33	32,70
14,49	2,14	64,66	0,14	0,33	32,70
15,18	2,17	64,64	0,14	0,33	32,72
16,21	2,14	64,69	0,16	0,30	32,72
17,21	2,13	64,71	0,12	0,32	32,75

a) A 900°C; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00g; fração molar de produtos, excetuando SO₂; CS₂ não detectado.

TABELA XLV - Distribuição de produtos na reação entre coque 10,86% de cinzas e SO_2 (fluxo total de SO_2 30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$).^a

$x_c, \%$	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
0,69	15,08	53,80	0,14	0,54	22,01
1,71	4,17	62,96	0,15	0,45	32,31
2,65	2,99	64,02	0,06	0,29	32,64
3,38	3,58	63,58	0,04	0,18	32,61
4,52	1,26	65,39	0,09	0,34	32,90
5,54	2,00	64,80	0,08	0,35	32,77
6,64	1,81	64,94	0,10	0,38	32,77
7,78	1,86	64,90	0,10	0,38	32,77
8,96	2,29	64,54	0,12	0,36	32,71
10,16	1,73	65,00	0,12	0,38	32,77
13,82	1,87	64,90	0,12	0,37	32,76

a) A 900°C; $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 1 atm; massa de sólido, 6,00g; fração molar de produtos, excetuando SO_2 ; CS_2 não detectado.

TABELA XLVI - Distribuição de produtos na reação entre coque 10,86% cinzas e SO₂ (fluxo total de SO₂ 40 ml.min⁻¹).^a

x _c , %	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
0,31	5,25	62,01	0,23	0,43	32,08
1,91	4,43	62,75	0,15	0,41	32,30
2,88	2,68	64,18	0,15	0,41	32,58
3,55	2,09	64,66	0,14	0,40	32,67
4,23	2,03	64,65	0,14	0,53	32,62
4,93	1,69	65,00	0,17	0,38	32,76
6,39	1,86	64,87	0,16	0,36	32,71
7,92	1,55	65,14	0,16	0,35	32,79
9,47	1,55	65,14	0,16	0,35	32,79
11,04	1,52	65,18	0,16	0,37	32,81
12,62	1,49	65,18	0,16	0,37	32,79
14,22	1,50	65,19	0,15	0,37	32,82
15,81	1,62	65,05	0,16	0,41	32,77
17,39	1,62	65,05	0,16	0,41	32,77

a) A 900°C; p^oSO₂, 1 atm; massa de sólido, 6,00g; fração molar de produtos, excetuando SO₂; CS₂ não detectado.

TABELA XLVII - Distribuição média^a de produtos para a redução de SO₂ sobre coque 10,86% cinzas a diferentes fluxos totais.^b

Fluxo, ml.min ⁻¹	Fração Molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
7,5	3,10±0,40	63,77±0,33	0,26±0,03	0,45±0,03	32,42±0,08
18	2,30±0,16	64,50±1,32	0,28±0,01	0,36±0,01	32,60±0,62
24	2,00±0,46	64,74±0,34	0,16±0,03	0,34±0,08	32,72±0,13
30	2,15±0,67	64,67±0,52	0,09±0,03	0,34±0,06	32,74±0,08
40	1,77±0,34	64,94±0,29	0,16±0,01	0,39±0,05	32,74±0,07

a) Fração molar média calculada entre 3 e 15 % de conversão;

b) A 900°C; p°_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; fração molar de produtos, excetuando SO₂; CS₂ não detectado.

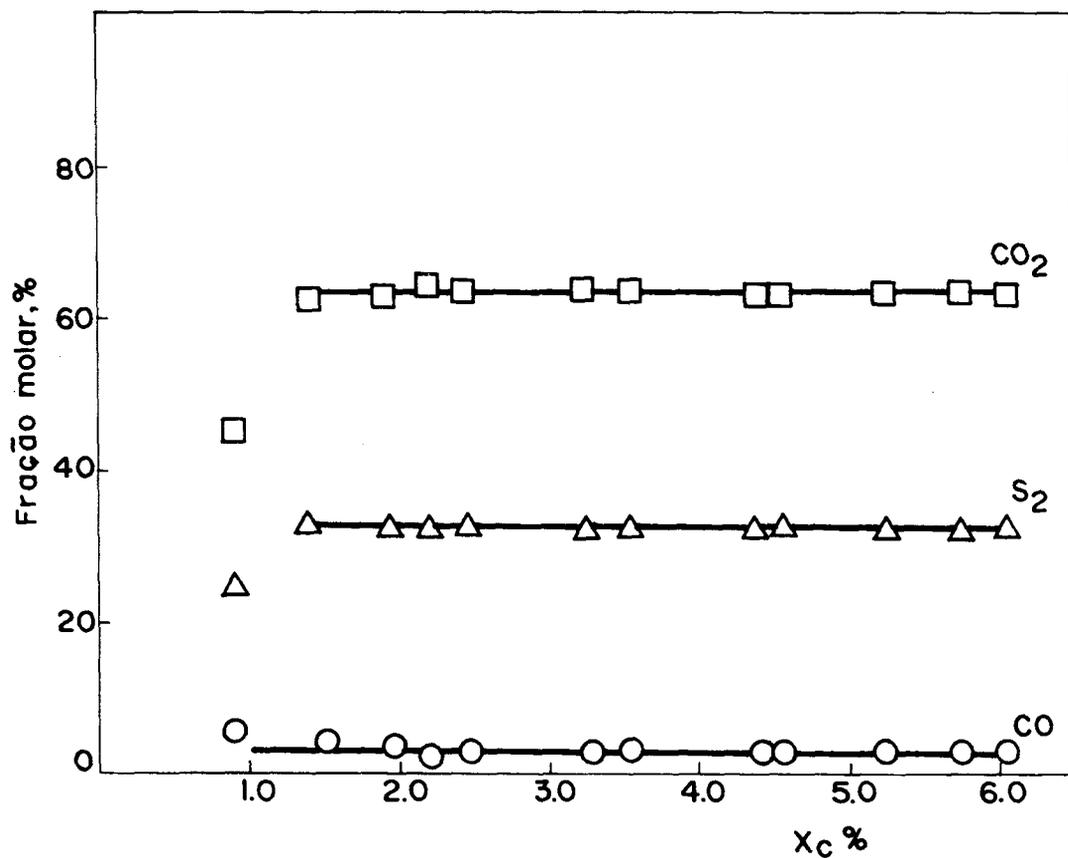


Figura 38 - Distribuição de produtos para fluxo $7,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ na reação entre coque 10,86% cinzas e SO_2 .^a

a) A 900°C ; $p^\circ_{\text{SO}_2}$, 1 atm; massa 6,00g; fração molar de produtos excetuando SO_2 e N_2 ; CS_2 não detectado; COS e H_2S menores que 1%.

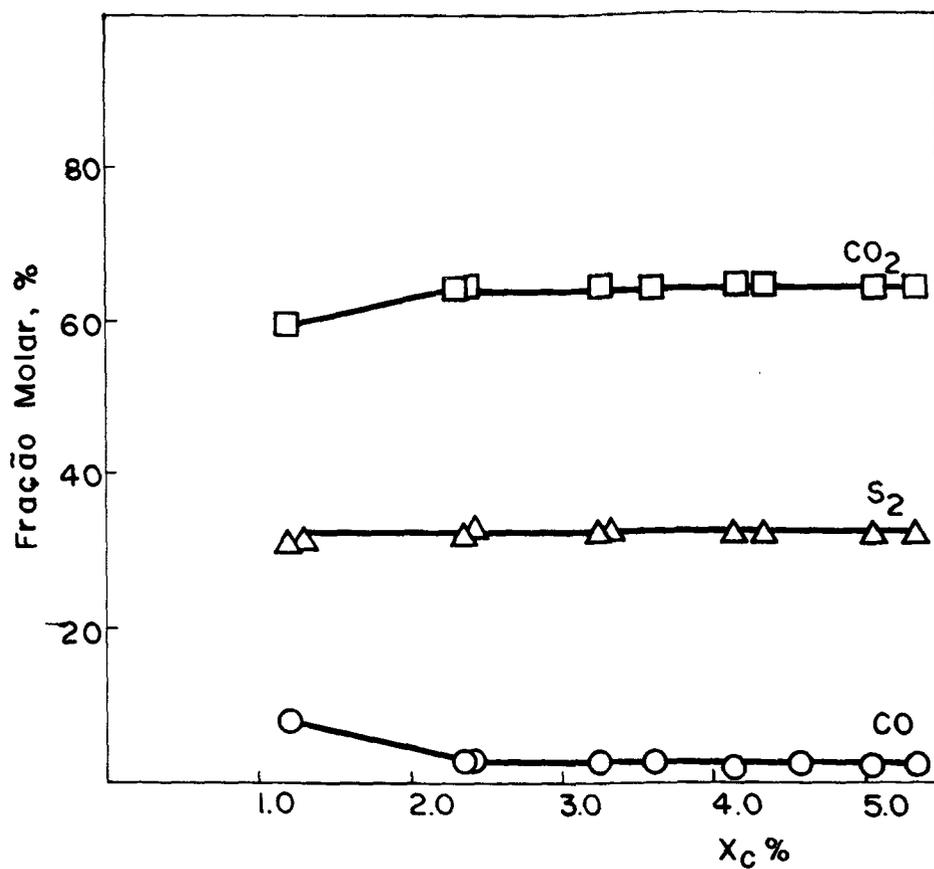


Figura 39 - Distribuição de produtos para a redução de SO_2 com coque 10,86% cinzas para fluxo $18 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Condições de reação: temperatura, 900°C ; $p^\circ_{SO_2}$, 1 atm; massa 6,00g; fração molar de produtos excetuando SO_2 e N_2 ; CS_2 não detectado; COS e H_2S menores que 0,5%.

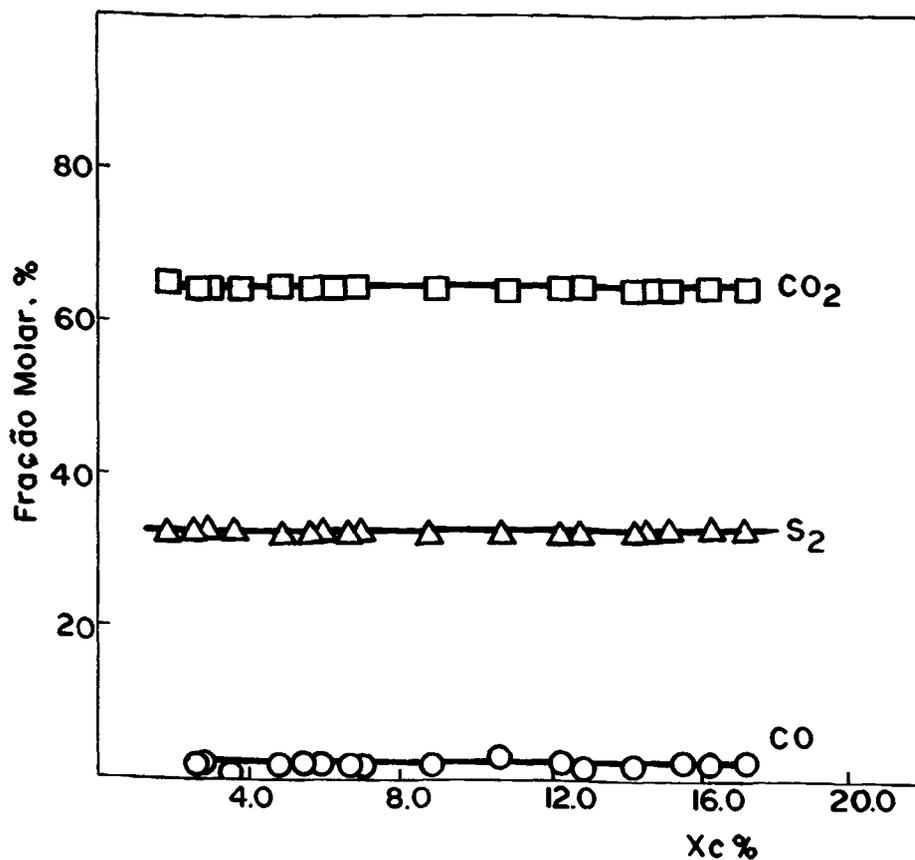


Figura 40 - Distribuição de produtos para a redução de SO_2 com coque 10,86% cinzas para fluxo $24 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Condições de reação: temperatura, 900°C ; $p^\circ_{\text{SO}_2}$, 1 atm; massa 6,00g; fração molar de produtos excetuando SO_2 e N_2 ; CS_2 não detectado; COS e H_2S menores que 0,5%.

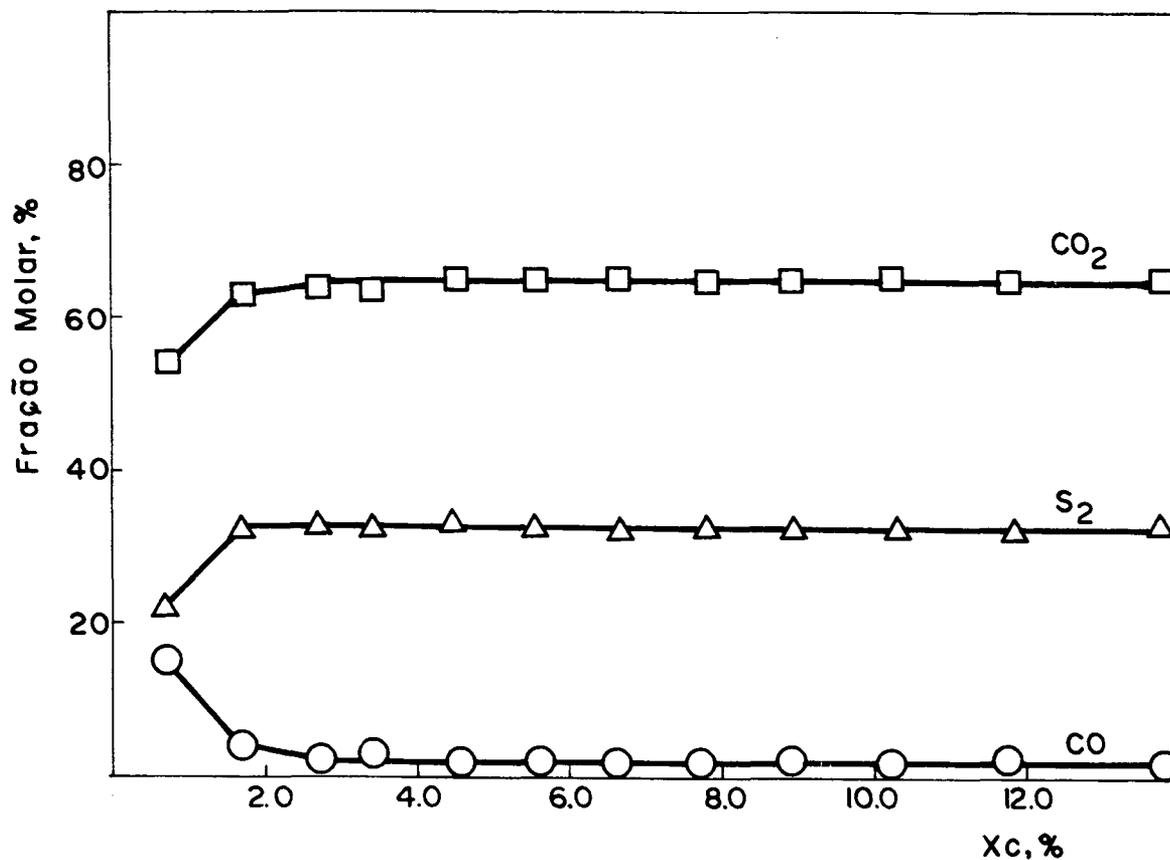


Figura 41 - Distribuição de produtos para a redução de SO₂ com coque 10,86% cinzas para fluxo 30 ml.min⁻¹. Condições de reação: temperatura, 900°C; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa 6,00g; fração molar de produtos excetuando SO₂ e N₂; CS₂ não detectado; COS e H₂S menores que 0,5%.

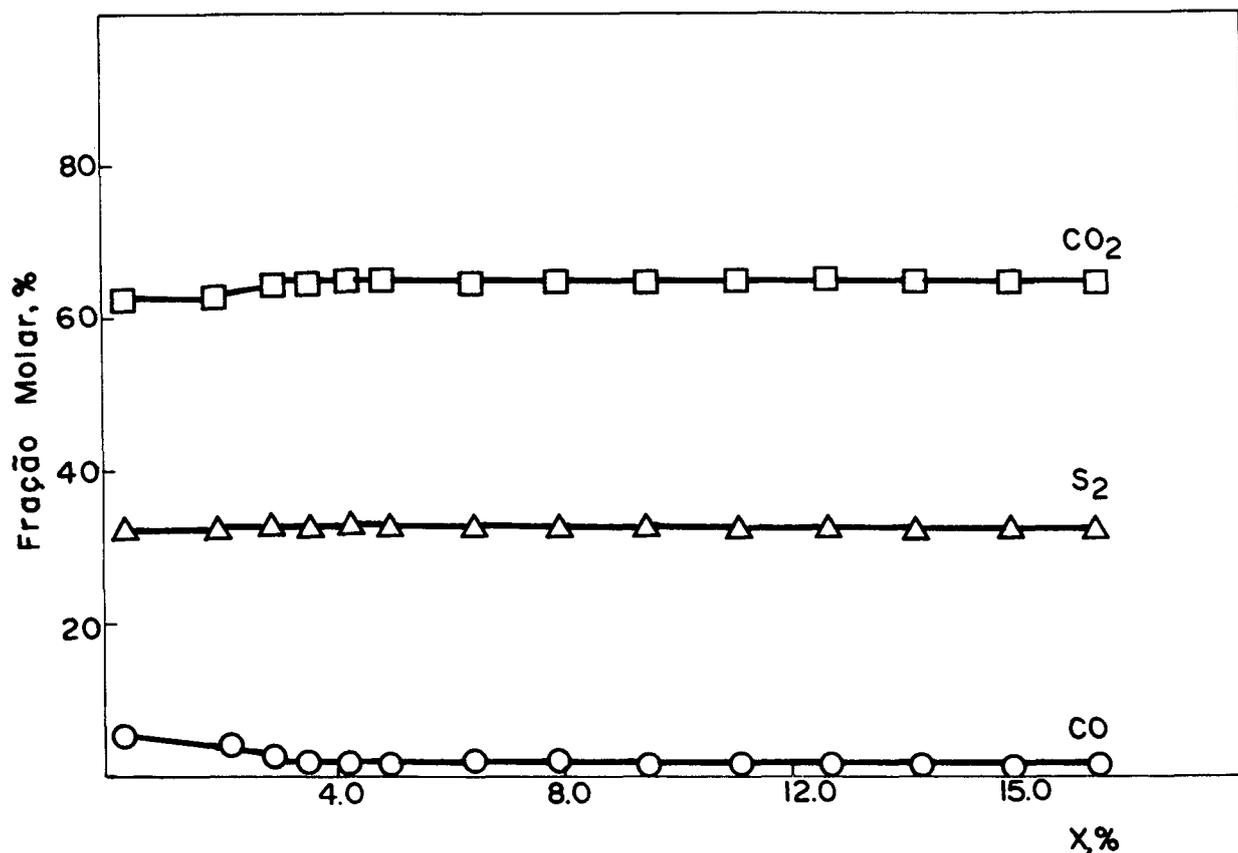


Figura 42 - Distribuição de produtos para a redução de SO_2 com coque 10,86% cinzas para fluxo $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Condições de reação: temperatura, 900°C ; $p^\circ_{\text{SO}_2}$, 1 atm; massa 6,00g; fração molar de produtos excetuando SO_2 e N_2 ; CS_2 não detectado; COS e H_2S menores que 0,5%.

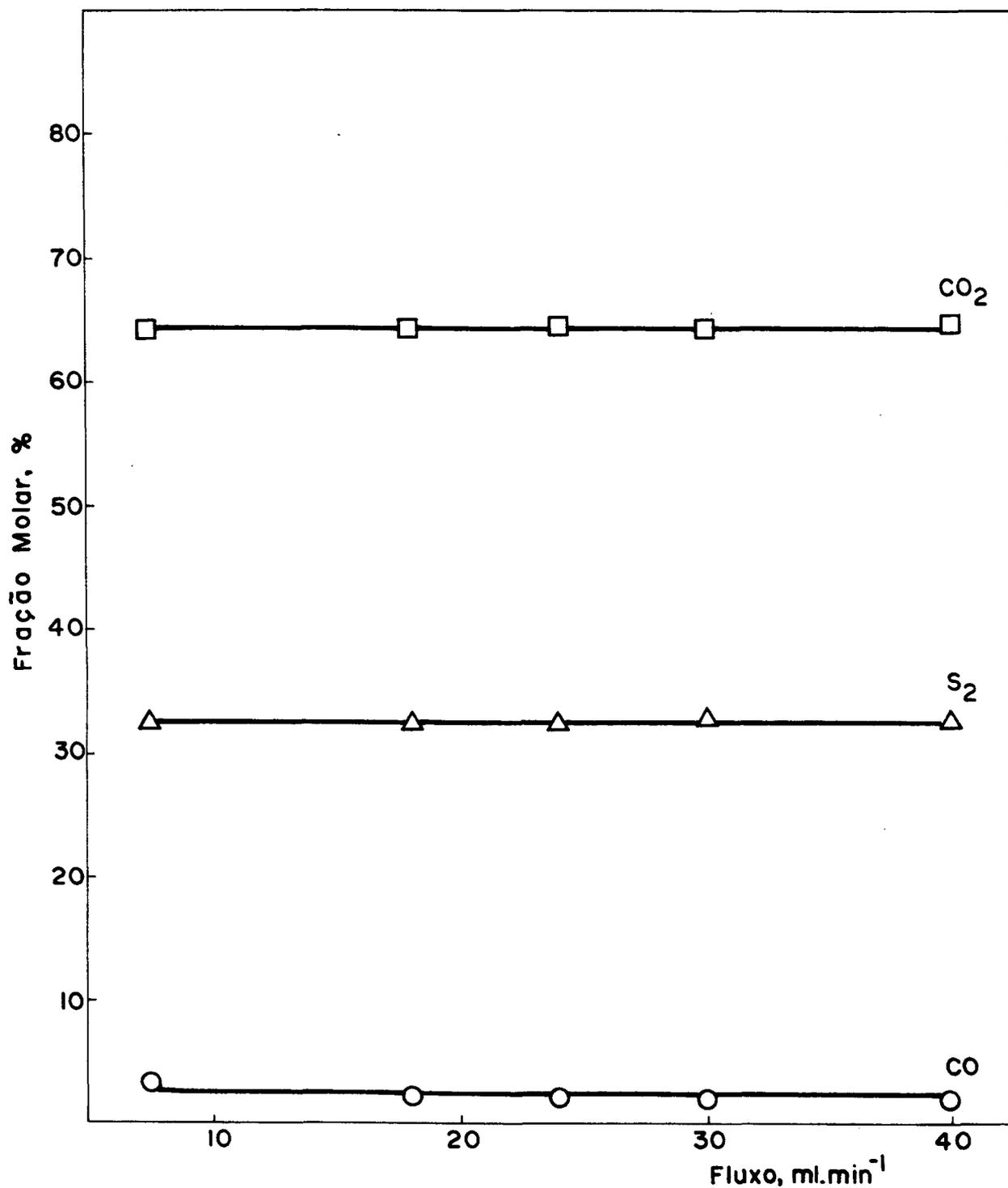


Figura 43 - Distribuição média de produtos no estado estacionário para a redução de SO₂ sobre coque 10,86 % cinzas a diferentes fluxos totais. Condições de reação: temperatura, 900°C; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa 6,00g; fração molar de produtos excetuando SO₂ e N₂; CS₂ não detectado; COS e H₂S menores que 0,5%.

ii. Influência do teor de Cinzas: A presença de matéria mineral em carvões e coques exercem forte influência na sua reatividade, ou seja, nas reações superficiais de consumo de carbono.

Na redução de SO_2 sobre carbono, há um grande número de reações possíveis, algumas que ocorrem na superfície do sólido e outras em fase gasosa e que portanto não seriam influenciadas pela composição da fase sólida.

Os ensaios realizados com coques com diferentes conteúdos de cinzas permitem obter importantes informações sobre o mecanismo da reação a partir da análise dos produtos (Tabela XLVIII a LII). Não foi detectado CS_2 em nenhuma das experiências. Este resultado era esperado num reator diferencial onde a velocidade espacial é alta. O CS_2 é seguramente formado numa reação consecutiva a partir do enxofre elementar formado.^{119, 120}

O H_2S é um subproduto de uma reação secundária e aparece em fração molar menor que 0,5% bem como o COS.

Na Tabela LIII(p.153) e Fig. 44 (p.154) as concentrações de CO_2 , CO e S_2 aparecem como independentes do conteúdo de cinzas. Claramente os dois produtos principais são CO_2 e enxofre, enquanto CO e COS são produtos secundários ou intermediários em reações consecutivas.

iii. Influência da temperatura: A temperatura é uma variável muito importante em sistemas de reações múltiplas. De forma geral o aumento da temperatura favorece os produtos que são formados através das etapas com maior energia de ativação. Portanto a distribuição de produtos é modificada com a temperatura (Tabelas LIV a LIX, p 155 a 160).

Observa-se na Fig. 45 que acima de 900°C há uma sensível diminuição da quantidade de CO_2 e aumento da quantidade de CO, como observado em vários trabalhos.^{10, 121, 122}

Os resultados para a redução do coque desmineralizado também mostram que acima de 900°C , há uma diminuição da quantidade de CO_2 e S_2 nos produtos e aumento da quantidade de CO e COS (Fig. 46, p. 162 e Tabela LX, p.163).

TABELA XLVIII - Distribuição de produtos na reação de coque desmineralizado 6,28% cinzas com SO₂.^a

x _c , %	Fração Molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
0,72	23,81	46,58	0,24	0,31	29,05
1,99	23,82	46,59	0,23	0,31	29,06
2,98	10,88	57,27	0,32	0,41	31,09
3,30	8,23	59,56	0,25	0,33	31,62
4,32	5,12	62,13	0,25	0,34	32,16
4,99	3,65	63,41	0,23	0,28	32,46
5,65	3,52	63,47	0,23	0,34	32,42
6,32	3,21	63,77	0,23	0,31	32,48
6,98	3,02	63,89	0,23	0,34	32,49
7,63	2,79	64,12	0,23	0,31	32,58
8,93	2,63	64,25	0,20	0,30	32,61
9,26	2,63	64,24	0,23	0,32	32,58
10,55	2,64	64,26	0,20	0,32	32,61
11,20	2,61	64,27	0,23	0,32	32,58
11,84	2,67	64,21	0,23	0,32	32,59
12,48	3,12	63,85	0,23	0,29	32,53
13,12	2,54	64,32	0,21	0,27	32,63
14,71	2,59	64,31	0,17	0,26	32,63
15,67	2,59	64,31	0,17	0,26	32,63

a) Fração molar excetuando SO₂; Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo total, 30 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; CS₂ não detectado.

TABELA XLIX - Distribuição de produtos na reação de coque desmineralizado 6,76% cinzas com SO₂.^a

x _c , %	Fração Molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
1,99	25,47	43,23	0,36	4,17	26,71
4,42	10,53	55,15	0,40	5,21	28,66
6,38	4,73	60,73	0,42	3,70	30,38
9,01	2,96	62,25	0,40	3,61	30,76
11,69	1,77	63,54	0,35	3,10	31,24
13,29	1,52	64,25	0,29	2,11	31,83
19,14	1,40	64,65	0,29	1,50	32,17
20,11	1,37	64,55	0,24	1,74	32,07
21,43	1,46	64,61	0,27	1,51	32,16
22,69	1,40	64,64	0,24	1,57	32,15
23,54	1,92	64,70	0,25	1,55	32,17
24,31	1,32	64,80	0,22	1,43	32,23

a) Fração molar excetuando SO₂; Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo total, 30 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; CS₂ não detectado.

TABELA L - Distribuição de produtos na reação de coque desmineralizado 7,16% cinzas com SO₂.^a

x _c , %	Fração Molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
1,48	9,90	58,15	0,32	0,35	31,30
2,76	5,56	61,74	0,41	0,28	31,99
3,46	4,58	62,56	0,38	0,30	32,18
4,15	3,83	63,20	0,41	0,27	32,29
4,85	3,77	63,26	0,38	0,30	32,00
5,55	3,60	63,22	0,89	0,30	32,00
6,97	3,36	63,39	1,03	0,29	31,96
7,68	3,33	63,50	0,72	0,29	32,15
8,39	3,44	63,44	0,61	0,29	32,21
9,46	3,46	63,47	0,48	0,29	32,29
9,82	3,50	63,46	0,40	0,29	32,34
10,17	3,50	63,54	0,32	0,24	32,43
12,29	3,62	63,48	0,16	0,24	32,50
12,64	3,34	63,69	0,14	0,27	32,54
12,98	3,62	63,50	0,11	0,23	32,53
13,95	3,78	63,34	0,12	0,24	32,52
14,26	3,79	63,37	0,12	0,21	32,51
14,56	3,86	63,33	0,09	0,19	32,53

a) Fração molar excetuando SO₂; Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo total, 30 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; CS₂ não detectado.

TABELA LI - Distribuição de produtos na reação de coque des-mineralizado 8,03% cinzas com SO₂.^a

x _c , %	Fração Molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
1,14	9,29	57,27	0,92	2,68	29,84
3,40	6,26	60,34	0,53	1,81	31,03
5,22	4,84	61,67	0,43	1,64	31,43
6,57	5,65	60,88	0,50	1,84	31,15
7,01	5,58	60,98	0,44	1,79	31,23
7,86	5,31	61,43	0,58	1,25	31,45
8,72	5,06	61,43	0,39	1,78	31,34
9,56	4,97	61,48	0,40	1,78	31,35
12,23	5,37	60,93	0,32	2,26	31,08
14,14	5,46	61,33	0,31	2,19	31,13
15,15	4,86	61,14	0,29	2,76	30,94
23,92	4,89	61,12	0,30	2,75	30,94

a) Fração molar excetuando SO₂; Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo total, 30 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; CS₂ não detectado.

TABELA LII - Distribuição de produtos na reação de coque
10,86% de cinzas com SO₂.^a

x _c , %	Fração Molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
1,38	56,24	19,57	0,49	0,18	23,65
1,76	17,10	52,02	0,41	0,45	29,97
2,67	15,41	53,46	0,42	0,45	30,26
2,90	8,30	59,43	0,36	0,45	31,51
3,30	8,30	59,43	0,36	0,45	31,51
3,75	5,64	61,68	0,30	0,41	32,01
4,00	4,41	62,69	0,30	0,41	32,20
4,26	2,89	63,95	0,28	0,42	32,46
5,31	2,65	64,19	0,24	0,38	32,54
5,58	2,47	64,36	0,24	0,37	32,57
6,13	2,47	64,36	0,24	0,37	32,57
6,67	1,88	64,86	0,20	0,34	32,72
14,10	1,87	64,89	0,20	0,30	32,71
15,01	1,51	65,18	0,17	0,34	32,83
15,65	1,67	65,07	0,15	0,30	32,81
16,26	1,59	65,18	0,15	0,27	32,84
16,86	1,56	65,16	0,15	0,28	32,82
17,75	1,61	65,12	0,16	0,19	32,82
18,60	1,86	64,93	0,16	0,26	32,79
20,01	1,89	64,92	0,16	0,26	32,80
20,57	1,75	65,04	0,13	0,26	32,82

a) Fração molar excetuando SO₂; Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo total, 30 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; CS₂ não detectado.

TABELA LIII- Distribuição média^a de produtos na redução de SO₂ sobre coques com diferentes conteúdos de cinzas.^b

% Cinzas	Fração Molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
6,28	3,02±0,66	63,65±1,19	0,22±0,02	0,31±0,03	32,53±0,12
6,76	1,99±1,03	63,87±1,28	0,31±0,07	1,55±0,10	32,17±0,31
7,16	3,64±0,30	63,38±3,06	0,41±0,30	0,28±0,06	32,32±1,46
8,03	5,30±0,67	61,16±0,35	0,41±0,09	1,99±0,44	31,19±0,18
10,86	2,36±1,11	64,47±0,96	0,21±0,07	0,32±0,07	32,63±0,24

a) Fração molar de produtos, média calculada entre 3 e 15 % de conversão, excetuando SO₂; b) Condições de reação: temperatura, 900°C; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; fluxo, 30 ml.min⁻¹; CS₂ não detectado.

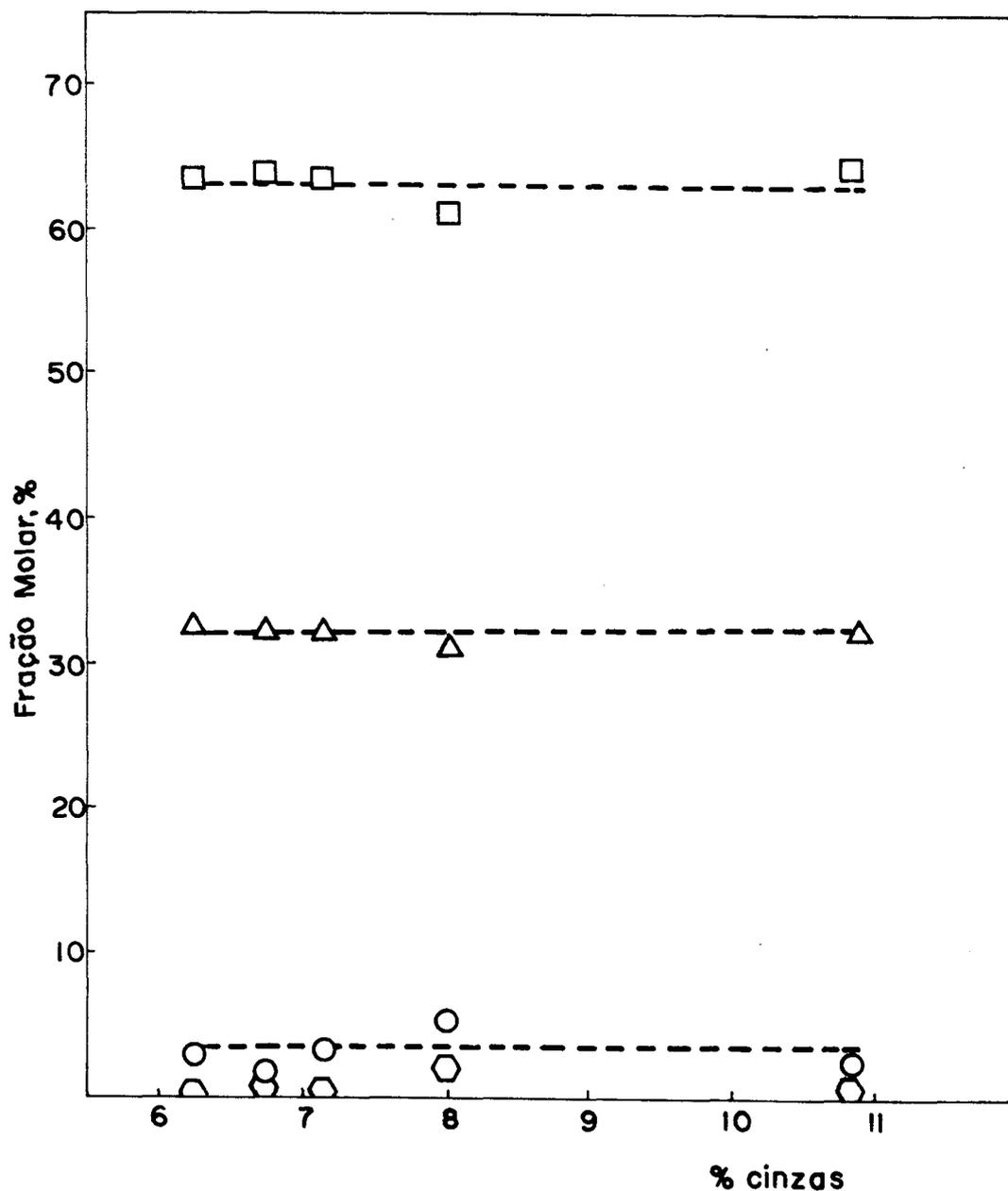


Figura 44 - Distribuição média de produtos no estado estacionário, na reação de coques com SO₂.^a

(○) CO; (□) CO₂; (Δ) S₂; (◇) COS.

a) A 900°C; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa 6,00g; fluxo, 30 ml.min⁻¹; fração molar de produtos excetuando SO₂ e N₂; CS₂ não detectado; H₂S menor que 0,5%.

TABELA LIV - Distribuição de produtos na reação de coque
10,86% cinzas e SO₂ a 800°C.^a

x _c , %	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
0,56	62,63	14,50	nd ^b	nd ^b	22,92
1,01	58,53	14,76	0,13	0,13	23,40
1,14	47,97	26,58	0,19	0,19	25,17
1,82	22,71	47,44	0,37	0,37	29,12
3,12	19,44	50,31	0,31	0,31	29,78
3,24	19,10	50,47	0,31	0,31	29,81
3,46	20,10	50,08	0,17	0,17	29,72
3,56	20,27	49,57	0,17	0,17	29,64
3,66	20,14	49,66	0,17	0,17	29,69
3,82	20,14	49,58	0,17	0,17	29,61
3,92	21,63	48,27	0,17	0,17	29,41
4,02	21,63	48,27	0,17	0,17	29,41
4,12	20,32	49,47	0,18	0,18	29,68
4,24	20,35	49,57	0,17	0,17	29,74
4,33	20,32	49,56	0,18	0,18	29,77
4,53	20,28	49,48	0,17	0,17	29,72
4,63	19,79	49,91	0,17	0,17	29,78
4,99	19,49	50,17	0,17	0,17	29,83
5,14	19,49	50,17	0,17	0,17	29,83
5,45	19,49	50,17	0,17	0,17	29,83

a) A 900°C; p°_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; fração molar de produtos, excetuando SO₂; CS₂ não detectado; b) não detectado.

TABELA LV - Distribuição de produtos na reação de coque
10,86% cinzas e SO₂ a 850°C.^a

x _c , %	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
0,82	19,71	50,00	nd ^b	0,41	29,88
1,09	14,13	54,70	nd	0,39	30,78
1,18	12,91	55,67	nd	0,39	31,03
1,36	12,50	56,10	nd	0,39	31,10
1,54	11,99	56,49	nd	0,40	31,12
1,72	11,55	56,88	nd	0,29	31,28
1,89	11,22	57,04	nd	0,32	31,11
2,23	10,78	57,38	0,31	0,31	31,13
2,40	10,42	57,61	0,31	0,41	31,26
2,66	10,36	57,77	0,30	0,40	31,27
2,92	10,21	57,90	0,20	0,39	31,31
3,10	10,29	57,77	0,29	0,29	31,26
3,38	10,03	58,07	0,29	0,29	31,33
3,65	10,31	57,78	0,30	0,30	31,22
4,00	9,95	58,13	0,30	0,30	31,33
4,09	10,14	57,95	0,30	0,30	31,31
4,18	10,02	58,04	0,30	0,30	31,25

a) A 900°C; p°_{so2}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; fração molar de produtos, excetuando SO₂; CS₂ não detectado; b) não detectado.

TABELA LVI - Distribuição de produtos na reação de coque
10,86% cinzas e SO₂ a 950°C.^a

$x_c, \%$	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
1,44	27,10	43,79	0,21	0,44	28,46
3,07	6,90	60,52	0,25	0,60	31,73
4,56	2,53	64,25	0,12	0,53	32,56
6,60	1,56	65,01	0,18	0,58	32,66
7,47	1,51	64,98	0,22	0,66	32,59
8,34	0,88	65,92	nd ^b	nd	33,18
9,19	1,57	65,02	0,18	0,57	32,67
14,26	1,32	65,29	0,16	0,46	32,77
15,08	0,92	65,88	nd	nd	33,18
17,47	1,19	65,34	0,17	0,51	32,77
18,27	1,47	65,16	0,14	0,45	32,76

a) A 900°C; $p^{\circ}_{SO_2}, 1 \text{ atm}$; massa de sólido, 6,00 g; fração molar de produtos, excetuando SO₂; CS₂ não detectado; b) não detectado.

TABELA LVII- Distribuição de produtos na reação de coque
10,86% cinzas e SO₂ a 1000°C.^a

x _c , %	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	S ₂
3,16	21,42	47,82	0,29	1,78	28,68
6,17	6,88	59,33	0,54	2,87	30,40
8,90	3,92	61,94	0,46	2,62	31,06
10,19	2,61	62,87	0,49	2,90	31,11
11,61	2,22	63,60	0,46	2,12	31,60
14,40	1,92	63,44	0,52	2,90	31,21
19,20	1,40	64,07	0,46	2,29	31,51
35,30	1,41	64,23	0,31	2,29	31,74
35,89	1,73	64,06	0,32	2,14	31,75
37,03	1,57	64,25	0,37	1,98	31,84
39,72	1,59	64,32	0,29	1,84	31,96
40,25	1,58	64,36	0,31	1,81	31,97
41,27	1,61	64,36	0,26	1,73	32,02
42,27	1,84	64,20	0,25	1,72	32,02
45,11	1,46	64,56	0,26	1,59	32,12
50,20	1,87	64,57	0,17	1,97	32,44

a) A 900°C; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; fração molar de produtos, excetuando SO₂.

TABELA LVIII-Distribuição de produtos na reação de coque
10,86% cinzas e SO₂ a 1050°C.^a

$x_c, \%$	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
5,01	26,91	33,72	6,79	16,52	0,49	15,57
11,39	11,39	45,46	5,22	19,97	0,53	17,44
17,44	12,17	46,86	3,72	16,86	0,40	20,00
23,24	6,46	54,57	2,47	11,70	0,27	24,47
26,01	5,18	56,26	2,10	10,76	0,19	25,50
28,30	3,02	45,50	0,79	6,39	0,84	21,43
49,30	1,63	63,66	0,23	1,52	nd ^b	31,33
52,48	1,49	63,99	0,16	2,75	nd	31,60
56,16	1,41	63,89	0,31	2,98	nd	31,38
59,72	1,03	64,50	0,26	2,40	nd	31,79
61,41	1,64	64,17	0,24	2,09	nd	31,85
63,01	1,37	64,40	0,23	2,10	nd	31,91
74,03	1,50	64,41	0,16	1,93	nd	32,02

a) A 900°C; $p^{\circ}_{SO_2}$, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; fração molar de produtos, excetuando SO₂; b) não detectado.

TABELA LIX - Distribuição média^a de produtos para a redução de SO₂ sobre coque 10,86% cinzas a diferentes temperaturas.^b

T, °C	Fração Molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
800	20,28±0,90	49,54±0,79	0,20±0,06	0,20±0,06	nd ^c	29,67±0,19
850	10,85±0,93	57,37±0,74	0,29±0,03	0,32±0,10	nd	31,19±0,14
900	2,36±1,11	64,47±0,96	0,21±0,07	0,32±0,07	nd	32,63±0,24
950	1,44±0,46	65,21±0,47	0,17±0,03	0,54±0,07	nd	32,79±0,22
1000	1,91±0,64	64,07±0,47	0,34±0,10	2,10±0,40	nd	31,79±0,35
1050	8,80±3,03	50,79±4,69	3,38±1,22	14,82±3,77	0,45±0,23	21,85±3,28

a) Fração molar média entre 3 e 15 % de conversão de carbono;

b) A 900°C; p°_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; fração molar de produtos, excetuando SO₂; fluxo, 30 ml.min⁻¹; c) não detectado.

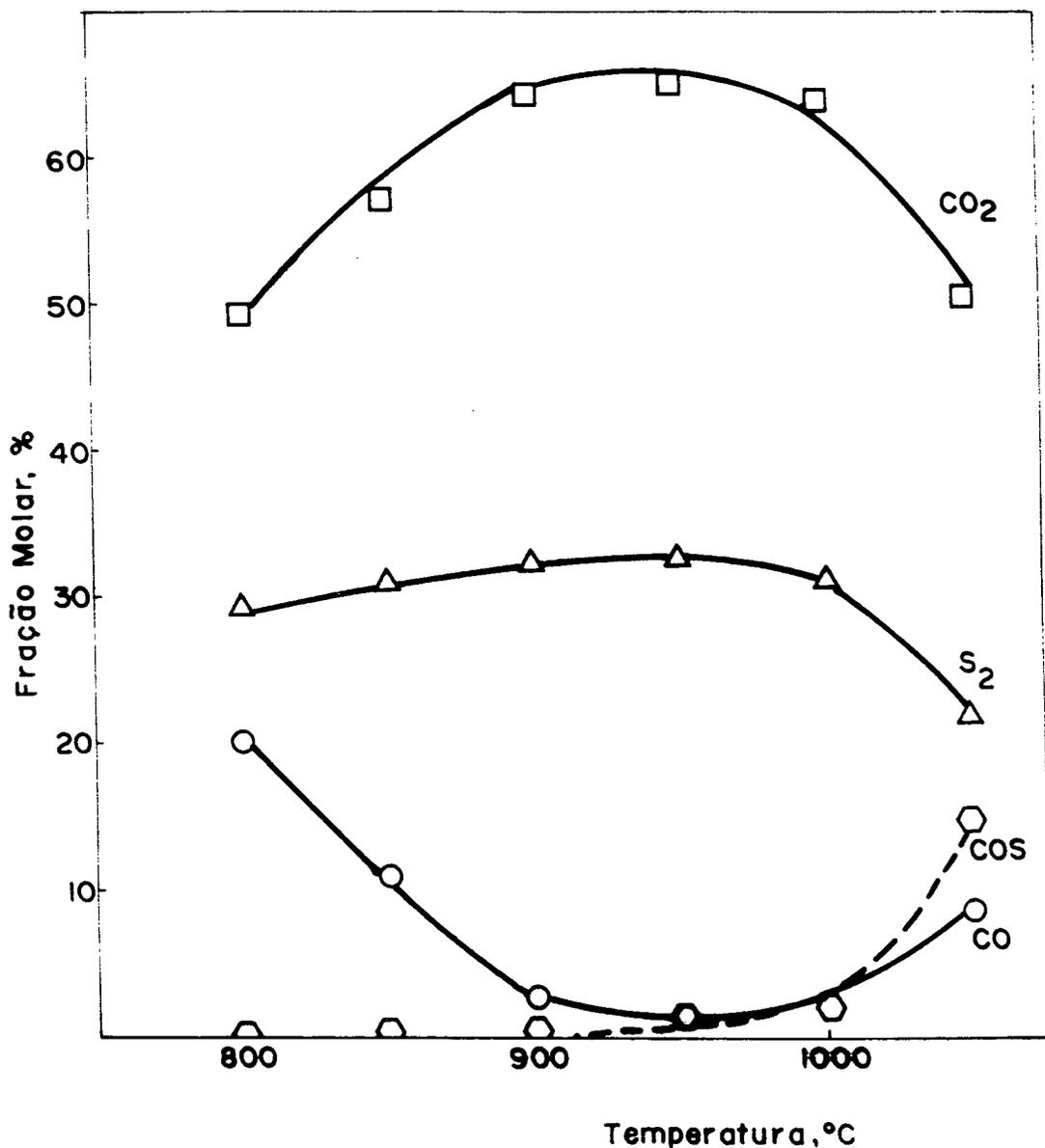


Figura 45 - Distribuição média de produtos, no estado estacionário, para a reação de coque 10,86% cinzas e SO_2 a diferentes temperaturas.^a

a) Condições de reação: $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 1 atm; massa 6,00g; fluxo, $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; fração molar de produtos excetuando SO_2 ; CS_2 não detectado; COS e H_2S menores que 0,5%.

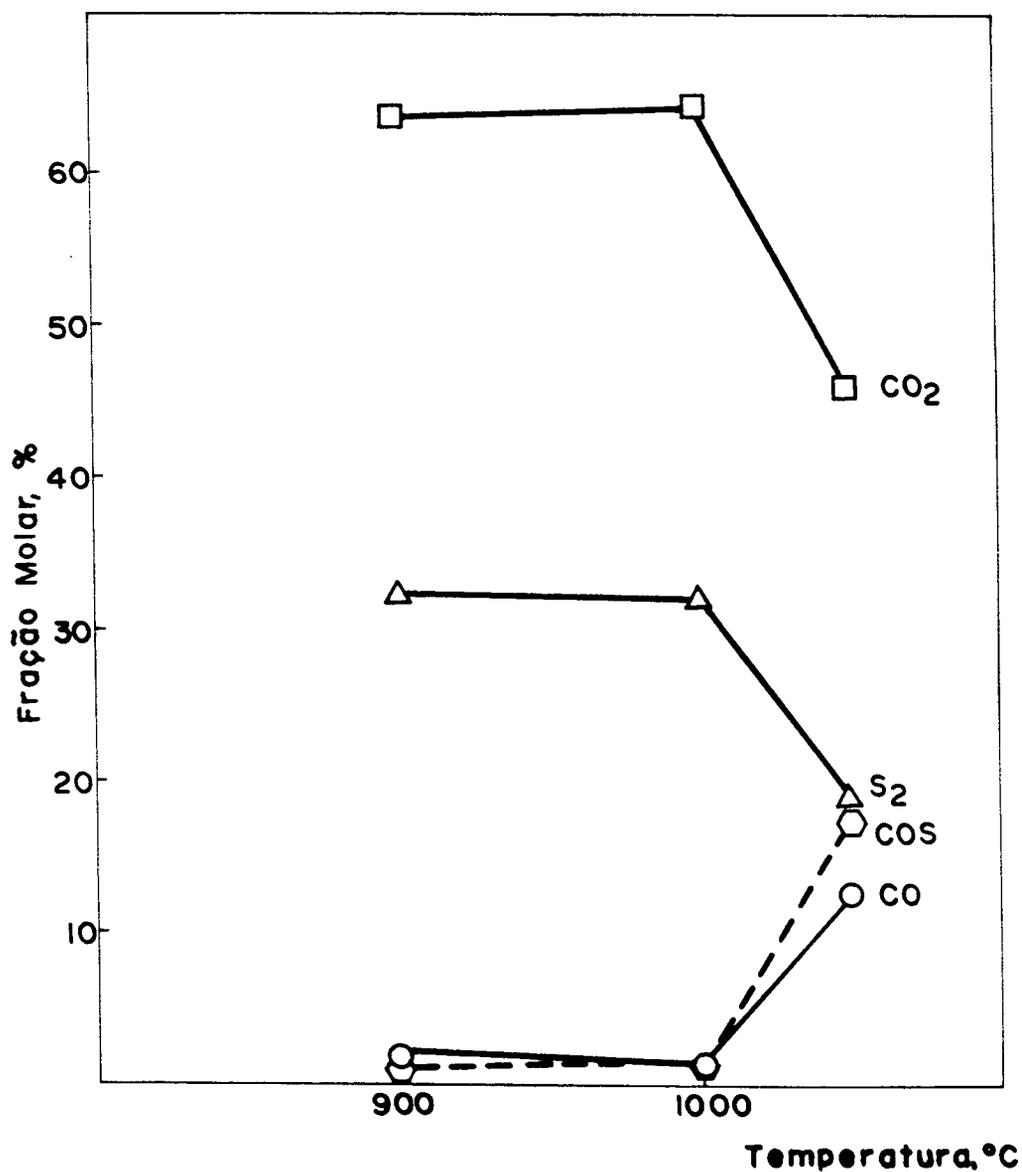


Figura 46 - Distribuição média de produtos, no estado estacionário, para a reação de coque 6,76% cinzas e SO₂ a diferentes temperaturas.^a

a) Condições de reação: $p^{\circ}_{SO_2}$, 1 atm; massa, 6,00g; fluxo, 30 ml.min⁻¹; fração molar de produtos excluindo SO₂; CS₂ não detectado; COS e H₂S menores que 0,5%.

TABELA LX - Distribuição média^a de produtos para a reação de coque desmineralizado 6,76 % cinzas com SO₂ a diferentes temperaturas.^b

T, °C	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
900	1,99	63,87	0,31	1,55	nd ^c	32,17
1000	1,39	64,55	0,24	1,74	nd	32,07
1050	12,70	46,13	3,68	17,44	1,03	19,01

a) Fração molar média entre 3 e 15 % de conversão de carbono;

b) Condições de reação: p°_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00 g; fluxo, 30 ml.min⁻¹; c) não detectado.

Caracterização por espectroscopia de FTIR

Após a reação do coque com SO_2 os sólidos foram analisados como mostra a Fig. 47. Todas as amostras apresentaram a banda de OH devido à adsorção física de água e a banda a 1640 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=C.

Após 9,22% de conversão de carbono, o espectro da amostra de coque mostrou um aumento de intensidade da banda a 1080 cm^{-1} . A Tabela XLI resume as bandas de absorção FTIR e a atribuição dessas bandas.

A presença de aluminossilicatos nas cinzas do coque provoca o aparecimento da banda na região $1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$. O aumento da intensidade dessa banda em relação à banda a 1600 cm^{-1} (atribuída ao estiramento C=C), deve ser consequência do aumento de sua concentração relativa provocado pelo consumo de carbono.

A presença de uma banda a aproximadamente 470 cm^{-1} pode estar associada a enxofre elementar (S_8) adsorvido na superfície¹¹¹, que é formado na redução direta do SO_2 . Não foi observado nos espectros a banda C-S, que deveria aparecer a $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$.

TABELA XLI - Bandas de absorção FTIR para coque após diferentes tratamentos.

	Frequência, cm^{-1}	Atribuição
<u>Coque Original</u>	3448	OH associado
	1640	C=C
	1093	aluminossilicatos(Si-O)
<u>Coque-9,22% conversão</u>	3340	OH associado
	1640	C=C
	1081	aluminossilicatos(Si-O)
	473	S-S (S_8)*
<u>Coque desmineralizado - 20,90% de conversão</u>	3440	OH associado
	1640	C=C
	1076	aluminossilicatos(Si-O)
	468	S-S (S_8)

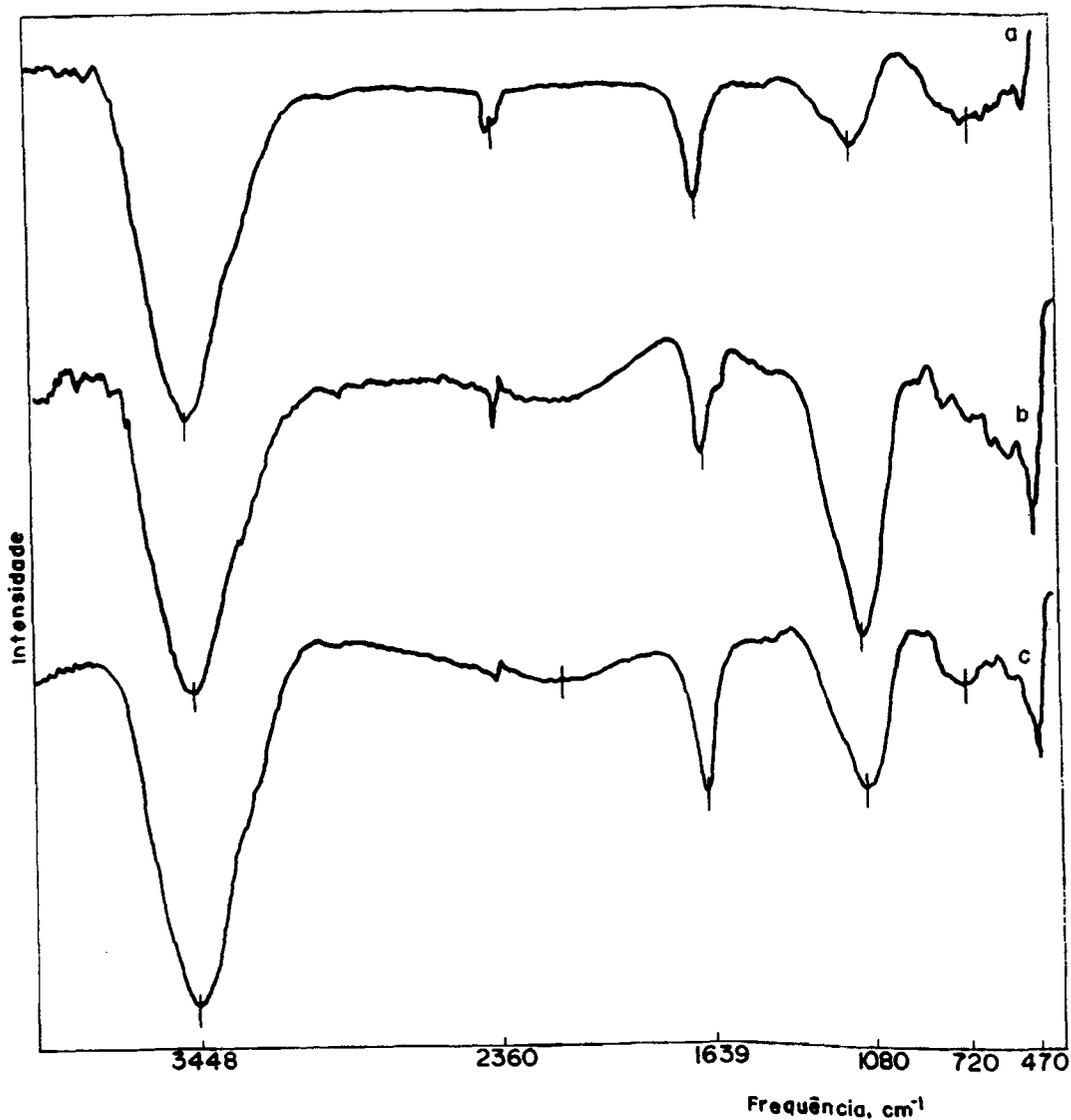


Figura 47 - Espectros FTIR de coques após diferentes tratamentos com SO₂; a) coque 10,86% cinzas sem reação; b) coque 10,86% cinzas após 9,22% de conversão de carbono a 900°C, fluxo 40 ml.min⁻¹, p^o_{SO2} 1 atm, massa 6,0 g; c) coque 6,76 % cinzas, após 20,90% de convesão a 900°C, fluxo, 30 ml.min⁻¹, p^o_{SO2}, 1 atm, massa, 6,0 g.

5.3.4 - Carvão Vegetal

5.3.4.1 - Cinética

O estudo cinético da redução de SO_2 sobre carvão vegetal foi realizado de forma semelhante à redução com grafite ou coque, determinando a influência do fluxo total, da pressão parcial de SO_2 , da temperatura e da granulometria do sólido, bem como o efeito de sais adicionados à superfície do sólido por impregnação.

i. Efeito do fluxo total na reatividade com SO_2 . De forma geral, a velocidade de escoamento do fluido e o tamanho das partículas tem efeito muito menos pronunciado sobre a reação química do que sobre a transferência de massa. Um aumento significativo da velocidade global do processo com o aumento da velocidade do fluido indica que a transferência de massa através da camada fluida é controladora da velocidade.

O aumento do fluxo total do fluido, na faixa de 18 a 190 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (Tabela LXII, p.168 e Fig. 48, p.167) resultou em aumento da reatividade para fluxos até 110 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, indicando que a baixos fluxos a velocidade global do processo é controlada pela transferência de massa de reagentes/produtos através da camada gasosa ao redor das partículas, e a cinética química é rápida. Acima de 110 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, a velocidade global do processo é controlada pela cinética química a 900°C.

A altas temperaturas, a reação química se processa rapidamente quando comparada aos processos de transferência de massa e difusão nos poros, então as medidas cinéticas são significativamente afetadas por esses processos. A temperaturas mais baixas, as etapas de transferência de massa e difusão nos poros processam-se rapidamente comparadas com a velocidade de reação química, de forma que as medidas cinéticas representam a cinética intrínseca da reação C- SO_2 . Por essa razão, o estudo cinético da redução de SO_2 sobre o carvão vegetal foi realizado a 650°C, onde estudos preliminares a diferentes fluxos totais mostraram que a velocidade do processo não é controlada por difusão gasosa.

A redução de SO_2 sobre coque metalúrgico é controlada por difusão acima de 1200°C⁶⁹, enquanto quando a

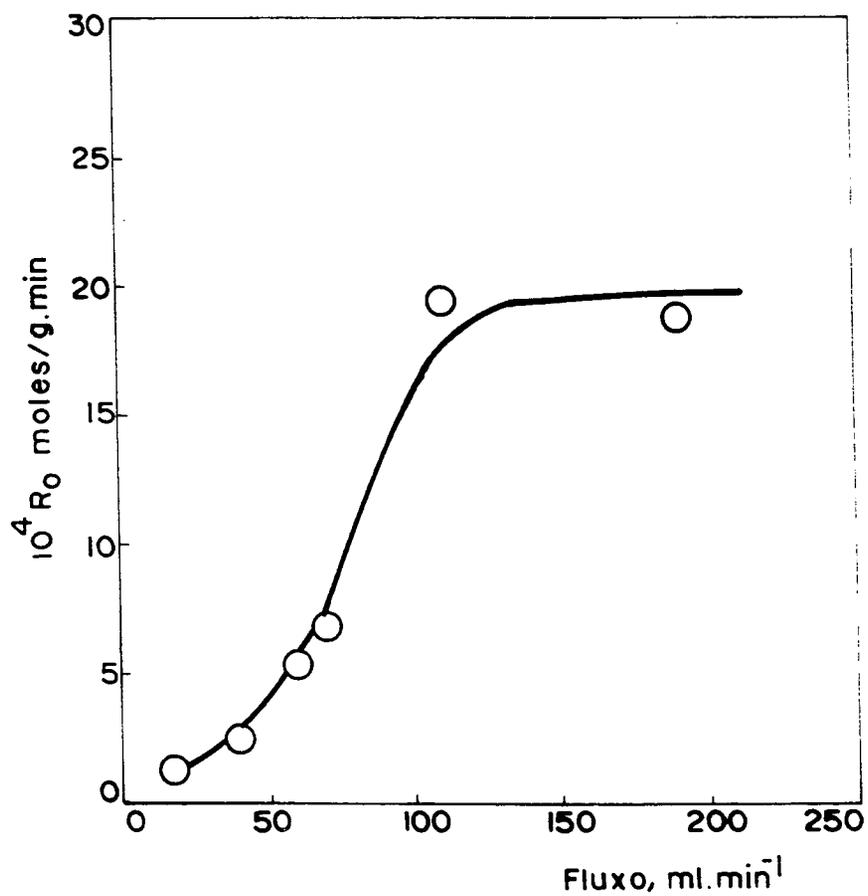


Figura 48 - Reatividade de carvão vegetal com SO₂ a diferentes fluxos.^a
a) Condições de reação: temperatura, 900°C; massa, 6,00g; p^o_{SO₂}, 0,5 atm.

Tabela LXII - Efeito do fluxo total na reatividade do carvão vegetal com SO₂.^a

Fluxo total, ml.min ⁻¹	10 ⁴ R _o , moles.g ⁻¹ min ⁻¹
18	1,32
40	2,51
60	5,35
70	6,95
110	19,60
190	18,88

a) Condições de reação: temperatura, 900°C; p°_{SO₂}, 0,5 atm; massa de sólido, 6,0 g.

fonte de carbono é negro de fumo, a velocidade de redução de SO_2 começa a ser influenciada por difusão a temperatura acima de 960°C .¹¹

O ajuste dos dados experimentais na equação de Arrhenius (Fig. 49, p.170 e Tabela LXIII, p.171) mostra que a redução de SO_2 sobre carvão vegetal é influenciada pela difusão a temperatura acima de 700°C . O valor da energia de ativação aparente para o processo controlado por difusão é pequeno ($E_{a_p} = 27,46 \text{ KJ.mol}^{-1}$), típico de reações controladas por difusão, enquanto o processo controlado pela cinética intrínseca é mais ativado, com energia de ativação aparente de $92,50 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Esta energia de ativação é menor do que a energia de ativação observada para a redução de SO_2 sobre coque catarinense ou grafite. Estudos da relação entre a reatividade e estrutura para coques mostraram que a energia de ativação da oxidação do coque com oxigênio do ar aumenta com o aumento da ordem dos átomos de carbono nas camadas empacotadas, com a ordem das estruturas bi-dimensionais e diminuição da quantidade de carbono amorfo.¹²³ De fato, carvão vegetal é a fonte de carbono mais amorfa das estudadas neste trabalho, como revelaram os resultados por XPS e difração de raios-X (Fig. 10, p.54 e 16, p.76).

Os estudos de Lepsoe⁶⁹ da redução de SO_2 sobre dois tipos de coques resultaram em energia de ativação aparente de $192 - 213 \text{ KJ.mol}^{-1}$, enquanto Abramowitz¹¹ encontrou 202 KJ.mol^{-1} para a redução de SO_2 sobre negro de fumo.

ii. Efeito da pressão parcial. A influência da pressão parcial de SO_2 na faixa de $0,25$ a $1,0$ atm na reatividade do carvão vegetal foi avaliada na região onde a velocidade global é controlada pela cinética intrínseca, isto é, a temperatura de 650°C . Observa-se na Fig. 50 que a relação reatividade versus pressão parcial é linear, tal como foi observado na reação entre grafite e SO_2 , mostrando que a dependência da concentração de SO_2 na reatividade inicial é de primeira ordem. A inclinação da reta corresponde à constante de velocidade de segunda ordem, sendo igual a $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ moles.min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ a 650°C .

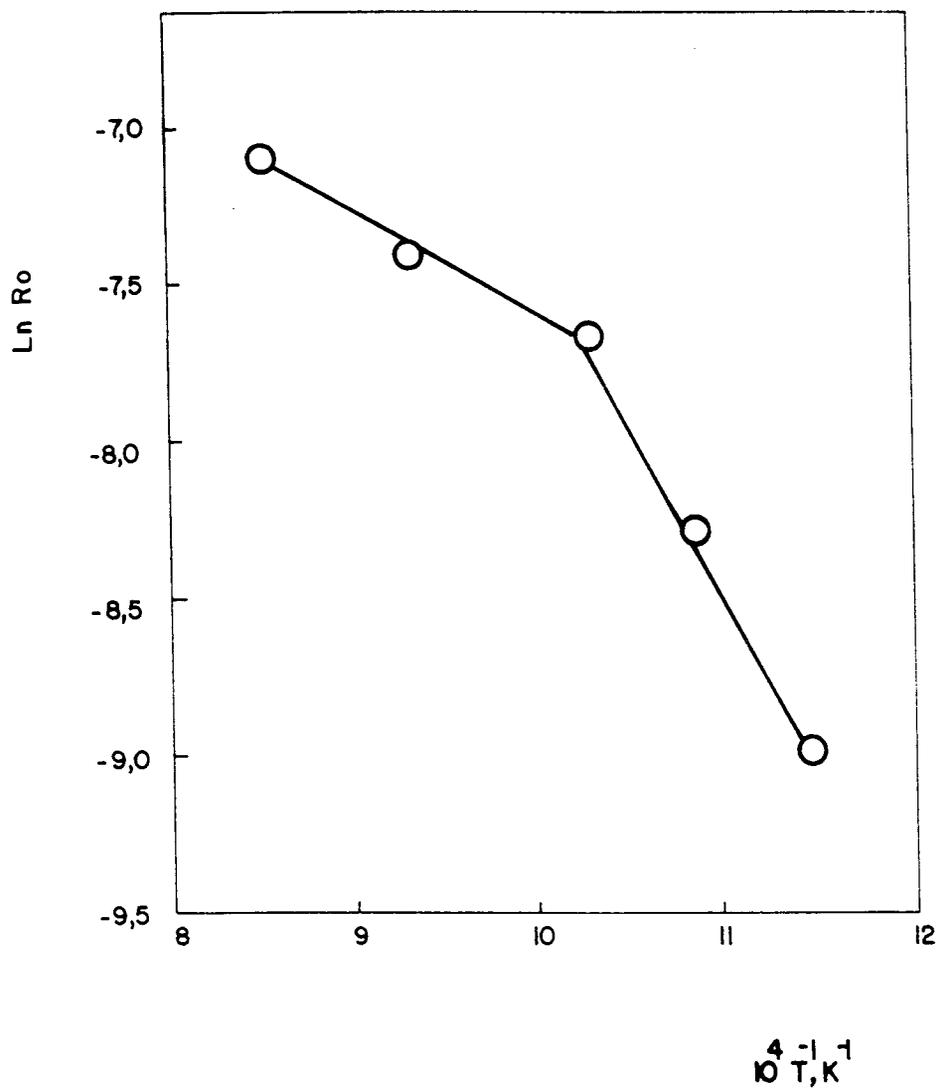


Figura 49 - Gráfico de Arrhenius para a redução de SO₂ sobre carvão vegetal.^a
a) Condições de reação: fluxo, 60 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa, 6,00 g.

TABELA LXIII - Efeito da temperatura na reatividade do carvão vegetal com SO₂.^a

Temperatura, °C	10 ⁴ moles.g ⁻¹ .min ⁻¹	
600	1,26	
650	2,52	
700	4,65	
800	6,11	
900	8,33	
Energia de ativação (KJ.mol ⁻¹)	E _{a1}	27,46
	E _{a2}	92,23

a) Condições de reação: fluxo, 60 ml.min⁻¹; p^o_{SO2}, 1 atm; massa 6,0g.

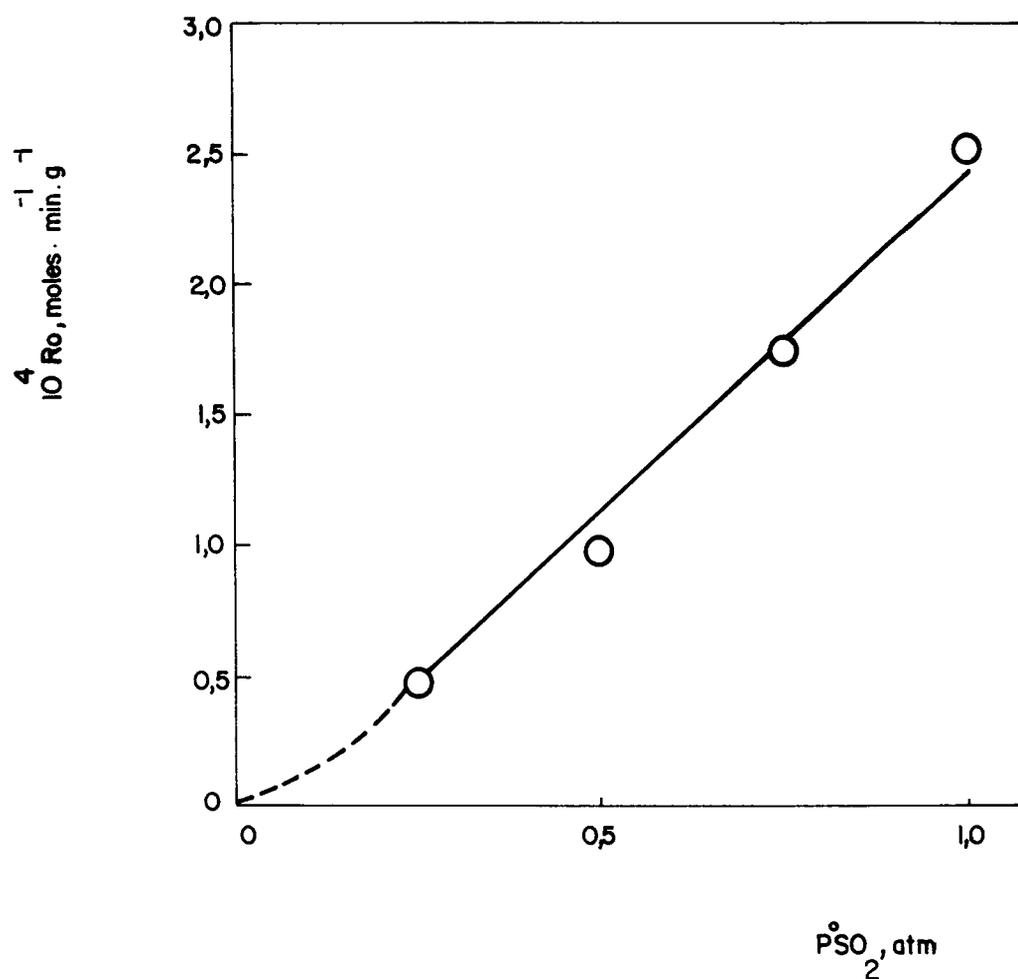


Figura 50 - Influência da pressão parcial de SO_2 na reatividade de carvão vegetal.^a
a) Condições de reação: temperatura, $650^\circ C$; massa, 6,00g; fluxo, $60 ml \cdot min^{-1}$.

iii. Efeito de sais. Nitratos e sulfetos de sódio, potássio ou cálcio foram adicionados à superfície do carvão vegetal com a finalidade de observar efeitos catalíticos, a temperatura de 650°C e a 900°C.

Os resultados são apresentados na Tabela LXIV, onde se observa que nitratos e sulfetos apresentam aproximadamente o mesmo efeito na velocidade de consumo de carbono.

5.3.4.2 Distribuição de produtos

i. Influência do fluxo total. A variação do fluxo total provocou aumento da velocidade da reação e também modificou a distribuição de produtos.

Observa-se na Fig. 51 e Tabela LXV (p.174 e 175) que quanto maior o fluxo, maior a quantidade de CO₂ e S₂, enquanto diminui a quantidade de CO e CS₂ nos produtos. A quantidade de COS aumenta ligeiramente com o aumento da velocidade do gás.

Para fluxos baixos, a velocidade do processo é controlada pela difusão gasosa de forma que a probabilidade do reagente gasoso penetrar profundamente na partícula antes de reagir é pequena. A maior parte da reação acontece numa zona próxima à superfície externa da partícula.

ii. Influência da pressão parcial inicial de SO₂. A variação da pressão parcial de SO₂ entre 0,25 e 1,0 atm mudou a distribuição de produtos conforme se observa nas Tabelas LXVI e LXVII e resumida na Tabela LXIX e Fig. 52. O aumento da pressão parcial inicial de SO₂ melhora a setividade para enxofre e diminui ligeiramente a setividade para CS₂.

iii. Influência da temperatura: A variação da temperatura entre 600 e 900°C mudou a distribuição de produtos como mostram

TABELA LXIV - Efeito da adição de sais na reatividade de carvão vegetal com SO₂, a 650°C e a 900°C.

Sal	10 ⁴ R _o , moles.min ⁻¹ .g ⁻¹	
	650°C ^a	900°C ^b
sem	2,66	13,17
NaNO ₃	3,33	12,26
Na ₂ S	3,25	9,35
KNO ₃	3,82	12,80
K ₂ S	3,66	12,29
Ca(NO ₃) ₂	4,22	15,02
CaS	4,04	15,24

a) Condições de reação: fluxo, 30 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; concentração de sal, ~ 1,2.10⁻³ at-g de metal/g carvão vegetal;

b) Condições de reação; fluxo, 18 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 0,5 atm; massa 6,0 g; concentração de sal, ~ 1,2.10⁻³ at-g de metal/g carvão vegetal.

Tabela LXV -Distribuição média^a de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ a diferentes fluxos.^a

Fluxo ml.min ⁻¹	CO	Fração molar, %				
		CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
18	68,97±4,23	4,17±1,44	3,59±2,00	11,53±5,50	11,22±1,74	2,85±1,98
40	49,39±9,98	6,37±0,58	4,76±1,10	15,57±1,18	13,18±0,44	0,95±0,83
60	30,62±0,35	7,99±3,78	3,82±1,22	19,95±4,17	13,54±2,61	8,98±4,35
70	27,04±0,96	11,14±0,26	0,83±0,17	23,58±1,35	12,31±1,37	13,05±0,17
110	-	55,73±9,17	2,00±0,55	20,63±3,77	2,48±1,12	19,28±3,93
190	-	32,01±8,68	6,26±3,09	13,73±2,51	4,33±1,20	12,82±2,05

^a Condições de reação: temperatura, 900°C; p^o_{SO₂}, 0,5 atm; massa, ~ 6g; fração molar média de produtos, excetuando SO₂ e N₂, entre 5 e 20% de conversão de carbono.

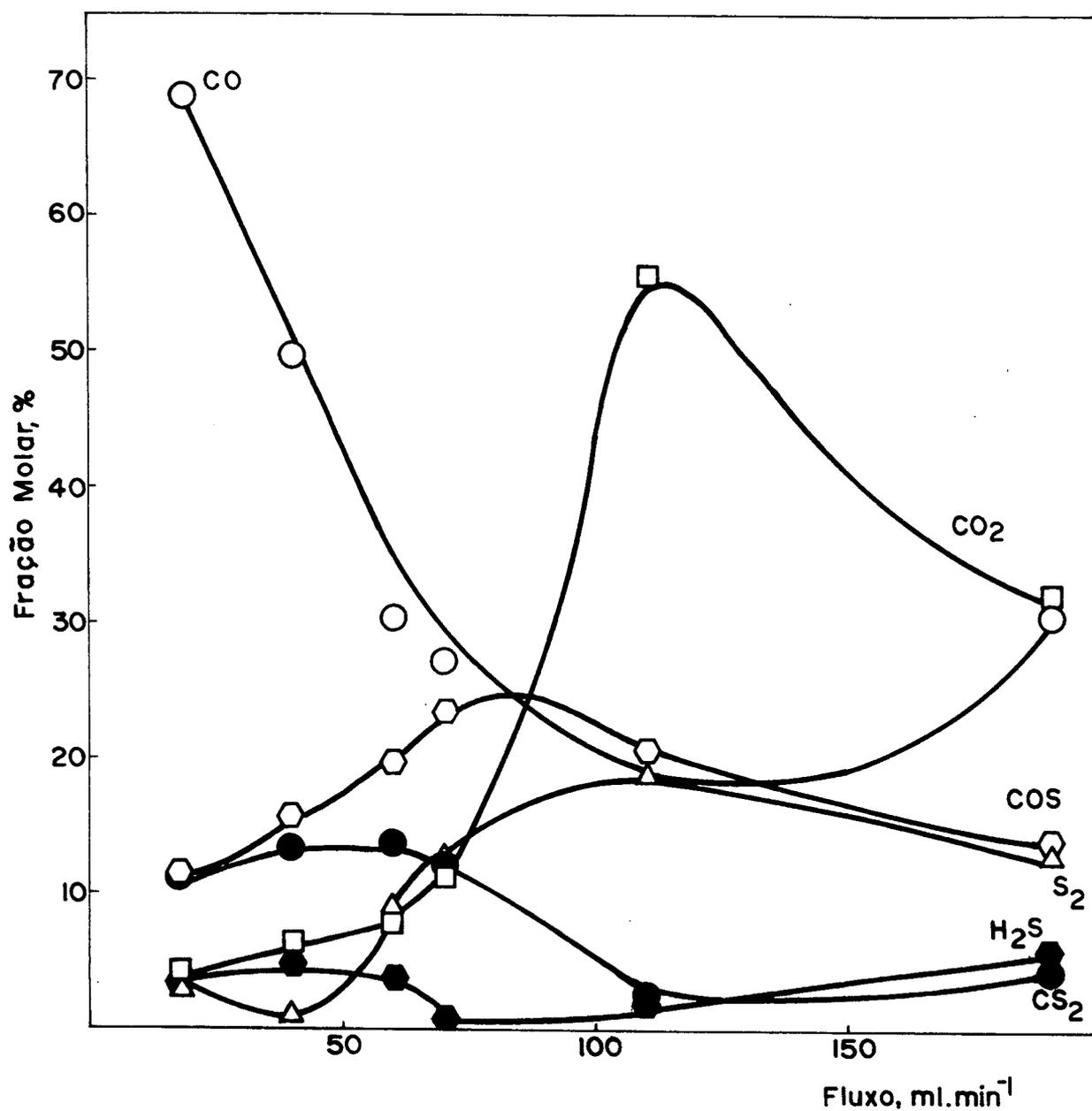


Figura 51 - Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal e SO₂ a diferentes fluxos totais de SO₂.

a) Condições de reação: temperatura, 650°C; fluxo, 60 ml.min⁻¹; massa, 6,00g.

TABELA LXVI - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ a 900°C, a p^o_{SO₂} de 0,25 atm.^a

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
0,78	64,05	13,22	2,34	-	-	22,53
6,40	64,29	2,57	8,62	10,21	14,31	-
13,40	50,66	3,58	6,65	17,11	22,03	-
22,95	46,96	5,44	4,08	21,24	22,32	-
30,27	43,54	6,34	3,38	23,70	23,06	-
40,63	40,13	7,31	2,85	25,73	23,96	-
48,63	47,12	8,12	1,26	24,87	18,15	-
59,50	40,47	4,37	1,22	30,31	23,61	-
69,74	55,90	15,67	2,15	36,17	26,88	-
79,42	31,19	18,79	1,22	31,51	17,30	-

^a Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo, 60 ml.min⁻¹; massa, ~ 6g; fração molar média de produtos, excetuando SO₂ e N₂, entre 5 e 20% de conversão de carbono.

TABELA LXVII - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ a 900°C, a p^o_{SO₂} de 0,50 atm.^a

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
1,01	38,97	11,41	5,55	0,57	-	43,48
7,42	30,97	4,20	5,04	15,78	10,93	33,08
18,02	30,27	11,77	2,59	24,11	16,15	15,11
36,29	28,69	9,62	1,12	29,60	12,99	17,95
49,81	16,54	23,51	1,25	37,63	14,65	6,43
61,76	20,68	21,24	1,17	39,85	11,65	5,41
75,76	1,96	52,89	0,87	26,04	2,04	13,52
98,48	6,44	65,34	-	28,36	-	-

^a Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo, 60 ml.min⁻¹; massa, ~ 6g; fração molar média de produtos, excetuando SO₂ e N₂, entre 5 e 20% de conversão de carbono.

TABELA LXVIII- Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 , 900°C , a $p^\circ_{\text{SO}_2}$ de $0,75\text{atm}$.^a

$x_c, \%$	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
2,63	65,50	12,05	-	-	-	22,40
14,51	75,15	3,67	0,86	0,12	-	20,17
27,84	72,73	3,00	5,76	2,27	-	15,42

a) Condições de reação: temperatura, 900°C ; fluxo, $60\text{ ml}/\text{.min}$; massa, $\sim 6\text{g}$; fração molar de produtos, excetuando SO_2 e N_2 .

Tabela LXIX - Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 a 900°C , sob pressões parciais iniciais diferentes.^a

$p^\circ_{\text{SO}_2}, \text{atm}$	Fração molar, % ^b					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
0,25	53,97	3,86	6,45	16,19	19,55	-
0,50	30,62	7,99	3,82	19,95	13,54	16,53
0,75	75,15	3,67	0,86	0,12	-	20,17
1,00	53,65	5,85	5,60	16,95	18,01	-

a) Condições de reação: temperatura, 900°C ; fluxo, $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$; massa, $\sim 6\text{g}$; fração molar média de produtos, excetuando SO_2 e N_2 , entre 5 e 20% de conversão de carbono; b) fração molar média de produtos calculada entre 5 e 20% de conversão de carbono.

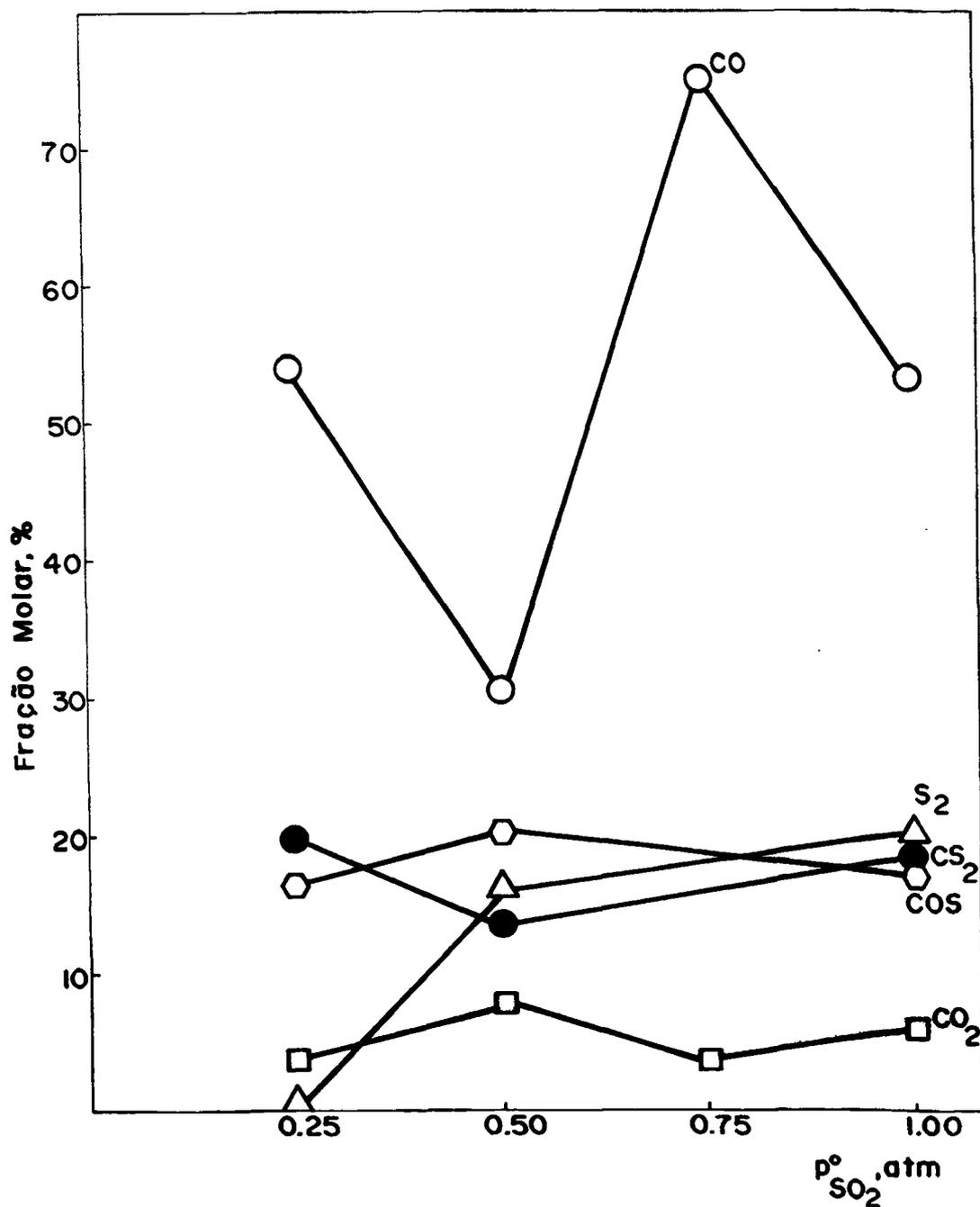


Figura 52 - Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal e SO_2 sob diferentes pressões parciais iniciais de SO_2 .^a

a) Condições de reação: temperatura, $900^{\circ}C$; fluxo, $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$; massa, $6,00\text{g}$; fração molar média de produtos, excetuando SO_2 e N_2 , entre 5 e 20% de conversão de carbono.

as Tabelas LXX a LXXIII e resumida na Tabela LXXIV e Fig. 53, onde se observa que o aumento da temperatura modificou grandemente a distribuição de produtos. A relação $\text{CO}_2:\text{CO}$ chegou mesmo a se inverter, passando de 13,7 a 600°C para 0,08 a 900°C , mostrando o aumento da importância da reação de Boudouard com o aumento da temperatura. A reatividade do carvão vegetal a 900°C com SO_2 é aproximadamente 4 vezes maior que com CO_2 como mostra a Tabela LXXV e a relação $\text{CO}_2:\text{CO}$ nos produtos na reação $\text{C}-\text{SO}_2$ é 0,08 enquanto que na reação $\text{C}-\text{CO}_2$ é 1,5 que seria a proporção máxima nas condições dos ensaios se CO e CO_2 estivessem relacionados unicamente pela reação de Boudouard (eq. 48).

O aumento da temperatura promoveu também o aumento da quantidade de CS_2 nos produtos enquanto diminuiu a quantidade de enxofre produzida. A fração molar de COS nos produtos aumentou até 800°C e em seguida diminuiu a 900°C , possivelmente devido à sua decomposição em CO e enxofre.

iv. Influência da presença de sais. A presença dos nitratos e sulfetos de sódio, potássio ou cálcio mudou a distribuição de produtos como mostram as Tabelas LXXVI a LXXXI e resumida na Tabela LXXXIII, para a temperatura de 650°C . Observa-se que a distribuição de produtos é aproximadamente a mesma na presença ou ausência dos sais. Pode-se também observar que na presença dos sais a produção de sulfeto de carbono é inibida, não sendo detectado naquelas reações do carvão vegetal impregnado com sais, a 650°C .

A 900°C , o efeito da distribuição de produtos pela adição de sais metálicos pode ser observado nas Tabelas LXXXIII a LXXXVIII e resumida na Tabela LXXXIX.

5.3.4.3 Caracterização por espectroscopia de absorção FTIR

Os espectros das amostras de carvão vegetal após diferentes tratamentos são mostrados na Fig. 54. Todas as amostras apresentaram a banda a 3440 cm^{-1} que pode ser atribuída a OH associado devido a adsorção física da água,

TABELA LXX - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ a 600°C.

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
3,25	16,27	48,46	-	9,29	-	25,98
6,11	10,08	57,07	-	2,40	0,35	30,10
8,40	5,96	61,12	-	1,16	0,24	31,53
10,68	4,23	62,25	-	1,79	0,28	31,45
13,12	3,79	62,51	-	1,97	0,31	31,39
15,10	1,69	64,33	-	1,88	0,60	31,51
17,28	1,28	64,51	-	2,19	0,81	31,21
20,56	0,73	65,09	-	1,95	1,11	31,13
23,27	0,69	64,96	-	2,22	1,31	30,81
26,01	0,63	65,01	-	2,20	1,41	30,69
29,61	0,60	64,92	-	2,50	1,51	30,47
32,22	0,60	64,91	-	2,50	1,52	30,47

^a Condições de reação: p^o_{SO₂}, 1 atm; fluxo, 60 ml.min⁻¹; massa, ~ 6g; fração molar de produtos, excetuando SO₂ e N₂.

TABELA LXXI - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ a 700°C.

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
7,22	25,05	39,67	17,30	0,70	-	17,27
21,66	21,99	42,01	14,80	2,80	-	18,41
42,07	19,29	43,13	11,44	7,30	0,45	18,39
50,68	9,54	50,57	9,07	10,23	2,18	18,40
58,99	3,20	55,84	4,92	13,05	2,56	20,44
64,44	2,14	57,76	3,25	12,07	2,36	22,42
72,43	1,12	60,73	2,17	8,56	1,25	26,16
80,23	1,32	60,61	1,79	8,72	1,59	25,97
87,93	1,24	62,12	1,27	6,18	0,92	28,27

^a Condições de reação: p^o_{SO₂}, 1 atm; fluxo, 60 ml.min⁻¹; massa, ~ 6g; fração molar de produtos, excetuando SO₂ e N₂.

TABELA LXXII - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ a 800°C.

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
1,54	37,28	35,60	-	-	-	21,94
11,18	39,21	23,10	14,53	12,09	0,28	10,79
21,72	33,41	26,05	9,07	19,49	5,79	6,18
33,14	37,72	23,80	3,81	20,32	8,56	5,78
48,52	27,07	31,08	3,16	23,95	9,18	5,56
60,00	25,76	31,17	0,99	27,40	10,09	4,60
71,48	15,40	38,47	0,82	30,19	9,40	5,73
86,57	16,14	37,75	0,69	30,47	10,15	4,80
100	6,80	46,08	0,41	29,56	7,13	10,02

a) Condições de reação: p°_{SO₂}, 1 atm; fluxo, 60 ml.min⁻¹; massa, ~ 6g; fração molar média de produtos, excetuando SO₂ e N₂.

TABELA LXXIII- Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ a 900°C.

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
1,23	-	66,66	-	-	-	33,33
11,64	66,81	4,04	10,99	6,56	6,03	5,55
26,41	53,65	5,85	5,60	16,95	18,01	-
42,57	53,17	8,10	2,65	16,61	19,47	-
58,69	53,49	8,38	1,11	17,68	19,34	-
74,02	43,55	16,70	1,79	21,78	16,17	-
89,15	49,69	14,25	-	16,16	19,89	-
100	43,19	21,18	-	18,99	7,42	9,21

^a Condições de reação: p°_{SO₂}, 1 atm; fluxo, 60 ml.min⁻¹; massa, ~ 6g; fração molar média de produtos, excetuando SO₂ e N₂.

Tabela LXXIV - Distribuição média de produtos para a redução de SO_2 Sobre carvão vegetal a diferentes temperaturas.^a

T, °C	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
600	4,51±2,95	61,97±2,49	-	1,90±0,39	0,43±0,21	31,20±0,50
700	23,52±1,53	40,84±1,17	16,05±1,25	5,05±2,25	1,32±0,87	18,40±0,01
800	36,31±2,90	24,58±1,48	11,80±2,73	15,79±3,70	3,04±2,78	8,49±2,31
900	60,23±6,58	4,95±0,91	8,29±2,70	11,76±5,20	12,02±5,99	2,78±2,78

a) Condições de reação: fluxo, 60 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa de sólido, 6,00g; b) média entre 5 e 20 % de conversão de carbono.

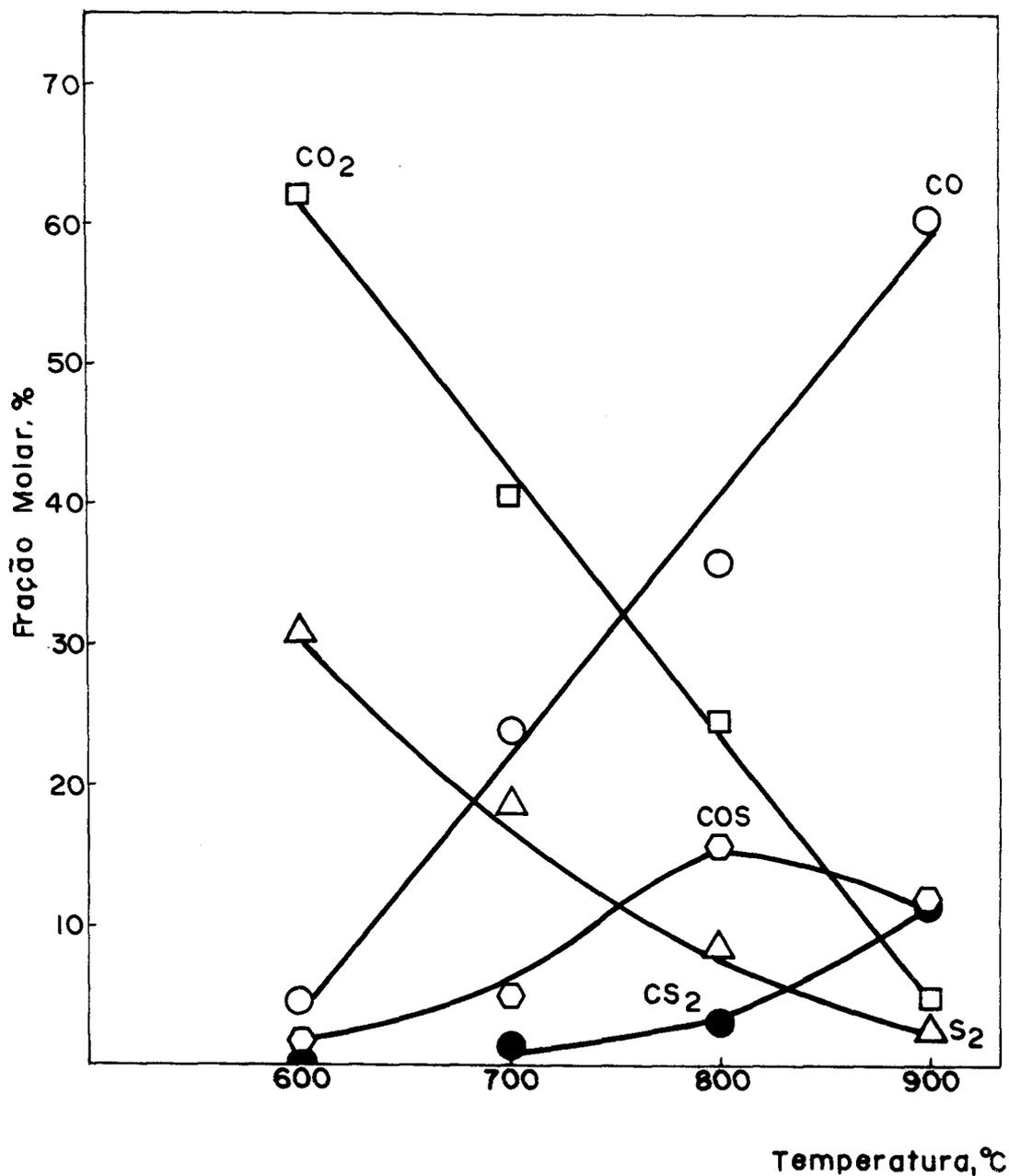


Figura 53 - Distribuição média de produtos (entre 5 e 20% de conversão de carbono) para a redução de SO₂ sobre carvão vegetal a diferentes temperaturas. a) Condições de reação: fluxo, 60 ml.min⁻¹; massa, 6,00g; fração molar média de produtos, excetuando SO₂ e N₂.

TABELA LXXV - Comparação da reação carvão vegetal-SO₂ com a reação carvão vegetal-CO₂.^a

	SO ₂	CO ₂
Reatividade		
10 ⁴ moles.g ⁻¹ .min ⁻¹	8,33	2,09
CO ₂ : CO	0,08	1,50

a) Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo, 60 ml.min⁻¹; p^oso₂, 1 atm.

TABELA LXXVI - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por Na₂S.^a

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
0,46	19,65	49,73	-	1,02	-	29,54
0,98	4,99	61,95	-	1,13	-	31,92
1,47	2,58	63,96	-	1,15	-	32,30
2,56	1,64	64,78	-	1,03	-	32,54
6,70	1,10	65,26	-	1,04	-	32,66
7,31	1,20	65,17	-	0,91	-	32,67
7,93	1,29	65,14	0,06	0,94	-	32,63
9,11	1,39	64,98	0,06	1,01	-	32,55
9,66	1,47	64,93	0,07	1,00	-	32,53
10,20	1,48	64,94	0,07	1,01	-	32,57
10,89	1,57	64,76	0,07	1,07	-	32,45

a) Condições de reação: p^o_{SO₂}, 1 atm; fluxo, 30 ml.min⁻¹; massa, 4,3765g; temperatura, 650°C; fração molar de produtos, excetuando SO₂ e N₂.

TABELA LXXVII - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por NaNO₃.^a

XC, %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
1,43	15,05	52,58	-	3,08	-	29,28
1,87	4,85	61,19	-	2,72	-	31,15
2,18	3,10	62,79	-	2,58	-	31,54
2,51	2,59	63,49	-	2,03	-	31,89
6,19	2,11	63,90	-	2,03	-	31,89
7,82	0,74	64,91	-	2,27	-	32,08
9,16	0,91	64,89	-	2,10	-	32,17
9,47	0,84	65,09	-	1,81	-	32,32
9,86	1,06	64,73	-	2,20	-	32,08
10,10	1,40	64,24	-	2,52	-	31,84
10,80	1,53	64,08	-	2,49	-	31,80
11,03	1,52	64,16	-	2,47	-	31,84
11,25	1,48	64,24	-	2,46	-	31,92
11,45	1,71	63,92	-	2,68	-	31,69
11,65	1,78	63,77	-	2,79	-	31,66
11,85	1,83	63,84	-	2,75	-	31,69
12,50	1,76	63,92	-	2,64	-	31,68
13,71	0,84	65,19	-	2,36	-	32,42
13,91	1,44	64,27	-	2,36	-	33,37

a) Condições de reação: temperatura, 650°C; massa de carvão vegetal, 4,65 g; fluxo, 30 ml/min; p^o_{SO₂}, 1 atm; concentração de sal, aproximadamente 1,2.10⁻³ at-g/g carvão vegetal.

TABELA LXXVIII- Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por K_2S .^a

$x_c, \%$	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
0,16	35,31	36,44	-	1,69	-	26,55
0,44	12,73	56,16	-	-	-	31,32
0,68	9,63	57,14	-	2,99	-	30,23
0,99	7,10	58,17	-	4,94	-	29,66
1,34	5,96	60,30	0,25	2,48	-	30,89
3,00	3,18	62,64	0,19	2,72	-	31,37
3,42	2,84	62,84	0,24	2,96	-	31,24
3,79	3,04	62,57	0,23	2,92	-	31,23
3,98	2,97	62,70	0,23	2,86	-	31,24
4,17	2,76	62,98	0,22	2,76	-	31,38
4,38	2,44	63,20	0,21	2,65	-	31,50
4,58	2,65	63,09	0,22	2,65	-	31,38
4,97	2,74	62,94	0,23	2,74	-	31,36
5,39	2,80	63,03	0,19	2,51	-	31,47
5,85	2,69	63,21	0,19	2,31	-	31,51
6,28	2,56	63,18	0,21	2,56	-	31,48
6,69	2,36	63,34	0,32	2,57	-	31,51
7,11	2,11	63,54	0,30	2,42	-	31,62
7,54	2,14	63,51	0,31	2,55	-	31,50
8,41	2,12	63,50	0,30	2,53	-	31,55

a) Condições de reação: $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 1 atm; fluxo, 30 ml.min⁻¹; massa, 4,74 g; temperatura, 650°C; fração molar de produtos, excetuando SO_2 e N_2 ; concentração de sal, $\sim 1,2 \cdot 10^{-3}$ at-g metal/ g carvão vegetal.

TABELA LXXIX - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por KNO₃.^a

xc, %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
0,44	16,60	52,78	-	-	-	30,56
0,75	10,37	57,26	-	1,53	-	30,84
1,02	4,30	62,24	-	1,61	-	31,75
1,29	3,43	62,94	-	1,58	-	31,95
1,55	2,74	63,52	-	1,77	-	31,98
1,82	2,49	63,67	-	1,75	-	32,00
2,11	2,08	64,06	-	1,76	-	32,11
2,73	1,85	63,86	-	2,57	-	31,72
3,16	1,01	65,21	-	1,24	-	32,53
8,10	1,21	64,91	-	1,43	-	32,40
8,50	1,04	64,74	-	2,09	-	32,13
8,93	1,02	65,03	-	1,59	-	32,34
9,35	0,93	65,17	-	1,48	-	32,42
9,87	0,87	65,36	-	1,11	-	32,65
10,65	3,82	60,06	-	5,54	-	29,83
11,42	1,08	64,98	-	1,56	-	32,37
12,03	1,22	64,86	-	1,59	-	32,34
12,67	1,05	64,63	-	2,34	-	31,98
13,38	0,97	65,09	-	1,53	-	32,40
14,13	0,91	65,15	-	1,55	-	32,39
15,14	0,77	65,40	-	1,35	-	32,53

a) Condições de reação: temperatura, 650°C; massa de carvão vegetal, 4,46 g; fluxo, 30 ml/min; p^o_{SO₂}, 1 atm; concentração de sal aproximadamente 1,2.10⁻³ at-g/g carvão vegetal.

TABELA LXXX -Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.^a

$x_c, \%$	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
0,73	-	65,94	-	1,43	0,42	32,15
1,77	3,88	62,68	-	1,50	0,47	31,48
2,61	1,77	64,54	-	1,26	0,70	31,73
3,39	2,30	63,92	-	1,71	0,64	31,48
4,09	1,37	64,62	-	1,82	0,68	31,51
4,74	1,47	64,43	-	1,97	-	32,06
6,07	2,99	63,49	-	1,41	-	32,10
6,72	2,93	63,35	-	1,78	-	31,93
12,48	4,56	61,96	-	1,80	-	31,67
13,02	4,24	62,19	-	1,84	-	31,73
13,53	4,01	62,39	-	2,01	-	31,76
13,99	3,43	62,63	-	2,34	-	31,61
14,94	4,30	62,03	-	1,92	-	31,59
15,41	4,69	61,69	-	2,10	-	31,52
15,87	4,77	61,68	-	1,97	-	31,58
16,31	5,56	60,90	-	2,21	-	31,33
16,76	4,55	61,87	-	1,95	-	31,63
17,19	4,63	61,77	-	2,07	-	31,53
17,57	4,71	61,72	-	2,10	-	31,46
18,32	4,97	61,57	-	2,09	-	31,48

a) Condições de reação: temperatura, 650°C; massa de sólido, 4,17 g; $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 1,0 atm; fluxo, 30 ml.min⁻¹; fração molar de produtos, excetuando SO_2 e N_2 ; concentração de sal, $\sim 1,2 \cdot 10^{-3}$ at-g metal/g de carvão vegetal.

Tabela LXXXI - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por CaS.^a

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
0,49	17,64	51,29	0,20	1,19	-	29,68
1,41	11,04	56,55	-	1,78	-	30,58
2,05	5,46	61,81	-	0,55	-	32,12
6,35	5,36	61,04	-	2,33	1,03	30,25
7,12	1,52	64,56	-	1,64	-	32,28
7,95	1,75	64,31	0,14	1,66	-	32,11
8,67	2,28	63,83	-	1,87	0,36	31,66
9,34	3,66	62,74	-	1,73	0,52	31,33
11,22	2,80	63,37	-	2,03	-	31,86
11,93	2,73	63,25	-	2,31	-	31,77
12,59	4,56	61,74	-	2,28	-	31,42
13,59	6,69	59,97	-	2,26	-	31,08
14,15	19,33	48,92	-	2,96	-	28,60
14,36	5,12	61,93	-	1,04	-	32,00
14,95	3,52	62,45	-	2,60	-	31,43
15,72	3,48	62,42	-	2,65	-	31,37

a) Condições de reação: temperatura, 650°C; massa de sólido, 4,61g; fluxo, 30 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; concentração de sal: ~1,2.10⁻³ at-g/g carvão vegetal.

Tabela LXXXII- Distribuição média de produtos para a reação de carvão vegetal com SO_2 catalisada por diversos sais.^a

Sal	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
sem	2,90±0,57	62,58±0,50	-	3,35±0,21	0,66±0,21	30,51±0,
Na ₂ S	1,39±0,17	65,00±0,17	0,04±0,03	1,00±0,05	-	32,58±0,
NaNO ₃	1,61±0,60	64,20±0,60	-	2,38±0,28	-	31,91±0,
K ₂ S	2,59±0,30	63,12±0,19	0,24±0,04	2,64±0,18	-	31,43±0,
KNO ₃	1,27±0,48	64,51±1,25	-	1,90±1,01	-	32,13±0,
CaS	3,46±1,46	62,78±1,25	-	2,09±0,51	-	31,66±0,
Ca(NO ₃) ₂	3,95±1,17	62,39±1,02	-	1,96±0,21	-	31,66±0,

a) Condições de reação: $p^{\circ}_{\text{SO}_2}$, 1 atm; fluxo, 30 ml.min⁻¹; massa, ~ 5g; temperatura, 650°C; fração molar média de produtos, excetuando SO_2 , calculada entre 5 e 20% de conversão de carbono.

TABELA LXXXIII - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por NaNO₃.^a

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
1,85	67,80	3,06	4,28	11,34	6,45	7,06
4,09	65,88	3,82	2,59	14,17	7,69	5,86
7,04	62,58	6,06	1,79	15,72	8,00	5,87
9,21	61,65	5,81	1,66	17,86	7,86	5,17
11,42	59,83	6,64	1,47	19,36	9,84	2,84
13,64	57,59	7,98	1,16	20,62	9,35	3,28
22,64	6,20	53,37	-	16,20	4,44	19,79
22,95	-	55,00	-	23,21	14,29	7,14

^a Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo, 18 ml,min⁻¹; p^o_{SO₂}, 0,5 atm; massa ~ 6 g.

TABELA LXXXIV - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por Na₂S.^a

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
1,52	65,19	12,11	0,47	1,64	-	22,08
3,01	69,18	8,68	0,58	0,27	-	21,29
4,55	73,11	5,34	0,67	0,32	-	20,53
9,26	77,03	10,19	6,69	1,71	-	14,07
11,69	57,62	12,62	13,11	3,24	0,29	13,04
12,71	55,23	13,51	15,02	4,26	0,39	11,58
14,02	43,68	10,50	22,74	14,87	8,21	-
32,56	45,16	9,56	20,86	15,15	9,26	-
34,96	39,82	9,56	21,35	17,33	11,95	-
69,69	51,24	5,91	12,20	11,79	18,84	-
39,10	37,81	4,37	19,03	20,87	17,91	-
43,52	32,88	8,35	17,64	21,20	19,91	-
46,17	37,47	3,80	15,09	20,95	20,67	-
48,91	39,47	3,80	15,09	20,95	20,67	-

a) A 900°C; fluxo, 18 ml/min; p^o_{SO₂}, 0,5 atm; massa, 5,25g; concentração de sal, ~1,2.10⁻³at-g de metal.g⁻¹.

TABELA LXXXV - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por KNO₃.^a

x _C , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
1,71	67,88	2,62	16,02	4,23	-	9,20
5,33	66,47	3,17	5,52	12,54	7,64	4,67
8,42	63,69	4,21	3,55	16,40	10,74	1,42
10,76	63,71	4,48	2,50	16,49	11,32	1,48
13,10	62,75	4,99	2,20	17,31	11,19	1,57
16,23	63,96	3,92	1,83	17,65	10,63	1,99
18,57	65,31	3,13	1,62	17,16	8,54	4,25
20,88	61,55	5,81	1,59	18,05	10,12	2,85
24,69	60,44	6,44	1,36	18,35	10,20	2,87
28,45	56,70	8,52	1,41	20,83	10,31	2,23
30,70	56,84	7,65	1,44	22,34	10,59	1,15
40,96	11,62	46,08	-	21,59	8,96	11,62
41,07	11,79	51,03	-	11,79	5,64	19,74

a) A 900°C; fluxo, 18 ml.min⁻¹; p^o_{so2}, 0,5 atm; massa ~ 6 g; concentração de sal, ~1,2.10⁻³ at-g de metal por grama de carvão vegetal.

TABELA LXXXVI - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por K₂S.^a

xc, %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
12,59	-	18,81	49,39	31,83	-	-
15,10	-	18,14	51,37	19,42	11,10	-
18,10	66,21	3,06	11,23	9,37	6,19	3,93
20,48	61,84	3,91	13,39	12,46	8,39	-
25,02	61,86	5,27	14,37	10,10	6,22	2,20
27,27	60,20	7,27	14,66	8,69	8,33	0,85
29,21	63,75	13,05	17,11	13,49	9,66	0,88
31,71	55,72	10,45	14,47	9,91	7,77	1,67
33,90	51,79	12,05	18,31	10,70	8,45	-
36,02	54,06	12,06	13,27	10,27	7,68	2,65
38,11	51,63	12,40	16,88	11,25	7,76	0,10
40,24	51,63	12,40	16,88	11,25	7,76	0,10

a) A 900°C; fluxo, 18 ml,min⁻¹; p^o_{so2}, 0,5 atm; massa, 5,6316 g; concentração de sal, ~1,2.10⁻³at-g de metal por grama de carvão vegetal.

TABELA LXXXVII - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por Ca(NO₃)₂.^a

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
1,17	36,63	36,14	-	-	-	27,23
5,01	48,96	19,75	11,34	4,62	0,92	14,35
7,42	42,65	7,89	15,91	18,88	11,62	-
10,24	41,18	5,83	8,79	25,81	18,39	-
14,15	36,91	8,82	4,93	27,83	21,53	-
17,10	36,27	9,87	3,60	29,25	21,04	-
20,01	35,32	10,38	4,40	29,56	20,37	-
24,70	38,37	12,12	1,95	30,25	17,28	-
34,54	33,95	16,92	1,14	31,92	16,05	-
37,96	33,42	18,87	1,18	32,26	14,29	-
43,03	36,04	15,28	1,15	33,52	13,99	-
59,81	-	60,00	-	10,00	-	20,00

a) A 900°C; fluxo, 18 ml, min⁻¹; p^o_{SO₂}, 0,5 atm; massa, 6 g; concentração de sal, ~1,2.10⁻³ at-g de metal por grama de carvão vegetal.

TABELA LXXXVIII - Distribuição de produtos para a reação de carvão vegetal com SO₂ catalisada por CaS.^a

x _c , %	Fração molar, %					
	CO	CO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	S ₂
0,53	-	63,23	9,66	0,43	-	26,68
1,54	-	62,20	12,20	0,70	-	24,84
3,89	-	63,54	8,06	0,87	-	27,53
5,50	44,50	27,52	5,13	0,71	-	22,14
19,91	48,50	10,27	23,58	12,54	5,03	-
36,28	32,54	11,46	19,32	20,15	16,53	-
40,38	38,28	7,94	11,93	14,77	27,11	-
43,21	29,53	10,32	16,25	22,27	20,94	-
46,01	25,32	10,08	16,59	24,39	23,58	-
48,90	24,56	9,56	14,69	25,28	25,89	-
55,50	22,09	8,71	17,04	25,39	26,78	-
62,26	26,49	8,54	10,43	25,71	28,80	-
66,44	24,42	8,56	13,39	25,99	27,63	-
69,61	33,84	7,86	8,02	24,28	26,00	-
72,88	27,74	8,73	8,11	27,23	30,16	-

a) A 900°C; fluxo, 18 ml, min⁻¹; p^o_{SO₂}, 0,5 atm; massa ~ 6 g; concentração de sal, ~1,2.10⁻³ at-g de metal por grama de carvão vegetal.

TABELA LXXXIX - Distribuição de produtos média para a reação de carvão vegetal

e SO₂ catalisada por diversos sais a 900°C.^a

Sal	Fração molar, %				
	CO	CO ₂	H ₂ S	CS ₂	S ₂
NaNO ₃	60,41±1,91	6,62±0,84	1,52±0,24	18,39±1,83	8,76±0,85
Na ₂ S	61,33±12,23	10,43±2,84	1,16±0,75	14,88±5,17	8,21±0,53
KNO ₃	63,92±1,49	4,24±0,89	2,69±1,32	16,51±1,71	10,25±1,15
K ₂ S	61,30±0,78	5,48±1,38	1,41±0,05	10,42±1,55	7,65±1,01
Ca(NO ₃) ₂	40,21±4,72	10,42±4,42	7,75±4,82	22,66±8,83	15,65±7,38
CaS	46,50±2,00	18,90±8,60	5,13±2,12	12,54±5,35	10,78±5,75

a) Condições de reação: temperatura, 900°C; fluxo, 18 ml.min⁻¹; p^oSO₂, 0,5 atm; fração molar média entre 5 e 20% de conversão de carbono; concentração de sal,

~1,2.10⁻³ at-g de metal por grama de carvão vegetal.

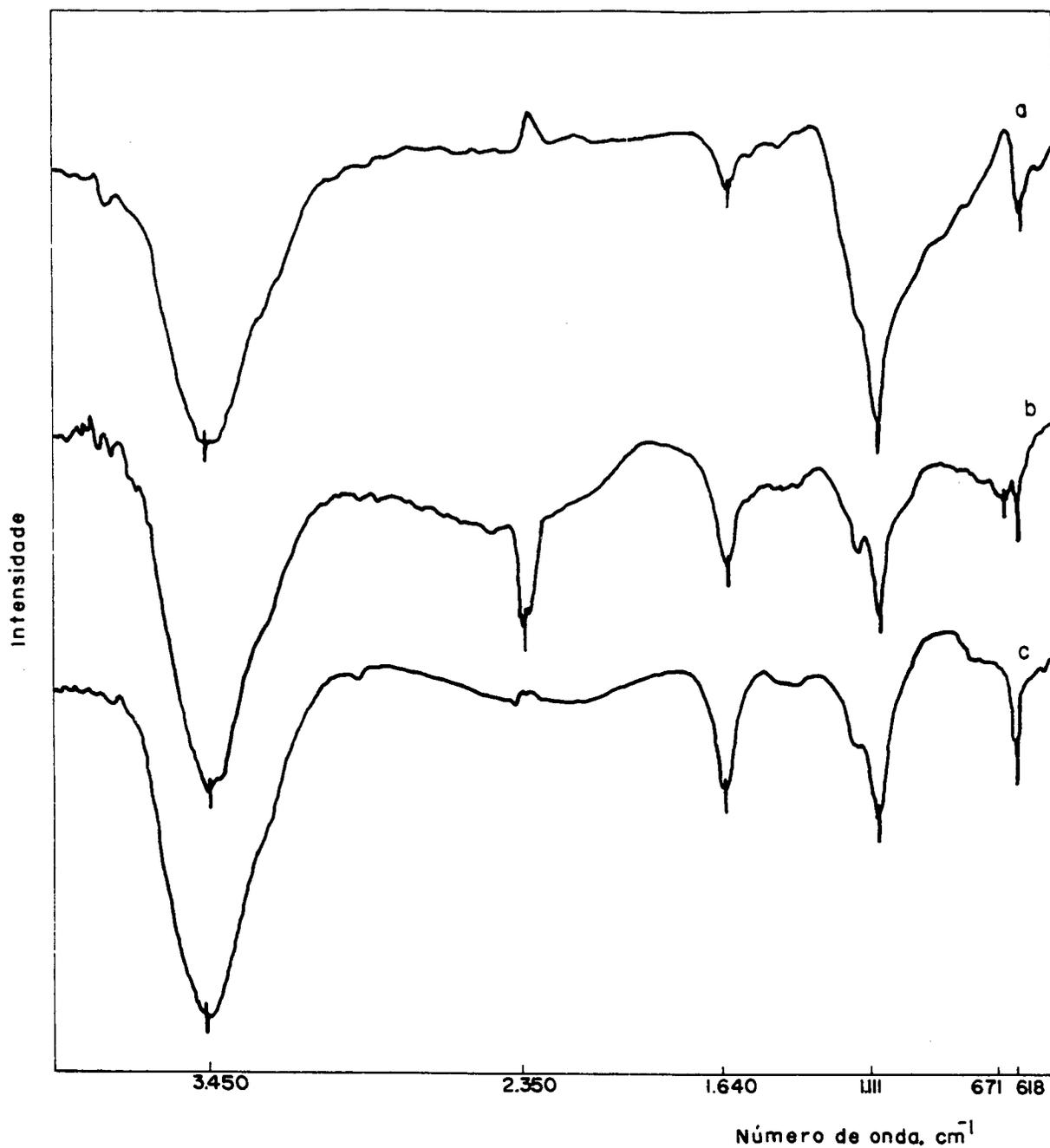


Figura 54 - Espectros FTIR de carvão vegetal submetido a reação com SO₂*. a, após 61,2% de conversão; b; após 82,1 % de conversão; c, após 90% de conversão.

* Fluxo, 60 ml.min⁻¹; p^o_{SO₂}, 1 atm; massa, 6,00g; temperatura, 900°C.

assim como a banda a 1640 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=C.

Após a conversão do carbono a diferentes níveis Fig. 54b,c,d), os espectros apresentaram o aparecimento de novas bandas a 1110 cm^{-1} e 610 cm^{-1} . A Tabela XC resume as bandas de absorção observadas e a atribuição dessas bandas.

TABELA XC - Bandas de absorção FTIR para carvão vegetal após diferentes tratamentos com SO_2 .

<u>Número de onda, cm^{-1}</u>		<u>Atribuição</u>
<u>sem reação</u>		
3440		OH associado
1630		C=C
1389		*
<u>Após 61,2% de conversão com SO_2</u>		
3448		OH associado
1640		C=C
1111		C-O-C ou C-(SO)-O ou C-(SO)-C
609		C-S
<u>Após 82% de conversão com SO_2</u>		
3445		OH associado
2350		*
1639		C=C
1111		C-O-C ou C-(SO)-O ou C-(SO)-C
617		C-S
<u>Após 90% de conversão</u>		
3450		OH associado
1640		C=C
1110		C-O-C ou C-(SO)-O ou C-(SO)-C
618		C-S

* bandas não atribuídas

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 Reação (C + S_x)

A reação de formação de sulfeto de carbono é mostrada na equação (30), onde y representa diferentes fontes de carbono e S_x a espécie ativa do enxofre.



A altas temperaturas (850°- 900°C) a maior parte do enxofre está na forma diatômica.⁹⁰ O S₂ é um poderoso nucleófilo que é facilmente adicionado a ligações duplas C=C^{27, 30} e parece ser a espécie reativa mais provável. Porém, a altas temperaturas é possível que enxofre elementar ativado seja a espécie reativa.

A velocidade de formação de sulfeto de carbono mostrou-se dependente da fonte de carbono. A reatividade do grafite com enxofre é bastante diferente daquela do carvão vegetal (Fig. 12 e 13, p.62 e 69). Este resultado está, em parte, relacionado com a grande diferença de área superfície disponível para reação entre o grafite e o carvão vegetal, que poderia explicar a maior reatividade do carvão vegetal. Entretanto, mesmo quando a reatividade é expressa por unidade de área superficial, a reatividade do carvão vegetal com enxofre é maior do que a do grafite, e portanto outros fatores devem ser considerados para explicar as diferenças de reatividade.

A adsorção de SO₂ sobre as diferentes fontes de carbono mostrou que a capacidade de quimissorção também depende da natureza da superfície, além da extensão superficial (Tabela XXII, p.93).

O grafite utilizado neste trabalho é essencialmente puro e, portanto com estrutura superficial uniforme podendo ser tomado como referência para comparar com as demais fontes de carbono.

A reação entre vapores de enxofre e carbono

grafítico por longos períodos de tempo mostrou completa inibição da formação de CS_2 e conversão de carbono desprezível. Paralelamente o conteúdo de enxofre no sólido após a reação aumentou rapidamente até atingir saturação (Fig. 12, p.62). A constante de velocidade da incorporação de enxofre ao grafite foi calculada supondo um processo de primeira ordem e apresentou uma constante de velocidade de $3,95 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($r=0,984$), a 900°C .

A relação entre a conversão de carbono para CS_2 , variação da área superficial e variação da fração molar de enxofre incorporado no grafite com o tempo (Fig. 12, p.62), mostra que não existe nenhuma influência aparente da variação da área superficial na velocidade de conversão de carbono ou na incorporação de enxofre. O aumento da área superficial medido com CO_2 indica aumento da quantidade de microporos que depois diminui provavelmente pelo colapso deles porque não parece haver relação entre a mudança de área superficial e a conversão ou com o enxofre incorporado. Os baixos níveis de conversão sugerem que CS_2 é formado em centros imperfeitos da estrutura cristalina do grafite e o processo de incorporação de enxofre pode ocorrer independentemente da conversão de carbono a sulfeto de carbono.

A formação de complexos carbono-enxofre é conhecida há muito tempo.^{58, 124-127} Trabalhos mais recentes mostraram que o enxofre é quimicamente ligado sobre carvão vegetal^{61, 127} ou carvão desvolatilizado^{8, 61, 64, 66} na forma de estruturas C=S e C-S-C principalmente, ou ligações cruzadas entre os planos e cristalitos diferentes por polímeros de enxofre $-\text{S}_n-$.

Porém a formação de complexos de enxofre sobre grafite não havia sido descrita até o momento.

A caracterização do grafite após a reação com enxofre por XPS e por FTIR mostrou que o enxofre é quimicamente incorporado no grafite na forma de sulfeto. A inserção do enxofre na forma de dissulfeto deveria ser instável a alta temperatura pois a ligação S-S teria orientação 0° torsional que maximizaria a interação dos pares de elétrons S-S.²⁷ A comparação da quantidade de enxofre incorporado calculada pela análise XPS e pela análise quantitativa mostra valores quase

coincidentes (Tabela XVI, p.78 e Fig. 12, p.62). Como a análise por XPS indica a concentração superficial, pode-se concluir que o enxofre é incorporado sobre o grafite exclusivamente na superfície exposta do sólido e não se encontra entre as camadas lamelares. Os espectros de absorção FTIR confirmaram a existência de enxofre quimicamente ligado na superfície do grafite pelo aparecimento da banda na região característica do estiramento C-S (Fig. 20, p.87).

A reação de coque com enxofre mostrou um comportamento semelhante ao do grafite no que se refere aos produtos formados e perfil de velocidade de reação no tempo (Fig. 14, p.71). A conversão final de carbono em CS_2 no coque é maior que no grafite. Cabe ressaltar que no estudo da reatividade de coque com enxofre introduz-se vários outros aspectos como a presença de matéria mineral e uma estrutura e superfície heterogênea, e não podem ser tratados isoladamente.

Após a reação com enxofre, o conteúdo de enxofre no coque inibido aumentou de 1,17 para 5,22% e a conversão final foi 11,4% (Fig. 14, p.71). A ligação química do enxofre com carbono foi caracterizada por XPS. O carbono no coque é principalmente grafítico (Tabela XVIII, p.87). O enxofre apresentou um dublete a 169,4 e 164,1 eV, e foi atribuído como o par sulfeto-sulfato^{104, 105} (Tabela XVIII e Fig. 18, p.81 e 83).

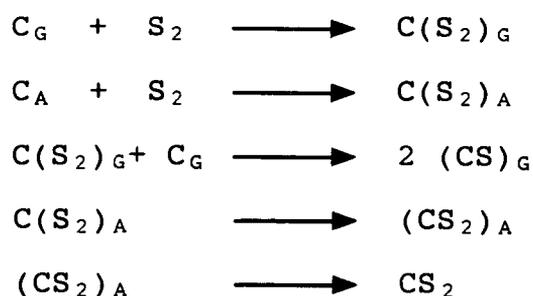
A reatividade do carvão vegetal com enxofre é maior do que a do grafite ou do coque, e o sulfeto de carbono é o único produto da reação (Fig. 13, p.69). A medida que a reação avança, há um aumento da área superficial em consequência da abertura de poros novos e crescimento da quantidade de microporos, seguido por diminuição da área como consequência do colapso dos microporos, num comportamento semelhante ao observado com grafite. Paralelamente, o conteúdo de enxofre no sólido após a reação aumenta em forma de curva de saturação, de forma semelhante ao comportamento com grafite. A constante de velocidade de incorporação de enxofre foi calculada considerando o processo como sendo de primeira ordem com respeito ao enxofre e apresentou a constante de velocidade de $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($r=0,999$), a 900°C .

O espectro XPS do carvão vegetal mostra que o carvão é constituído principalmente de carbono não cristalino

(Tabela XIX, p.85). Os espectros XPS na região S_{2p} mostraram duas linhas, a de maior energia é atribuída a enxofre associado a oxigênio (enxofre oxidado) (Tabela XIX) e a menor energia atribuída a enxofre orgânico. A proporção molar S/C calculada a partir da análise por XPS é aproximadamente igual à calculada pela análise quantitativa (Tabela XVI, p.78), mostrando que o enxofre é incorporado superficialmente na partícula do sólido, assim como foi encontrado no grafite.

O espectro FTIR do carvão vegetal após reação com enxofre (Fig. 21, p.88) apresentou o aparecimento de uma banda a 1099 cm^{-1} que pode estar associada a qualquer das formas de enxofre oxidado ou tiocarbonilas como mostra a Tabela XX(p.89), além de uma banda larga a 541 cm^{-1} , não ficando claro a existência da ligação C-S, cuja frequência de estiramento estaria entre 700 e 600 cm^{-1} . É também provável que não exista enxofre como dissulfeto pois não foi observado bandas na região próxima a 450 cm^{-1} , característica do estiramento S-S.¹¹¹

Os resultados obtidos com grafite puro e carvão vegetal permitem propor um mecanismo da reação de coque. A superfície do coque possuiria dois tipos de sítios ativos (C_G e C_A), e o mecanismo da formação de sulfeto de carbono pode ser análogo ao mecanismo proposto para a reação de oxidação $C + O_2$ ³⁶, que também prevê a formação de complexos superficiais. Desta forma a formação de sulfeto de carbono ocorreria segundo o conjunto mínimo de reações descrito no Esquema 5.



ESQUEMA 5

Os sítios de carbono grafitico são representados por C_G , e adsorvem gás e se saturam rapidamente e C_A representa os sítios de carbono amorfo que participam das outras

reações.

O mecanismo não elimina a possibilidade que um centro ativo amorfo se converta em centro grafítico. O tratamento a temperatura elevada de carvões e coques por períodos de tempo prolongados promove grafitização da estrutura como observado por diversos autores através de estudos de difração de raios-X.³⁵

6.2 Reação (C + S_x) catalisada por sais

Os sais utilizados como possíveis catalisadores da formação de sulfeto de carbono foram escolhidos levando em consideração seus efeitos catalíticos em outras reações de oxidação de carvões.^{50, 88}

Nos mecanismos propostos para a oxidação catalítica de carvões e coques por O₂, CO₂ ou H₂O^{50, 88} acredita-se que a ação catalítica desses sais adicionados seja resultado de uma série de reações superficiais onde os sais adicionados são transformados nos intermediários cataliticamente ativos. A natureza desses complexos ativos catalíticos formados da interação de carbono com o sal alcalino ainda é assunto de especulação de muitos autores. Como esses intermediários são instáveis e difíceis de serem observados diretamente, são necessárias aproximações indiretas para sua caracterização.⁵⁰

As reações de transformação dos nitratos metálicos utilizados neste trabalho poderiam iniciar pela decomposição térmica durante o pré-tratamento a 900°C (Tabela XII), que foi visualmente observada pela evolução de óxidos de nitrogênio de cor castanha. Durante esta decomposição foi detectado também CO₂ em pequena quantidade no gás eluído do reator possivelmente resultante da oxidação do carbono. As reações posteriores, de redução até a forma metálica ou a formação de compostos de intercalação, entretanto, é especulativa.

Os resultados deste trabalho mostraram que a adição de nitratos ou sulfetos de cálcio ou sódio ou sulfeto de potássio sobre grafite inibe completamente a desprezível

formação de sulfeto de carbono observada na ausência desses sais. A única exceção notada foi com a adição de KNO_3 , onde um pequeno aumento da velocidade foi medido (Tabela XI, p.65).

A adição desses sais sobre carvão vegetal mostrou um comportamento diferente do grafite. A velocidade da reação aumentou ligeiramente na seguinte ordem mostrada abaixo (Tabela XIV, p.72).



6.2.1 Efeito do ânion. O efeito do ânion associado ao metal pode ser verificado para os três pares de cátions que foram utilizados, sendo que em geral os nitratos foram mais efetivos que os correspondentes sulfetos (Tabela XI, p.65 e XIV, p.72). É possível que durante a decomposição térmica do nitrato, a superfície do carvão vegetal seja parcialmente oxidada, ativando-a, uma vez que foi detectado CO_2 no gás eluído do reator durante o pré-tratamento. A diferença de atividade entre nitratos e sulfetos também podem ser decorrentes de reações que ocorreriam após o pré-tratamento térmico, ou seja, durante a reação com vapores de enxofre, entre a espécie presente na superfície (óxido, metal ou intercalado) e vapores de enxofre e que serão discutidas adiante.

6.2.2 Efeito do cátion. A ordem de atividade dos sais adicionados é a ordem do tamanho do cátion (Tabelas XI, XIV e XV), de forma semelhante ao observado em outras reações de oxidação de diferentes carvões.⁵⁰ A atividade catalítica diminui com o peso atômico: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Na}$. É possível que essa diferença de atividade catalítica esteja relacionada com a estabilidade e dispersão das espécies cataliticamente ativas, como é discutido na seção 6.2.3.

6.2.3 Espécies cataliticamente ativas. A forma provável do metal após o pré-tratamento térmico (óxido, metal ou intercalado) pode mudar durante a reação com enxofre e é esta forma final que deve apresentar efeitos catalíticos. O efeito catalítico seria decorrente de uma das seguintes hipóteses ou com-

binação delas.

i. Espécies formadas durante o pré-tratamento.

Compostos de intercalação são estruturas lamelares nos quais os átomos de metal alcalino estão ligados nos espaços entre os planos basais do grafite. Uma vez que a intercalação é acompanhada por transferência de elétrons, a estrutura intercalada é frequentemente descrita como complexos doadores-aceptores de elétrons, EDA. No caso do grafite, sugere-se que os complexos metal alcalino-carbono⁸⁸ são intercalados ou complexos EDA, e suas fortes propriedades doadoras-aceptoras de elétrons poderiam catalisar a reação com enxofre pela redução do cátion metálico, tal como é proposto na reação com CO₂.^{84, 88} Dependendo do tipo de metal intercalado, o espaço livre entre as camadas de grafite nos compostos intercalados pode variar. Assim, quanto maior for o átomo do metal alcalino, maior será o espaço livre entre as camadas de grafite, e maior será a habilidade do complexo absorver gases.⁸⁸ Desde que o metal alcalino seja gerado, os complexos doadores-aceptores de elétrons podem ser formados na faixa de temperatura 250-700°C.⁸⁸

A formação de compostos de intercalação parece depender da natureza da superfície. Kapteijn⁹¹ realizou estudos de raios-X de K₂CO₃ sobre grafite e não conseguiu explicar porque a intercalação não foi observada, ao contrário do que ocorreu com carvão ou carvão ativado. O grafite é aparentemente incapaz de reduzir K₂CO₃ até o estado metálico⁹¹ a 1100 K. Provavelmente ausência de grupos superficiais polares no grafite diminui a decomposição dos carbonatos e a redução para o estado metálico.⁹¹ Wigmans⁹² também concluiu que esses grupos superficiais polares podem ser responsáveis pela maior estabilidade do potássio metálico nos carvões desvolatilizados do que no grafite, pois os compostos de intercalação grafite-metal alcalino se decompõem sob tratamento térmico pela evaporação do metal. A superfície do grafite é relativamente não reativa para a formação de potássio metálico e intercalados.

As reações de transformação desses sais sobre o carvão vegetal deve ocorrer de alguma forma distinta que no grafite, podendo até mesmo estabilizar o metal na superfície

do sólido. A presença de grupos superficiais polares (por exemplo, fenolatos ou carboxilatos) no carvão vegetal^{91, 92} estabilizaria o metal no carvão vegetal comparado ao grafite. Assim o efeito catalítico de sais metálicos adicionados sobre carvão vegetal pode ser observado. A adição de sulfetos estáveis como Na_2S e K_2S tem pouco efeito na constante de velocidade, mas a adição de CaS mostra um aumento na velocidade (Tabela XIV, p.72).

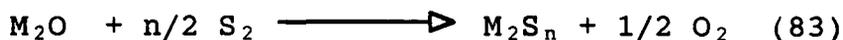
Independentemente que a superfície seja capaz de reduzir os óxidos de potássio, sódio ou cálcio até a forma metálica ou que o metal possa ser intercalado entre as camadas lamelares do grafite, é altamente improvável que esses compostos de intercalação existam nas condições da reação. Os intercalados grafite-potássio são instáveis a temperaturas acima de 800 K.⁸⁸ Os trabalhos publicados na literatura não fornecem dados suficientes para assegurar o papel de espécies metálicas reduzidas na promoção das reações de oxidação de carbonos. Há poucas evidências para comprovar que os complexos de transferência de carga (intercalados) sejam os intermediários ativos catalíticos. Também, as evidências não são conclusivas para o papel dos compostos de intercalação no mecanismo da gaseificação catalítica de carbono. Além disso há evidências muito fortes que os compostos de intercalação de metais alcalinos não podem existir a temperaturas em que as reações ocorrem, em ambientes oxidantes.⁸⁸ Na reação de enxofre sobre carbono, os vapores de enxofre constituem o ambiente oxidante da superfície de carbono.

ii. Espécies formadas durante a reação com enxofre.

A síntese de compostos organossulfurados, nas quais um dos reagentes é o enxofre, como no caso da formação de sulfeto de carbono, frequentemente envolve o uso de metais, óxidos ou sais inorgânicos como catalisadores. À alta temperatura ocorre sulfurização total ou parcial das espécies ativas do catalisador, de forma que o sulfeto chega a ser predominante.¹³⁹

A forma final do metal após o pré-tratamento térmico (óxido, metal ou intercalado) pode mudar durante a reação, na presença de vapores de enxofre e é esta forma final

que deve apresentar atividade catalítica. A espécie formada durante o pré-tratamento, poderia reagir com enxofre S_2 durante a reação para formar sulfetos e persulfetos metálicos, de forma semelhante aos óxidos metálicos que formam peróxidos.^{96, 97}



Os nitratos de sódio, potássio e cálcio se decompõem durante o pré-tratamento, e portanto os óxidos podem reagir com enxofre na presença de carbono para formar espécies mais ativas do que os sulfetos, provavelmente polissulfeto. A possibilidade do sulfeto formar polissulfeto também deve ser considerada.

A estabilidade dos sulfetos alcalinos diminui do lítio para o céscio, na mesma direção que aumenta a habilidade para formar polissulfetos, que poderiam ser as espécies mais ativas (Tabela XIII, p.68). De acordo com esta hipótese, sulfeto de cálcio se decompõe antes da fusão e lítio não forma polissulfetos. O primeiro é catalisador ativo, enquanto o último inibe a reação.⁴⁸

Nos mecanismos propostos para a oxidação catalítica de carvões e coques por O_2 , CO_2 ou H_2O ⁵⁰, acredita-se que a ação catalítica dos sais adicionados seja resultado de uma série de reações superficiais onde os sais adicionados são transformados nos intermediários cataliticamente ativos. A natureza desses complexos ativos catalíticos formados da interação de carbono com o sal alcalino ainda é assunto de especulação de muitos autores. Como esses intermediários são instáveis e difíceis de serem observados diretamente, são necessárias aproximações indiretas para sua caracterização.⁵⁰

A catálise da reação $C + O_2$ pode ser explicada por um dos seguintes mecanismos. O primeiro sugere que durante a oxidação a espécie ativa facilita a transferência de elétrons da estrutura carbonosa, produzindo uma redistribuição das ligações π , enfraquecendo as ligações C-C e fortalecendo a

ligação C-O.⁵⁰ O segundo mecanismo considera que a presença do catalisador facilita a transferência de oxigênio da fase gasosa para a superfície. A transferência dependeria da possibilidade de existir diferentes estados de oxidação, especialmente os peróxidos de íons metálicos altamente eletropositivos, tais como potássio, cálcio e céσιο. Os dois últimos formam peróxidos facilmente.^{96, 97}

A semelhança do sistema C-O₂ com o sistema C-S_x permite que se trace um paralelismo sobre o mecanismo da ação catalítica dos metais adicionados, sem entretanto desconhecer as diferenças de estabilidade e reatividade dos compostos de enxofre e de oxigênio. A etapa de ativação da reação C + S_x poderia ser a formação de sulfetos e polissulfetos, pois os mesmos íons são catalisadores ativos nas duas reações.

A extensão da atividade catalítica depende do grau de dispersão de metal na superfície, que por sua vez depende da temperatura e tempo de aquecimento.

6.3 Reação (C + SO₂)

A análise dos resultados da redução de SO₂ sobre as três fontes diferentes de carbono permite esclarecer alguns aspectos do mecanismo da reação.

6.3.1 **Produtos:**

A distribuição de produtos da reação com grafite mostra que os produtos principais são CO₂ e enxofre (Fig 23 a 25 e 29). Os sítios de reação devem ser aqueles localizados nas arestas ou imperfeições do grafite e tem por finalidade dissociar a molécula de SO₂. No momento não é possível distinguir se a quimissorção de SO₂ é dissociativa ou se é necessário apenas um sítio para a quimissorção. Os produtos da reação no estado estacionário são essencialmente CO, CO₂ e enxofre e a quantidade de COS foi sempre muito pequena (<0,05%) nos produtos. Não se observou a formação de sulfeto de carbono na redução de SO₂ com grafite. Se a forma-

ção de CS_2 ocorre pela reação do enxofre previamente formado com a superfície reativa, a pequena concentração de S_2 na fase gasosa além da baixa reatividade do grafite com enxofre, como observado na reação de grafite com vapores de enxofre, poderiam explicar o fato de CS_2 não ter sido detectado. Os resultados obtidos na redução com grafite mostram que, apesar de Siller ⁷¹ enumerar uma extensa lista de reações possíveis (eq 18 a 33, p.24), o mecanismo da redução de SO_2 parece ser bem mais simples.

A constante do equilíbrio termodinâmico da reação de Boudouard (eq. 48) ¹⁴⁰ a 900°C , é aproximadamente 40.

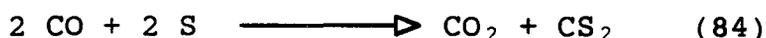
$$K_{eq} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot a_c} \cong 40$$

Com o objetivo de avaliar a importância do equilíbrio de Boudouard que poderia ocorrer consecutiva ou paralelamente à redução de SO_2 , a reatividade do grafite com CO_2 foi determinada e mostrou ser 3,5 vezes menor que a reatividade com SO_2 (Fig. 26, p.104). Este fato concorda também com as baixas concentrações de CO que foram medidas nos experimentos com grafite. CO não apareceu como um produto importante na reação grafite- SO_2 . A proporção $\text{CO}:\text{CO}_2$ na reação do grafite com CO_2 é aproximadamente 1:98 (Fig. 27, p.105) e na reação $\text{C}-\text{SO}_2$ é também menor que a unidade (1:5 aproximadamente), ao contrário do que é esperado do equilíbrio de Boudouard. Estes resultados mostram que o CO_2 (e não CO) é o produto primário da redução. Se CO fosse o produto primário e este gerasse CO_2 pela reação de Boudouard, a proporção máxima $\text{CO}:\text{CO}_2$ nos produtos seria limitada pelo equilíbrio termodinâmico.

A formação de COS pode ser considerada desprezível: sua concentração média nos produtos foi sempre menor que 0,05%. Ele poderia ser um intermediário que se decompõe através das reações (31) e/ou (32) (p.24).



Na ausência de carbono a reação (31) é rápida e alcança seu máximo a 900°C e a reação (32) é lenta e seus produtos podem também ser consequência da reação (84).¹⁴¹



Não parece possível que COS se decomponha através da reação de desproporcionamento (32) gerando CO₂ e CS₂, pois grafite não produziu nenhum CS₂ enquanto COS apareceu em quantidades muito pequenas.

Após a dessorção dos produtos primários, CO₂ e S_x podem reagir com a superfície formando CO e um composto designado C_xS, que foi identificado nos espectros FTIR (Fig. 33, p.121). A proporção (CO+CO₂):S₂ é 1,98±0,08 e a proporção CO₂:S₂ é 1,78±0,09, mostrando que a reação de Boudouard (eq. 48) poderia contribuir apenas ligeiramente para o aparecimento de CO.

Os resultados com carvão vegetal mostram rápida conversão de carbono e os produtos em condições de total conversão de SO₂ são principalmente CO, CS₂ e COS.

Com conversão parcial de SO₂, que foi conseguida com a diminuição da temperatura de reação, aumenta a seletividade para S₂ e CO₂. Entre 600 e 700°C a proporção (CO+CO₂):S₂ é 2,07±0,03 e CO₂:S₂ é 2,00±0,02, de forma semelhante ao encontrado com grafite. CO e COS aparecem aproximadamente nas mesmas proporções. As maiores diferenças na proporção (CO₂+CO):S₂ aparecem quando aumenta a concentração de COS e CS₂ nos produtos, nos ensaios a temperaturas mais altas (Fig. 53, p.183).

Os resultados obtidos com coque são semelhantes aos do grafite no que se refere à reação principal e a proporção (CO+CO₂):S₂ é 2,12±0,18 e a proporção CO₂:S₂ é 1,97±0,12, tal como foi encontrado com grafite. Porém porcentagem de CO e COS aumentam nos produtos em relação aos resultados com grafite (Fig. 45, p.161).

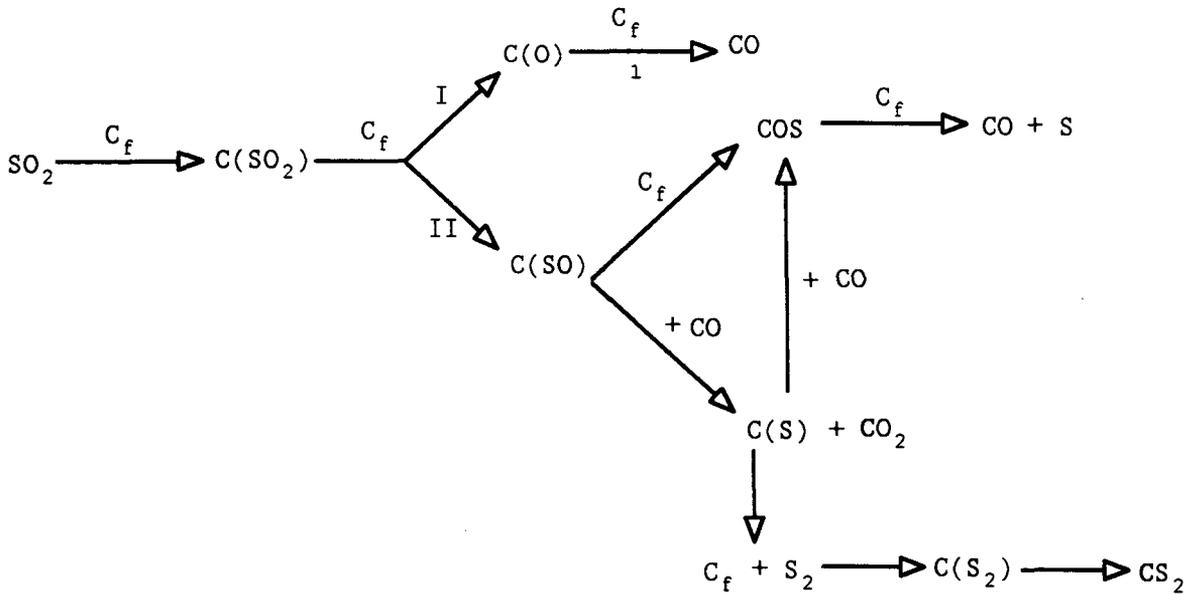
O aumento da temperatura favorece o aparecimento dos produtos que se formam através de reações com maior energia de ativação, no caso geral das reações múltiplas. Os resultados da redução de SO_2 com coque mostram claramente que o aumento da temperatura provoca aumento da porcentagem de CO e COS às temperaturas superiores a 900°C (Fig. 45 e 46, p.161 e 162) e portanto estes podem ser formados numa mesma etapa da reação (eq. 20) ou através de etapas diferentes, mas com aproximadamente a mesma energia de ativação.



As diferentes fontes de carbono estudadas mostram, em condições de reator diferencial, que a reação principal produz CO_2 e S_2 na proporção 2:1 sendo de primeira ordem com respeito à massa de carbono e primeira ordem com respeito à concentração de SO_2 . COS deve aparecer por uma reação secundária, juntamente com CO. Por sua vez COS se fragmenta em CO e enxofre. CO e CO_2 devem aparecer por rotas diferentes porque a proporção CO_2/CO é muito maior que o equilíbrio de Boudouard. É também possível que a adsorção de SO_2 produza um adsorbato que se decomponha formando CO_2 e enxofre no caminho principal da reação e através de um caminho paralelo se formaria COS e CO. Porém, no momento, não é possível distinguir da possibilidade de existirem dois tipos de adsorção de SO_2 , produzindo adsorbatos diferentes que se decomponham nos produtos CO_2 e enxofre, e COS e CO.

Considerando os mecanismos propostos na literatura para a reação C- SO_2 ^{9, 11} e os resultados deste trabalho é possível estabelecer duas possibilidades como aparecem nos esquemas 6 e 8, onde C_f representa um sítio livre de reação.

O Esquema 6 resume algumas propostas da literatura ^{9, 11} e ressalta a importância de CO como o componente chave para a formação dos demais produtos. CO_2 apareceria depois de CO, por um caminho diferente do que a reação de Boudouard.



ESQUEMA 6

No esquema 6, para satisfazer os resultados com grafite e coque, (onde $CO_2 > CO$ e COS é muito pequeno), CO deve ser rapidamente consumido pelo complexo $C(SO)$ para dar $C(S)$ e CO_2 e com o complexo $C(S)$ para dar COS , que deveria se decompor também rapidamente para dar mais CO e enxofre. Desta forma todas as reações do ramo II do Esquema devem ser mais rápidas que a reação 1 e que portanto deveria limitar a velocidade de consumo de carbono. O mecanismo mais aceito para a reação $C-CO_2$, descrito no Esquema 7, propõe um rápido pré-equilíbrio seguido por uma etapa lenta de dessorção do complexo $C(O)$. A velocidade de dessorção desse complexo $C(O)$ limita a velocidade de gaseificação. Isto implica que a velocidade do grafite com SO_2 ou com CO_2 são ambas limitadas por uma etapa de decomposição de um complexo $C(O)$. Porém grafite reage 3,5 vezes mais rápido com SO_2 do que com CO_2 (Fig. 26), e carvão vegetal reage 4 vezes mais rápido com SO_2 que com CO_2 (Tabela LXXV). Este fato não invalida completamente o mecanismo descrito no esquema 6 porque ainda há que se considerar que a etapa inicial de adsorção de SO_2 pode não ser tão rápida como proposto para a adsorção de CO_2 .

6.3.2 Reatividade.

A velocidade global de redução de SO_2 sobre grafite, coque ou carvão vegetal mostrou que carvão vegetal é muito mais reativo que os demais e a velocidade global da redução de SO_2 com carvão vegetal é controlada pela cinética química somente abaixo de 700°C (Fig. 49, p.170). A pequena energia de ativação aparente calculada a temperaturas mais elevadas sugerem que a velocidade global do processo é controlado por efeitos de difusão. Entretanto para a reação de coque ou grafite com SO_2 há controle cinético mesmo a 1000°C (Fig. 32 e 37). As energias de ativação aparentes, calculadas segundo a equação de Arrhenius são resumidas na Tabela XCI.

Em termos gerais a ordem de reatividade observada é a ordem inversa do grau de cristalinidade da estrutura, ou seja, carvão vegetal > coque 10,86% cinzas > grafite, e esta ordem pode ser conseqüência de uma série de fatores como por exemplo, a superfície disponível para reação, presença de impurezas inorgânicas, tamanho e distribuição de poros, além do grau de cristalinidade que determina a força de interação entre os átomos de carbono.

Quando a reatividade é expressa por unidade de área superficial ($R_{e_s,p}$), observa-se a inversão entre as posições do coque 10,86% cinzas e carvão vegetal ($R_{e_s,p}$, coque 10,86% cinzas > carvão vegetal > grafite) e esta é a mesma ordem medida para a capacidade de quimissorção de SO_2 (Tabela XXII). Apesar da capacidade de quimissorção não ser unicamente o fator que determina a ordem de reatividade, é possível que a maior reatividade por unidade de área superficial do coque 10,86% cinzas seja conseqüência da maior capacidade de quimissorção. O coque 10,86% cinzas, com uma estrutura principalmente grafitica, como revelou o espectro XPS, apresentou maior capacidade de quimissorção que o grafite. É possível que a presença de impurezas inorgânicas no coque promova a quimissorção de SO_2 de forma semelhante ao observado em carvões ativados.^{6 8}

O SO_2 pode se ligar com maior estabilidade so-

bre carbonos com maior conteúdo de cinzas, provavelmente reagindo com os elementos que dão origem às cinzas ou com seus componentes fundamentais, formando compostos de alta estabilidade (sulfatos metálicos ou sais de natureza semelhante).⁶⁸

TABELA XCI - Energia de ativação aparente e fator de frequência aparente para a reação (C + SO₂) a partir de diferentes fontes de carbono.

	Energia de ativação (KJ/mol)	A _{ap} (moles.m ⁻² .min ⁻¹)
Grafite	174,93	3,82
Coque Original(10,86% cinzas)	155,48	34,12
Coque desmineralizado(6,76% cinzas)	127,10	1,05
Carvão vegetal	92,23	0,20
Coque metalúrgico ⁶⁹	192-213	
Negro de fumo ¹¹	202	

Após a reação com vapores de enxofre, quando o conteúdo de enxofre no sólido era entre 0,5-0,6%, a reatividade do grafite com SO₂ diminuiu, sem que fosse observada a detenção da reação. A distribuição dos produtos não foi apreciavelmente modificada em relação à reação do grafite sem tratamento, indicando que a natureza do sítio de redução de SO₂ não se altera significativamente. Porém deve haver interação entre o sítio ativo de redução e o sítio onde o enxofre está inserido porque grafite previamente tratado com enxofre mostrou 1/3 da reatividade para redução de SO₂.

Quando se compara a quantidade de enxofre incorporado no grafite após a reação com enxofre, e a quantidade máxima de enxofre que poderia ser incorporada no sólido supondo que todo enxofre produzido estivesse na superfície do grafite (Fig. 31), observa-se quantidades não

muito diferentes. Essa quantidade máxima de enxofre hipotética seria incorporada no sólido com uma pressão parcial de S_2 média nos produtos de aproximadamente 0,01 atm, e a pressão parcial de SO_2 média nos produtos é sempre maior que 0,90 atm (Tabelas XXIV a XXVI, por exemplo), isto é, a superfície do sólido seria muito mais rica em SO_2 adsorvido do que em enxofre. Comparando estes resultados com a quantidade de enxofre incorporado após a reação com enxofre, onde a pressão parcial de enxofre era muito maior que 0,01 atm, próximo a 1 atm, conclui-se que não é possível que todo enxofre produzido na reação do grafite com SO_2 seja incorporado na superfície, sendo que o complexo C_xS deve ser formado em pequena extensão. Isto explicaria o fato de não se observar que a reatividade do grafite não diminui no tempo durante a redução de SO_2 e concomitante produção de enxofre.

6.3.3 Caracterização

Os espectros FTIR do coque antes e após a reação a $900^\circ C$ mostraram uma banda a $1076-1093\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída aos aluminossilicatos presentes nas cinzas. A transformação desses componentes das cinzas nos sulfatos correspondentes provocaria o aparecimento de bandas numa região próxima ($1160-1140\text{ cm}^{-1}$), devido ao estiramento $S=O$ (Fig. 47, p.165).

O grafite é uma fonte de carbono pouco reativa, comparado ao coque ou carvão vegetal. A sua estrutura superficial altamente estável deve ser a causa da pequena reatividade com SO_2 , tal como com enxofre. A formação de complexos superficiais de enxofre foi observada nos espectros FTIR que mostraram ser semelhantes aos formados na reação com enxofre. Nesse caso, o complexo C_xS deve ser formado após a formação dos produtos primários e a formação desse complexo modifica irreversivelmente os centros de redução. A presença de SO_2 não destrói o complexo C_xS , como se observou nos espectro FTIR de grafite parcialmente reagido com enxofre e subsequentemente com SO_2 . Porém, deve haver interação entre o

sítio ativo de redução e o sítio onde o enxofre está inserido porque grafite previamente tratado com enxofre mostrou 1/3 da reatividade para redução de SO_2 .

Os espectros do carvão vegetal após a reação com SO_2 revelaram o aparecimento de duas novas bandas, uma a $610\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ e outra a 1110 cm^{-1} . O estiramento C-S produz uma banda na região $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ e portanto a banda $610\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a essa ligação (Fig. 54), que no grafite apareceu em região de maior energia ($633\text{-}648\text{ cm}^{-1}$). A banda a 1110 cm^{-1} pode ser atribuída a qualquer das ligações mostradas na Tabela XCII(p.219).

6.3.4 Reação ($\text{C}+\text{SO}_2$) catalisada por sais

A presença de sais sobre grafite aumentou a reatividade com SO_2 na seguinte ordem:

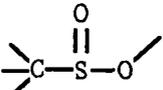
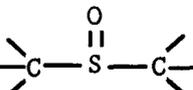


com distribuição de produtos semelhante àquela na ausência do sal. Na reação do carvão vegetal, a ordem de atividade catalítica observada é a mesma.

As reações de transformação desses sais na superfície do sólido durante o pré-tratamento já foram discutidas anteriormente.

O efeito do ânion não parece ser um fator importante na determinação da atividade catalítica, como foi observado na reação do carvão vegetal com enxofre. A possível oxidação da superfície do sólido, como consequência da decomposição térmica dos nitratos, pode ser considerada de menor importância no caso da reação com SO_2 , que reage muito mais rapidamente com a superfície que o enxofre.

TABELA XCII - Atribuição de algumas energias de ligação no espectro infravermelho.

	Número de Onda, cm^{-1}
	1020 ³⁵
	1050 ³⁵
$\text{C}_{\text{ar}} - \text{O} - \text{C}_{\text{ar}}$	1000-1300 ³⁵
$\text{S}=\text{O}$	1140-1160 ³⁵
tiocarbonilas (C=S) e tiolactonas	1129-1166 ⁶⁴

Há um consenso geral que os sais adicionados à superfície de carbono formam complexos que são os sítios ativos catalíticos de reação.^{50, 88} A interação entre o catalisador e o substrato carbono gera sítios cataliticamente ativos, cuja concentração depende da quantidade de material catalítico na superfície, além da migração para o interior da partícula que impede que este seja perdido por evaporação. Então, quanto maior a estabilidade do metal na superfície, como no caso os sais de cálcio, maior a atividade catalítica. A partir da análise termodinâmica¹⁴² e dados publicados na literatura¹⁴³ a formação de CaS a partir de $\text{CaO}_{(s)}$ e gases contendo enxofre como S_2 , H_2S , CS_2 e SO_2 ocorrerá em condições ricas em carvão (altamente redutoras). O sulfeto de cálcio formado poderia ser novamente oxidado em contato com gases oxidantes como O_2 , $\text{O}_{(g)}$ e CO_2 .¹⁴³ Assim, o papel do catalisador seria transportar SO_2 do meio gasoso para a superfície, participando de um ciclo no qual é continuamente oxidado e reduzido, tal como se propõe na literatura para outras reações do carbono, no qual os sais de metais alcalinos

e alcalino-terrosos são catalisadores efetivos.

A reatividade dos coques diminui com a desmineralização, como mostrou a Tabela XXXIX (p.130), diminuindo a medida que diminui o teor de cinzas. A diminuição da reatividade pode estar associada com a remoção de sítios ativos ou sítios catalíticos, pois observou-se uma pequena diminuição na energia de ativação e uma diminuição no fator de frequência.

7. CONCLUSÕES

7.1 Reação (C + S_x)

- A velocidade de formação de sulfeto de carbono é dependente da fonte de carbono. Grafite apresentou desprezível conversão de carbono a sulfeto de carbono, enquanto carvão vegetal produz sulfeto de carbono a velocidade constante até aproximadamente 30% de conversão de carbono.

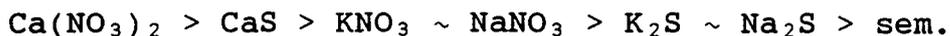
- A formação de sulfeto de carbono é acompanhada por aumento da área superficial, provavelmente devido a abertura de poros inicialmente fechados, para diminuir em seguida pelo colapso dos microporos. Não parece haver relação entre a mudança de área superficial e a conversão de carbono em grafite ou carvão vegetal.

- A formação de sulfeto de carbono é acompanhada por um processo de incorporação de enxofre na estrutura do carbono, que foi caracterizado como um complexo C_xS, no qual o enxofre está inserido como sulfeto, tanto em grafite como em carvão vegetal. O enxofre é incorporado na superfície do sólido.

- Os resultados obtidos com grafite puro e carvão vegetal permitem propor um mecanismo da reação do coque, que possuiria dois tipos de sítios ativos, C_A, sítios de carbono amorfo, e C_G, sítios de carbono grafítico. Os sítios C_A são os sítios mais reativos e que são capazes de adsorver enxofre e desorver sulfeto de carbono. Os sítios C_G são sítios muito menos reativos, que incorporam enxofre rápida e irreversivelmente.

- A adição de sais de sódio, potássio ou cálcio sobre grafite inibe completamente a desprezível formação de sulfeto de carbono. A única exceção notada foi com a adição de KNO₃, onde um pequeno aumento da velocidade foi medido.

- A adição de sais de sódio, potássio ou cálcio sobre carvão vegetal aumentou a velocidade de formação de sulfeto de carbono na seguinte ordem:



- As reações de transformação dos nitratos ou sulfetos de sódio, potássio ou cálcio sobre grafite ou carvão vegetal geram as espécies cataliticamente ativas, que podem ser os sulfetos ou persulfetos metálicos. A etapa de ativação da reação $\text{C} + \text{S}_x$ poderia ser a formação de sulfetos e polissulfetos. A possibilidade dos compostos de intercalação metal-carbono serem as espécies cataliticamente ativas foi considerada improvável nas condições de reação.

- O mecanismo da ação catalítica pode ser estendido dos mecanismos propostos para a reação $\text{C} + \text{O}_2$. O primeiro sugere que durante a oxidação a espécie ativa facilita a transferência de elétrons da estrutura carbonosa, produzindo uma redistribuição das ligações π , enfraquecendo as ligações C-C e fortalecendo a ligação C-S. O segundo mecanismo assume que a presença do catalisador facilita a transferência de enxofre da fase gasosa para a superfície, atuando como transportador de enxofre.

7.2 Reação (C + SO₂)

- A redução de SO₂ sobre carbono (grafite, coque ou carvão vegetal) produz CO₂ e enxofre como os produtos primários. CO e COS parecem ser formados por um caminho comum de reação. COS se decompõem para dar mais CO e enxofre. Não parece possível que COS se decomponha através da reação de desproporcionamento gerando CO₂ e CS₂.

- A ordem de reatividade das diferentes fontes de carbono estudadas é a ordem inversa do grau de cristalinidade da estrutura, ou seja, carvão vegetal > coque 10,86% cinzas > grafite e esta ordem pode ser consequência de uma série de fatores, como por exemplo, a superfície disponível para reação, presença de impurezas inorgânicas, tamanho e

distribuição de poros, além do grau de cristalinidade que determina a força de interação entre os átomos de carbono.

- Deve haver interação entre o sítio de redução de dióxido de enxofre e o sítio no qual enxofre é inserido porque grafite previamente tratado com enxofre mostrou 1/3 da reatividade para redução de SO_2 .

- A formação de complexos superficiais de enxofre foi observada através de caracterização por FTIR, que mostraram ser semelhantes aos formados na reação com enxofre.

- A presença de sais sobre grafite aumentou a reatividade com SO_2 na seguinte ordem:

$\text{K}_2\text{S} > \text{CaS} > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{NaNO}_3 \sim \text{Na}_2\text{S} > \text{KNO}_3 > \text{sem}$,

com distribuição de produtos semelhante àquela na ausência do sal. Na reação com carvão vegetal, a ordem catalítica observada é a mesma.

- A interação entre o catalisador e o substrato carbono gera sítios cataliticamente ativos cuja concentração depende da quantidade de material catalítico na superfície, além da migração para o interior da partícula que impede que este seja perdido por evaporação. Quanto maior a estabilidade do metal na superfície, como no caso dos sais de cálcio, maior a atividade catalítica.

- A reatividade dos coques diminui com a desmineralização, diminuindo com o teor de cinzas. Esta diminuição pode estar associada com a remoção de sítios ativos ou sítios catalíticos, pois observou-se uma pequena diminuição na energia de ativação e uma diminuição no fator de frequência aparentes.

8. REFERÊNCIAS

1. LIKENS, G.E.; BORMAN, F.H.; JOHNSON, N.M.; Acid Rain; *Environment*, **14**(2), 33-40 (1972).
2. LEPSOE, R.; Chemistry of sulphur dioxide reduction. Thermodynamics, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 92-100 (1938).
3. OWEN, A.J.; SYKES, K.W.; THOMAS, D.J.D.; Thermodynamics of carbon disulfide synthesis, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 419-428 (1951).
4. BISWAS, A.K.; ROY, N.C.; RAO, M.N.; Conversion of waste sulphur dioxide into sulphur and carbon disulfide, *Indian J. Techn.*, **6**, 157-158 (1968).
5. SAPPOK, R.J.; WALKER, P.L. Jr.; Removal of SO₂ from flue gases using carbon at elevated temperatures, *J. Air Poll. Control Ass.*, **19**, 856-861 (1969).
6. BLACKWOOD, J.D. & McCARTHY, D.J.; The kinetically effective stoichiometry of reactions in the carbon sulfur dioxide system, *Aust. J. Chem.*, **26**, 723-731 (1973).
7. STEINER, P., US Patent Nr. 4.147.762 vom 26.11.75
8. RATCLIFFE, C.T. & PAP, G.; Chemical reduction of sulphur dioxide to free sulphur with lignite and coal.1. Steady-state reaction chemistry of volatile components, *Fuel*, 237-243 (1980).
9. PANAGIOTIDIS, T., Kinetics of the reduction of sulfur dioxide using anthracite char, *Sci. & Techn.*, **41**(6), 239-246 (1988)
10. MACÁK, J. & PICK, P.; Untersuchung des reaktionssystems C_(s) + SO_{2(g)}, *Erdol und kohle Erdgas-Petrochemie*, **26**, 345-350 (1973).
11. ABRAMOWITZ, H.; INSINGA, R.; RAO, Y.K.; Kinetics of carbon-SO₂ reaction, *Carbon*, **14**, 84-86 (1976).
12. Informativo Anual da Indústria Carbonífera. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral, 1982, p. 146.
13. Relatório Técnico- Proposta para controle ambiental

dos poluentes aéreos (SO₂ e material particulado) de usinas termelétricas e geradores de vapor a carvão mineral. CEEE/COPEL/ELETROSUL/SNIEC, NET-B-D-3364, Outubro, 1988.

14. KAGEY, B.T. & WIXSON, B.G.; Health effects associated with increased coal gasification in New York State. *Proceedings of the Governor's conference on Expanding the use of coal in New York State: Problems and Issues, USA*, 153-158 (1981).
15. MEYER, R.A., "Coal Handbook", Marcel Dekker, New York (1981).
16. a) FRANKLIN, R.E.; *Proc. Roy. Soc. London*, **209**, 196 (1951); b) HIRSCH, P.B., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **226**, 143 (1954); c) KWAN, J.T. and YEN, T.F., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep*, **21**, 67 (1976).
17. LAURENDAU, N., Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, *Prog. Energy Comb. Sci.*, **4**, 221-270 (1978).
18. DIEDERICH, F.; RUBIN, Y.; Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **31**, 1101-1123 (1992).
19. WOLFGANG, K. HUFFMAN, D.; *Nature*, **347**, 354 (1990).
20. KAPLAN, S.; JANSEN, F.; MACHONKIN, M.; *Applied Physics Letters*, **47**, 750 (1985).
21. RAU, H.; KUTTY, T.R.; GUEDES DE CARVALHO, J. R. F.; *J. Chem. Thermod.*, **5**, 833 (1973).
22. MEYER, B.; Elemental sulphur; *Chem. Rev.*, **76**, 367 (1976).
23. LENAIN, P.; PICQUENARD, E.; CORSET, J.; JENSEN, D.; STEUDEL, R.; *Rev. Ber. Bunsen - Ger. Phys. Chem.*, **92**, 859 (1988).
24. MEYER, B.; STROYER-HANSEN, T.; DOMMEN, T.V.; *J. Mol. Spect.*, **42**, 335 (1972).
25. MEYER, B.; STROYER-HANSEN, T.; DOMMEN, T.V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1034 (1971).
26. BUDININKAS, P.; EDWARDS, R.K.; WAHLBECK, P.G.; *J. Chem. Phys.*, **48**, 2859 (1968).
27. STELIOU, K.; Diatomic sulphur, *Acc. Chem. Res.*, **24**,

- 341-350 (1991).
28. SCHMIDT, M.; GÖRL, U.; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **26**, 887 (1987).
 29. ANDO, W.; SONOBE, H.; AKASARA, T.; Generation of singlet diatomic sulphur from 9,10-Epidithio-9,10-Dihydroanthracene, *Tetrahedron Letters*, **28**(52), 6653-6656 (1987).
 30. STELIOU, K.; GAREAU, Y.; HARPP, D.N.; S₂ generation and synthetic applications, *J. A. C. S.*, **106**, 799-801 (1984).
 31. MARSHALL, W.; BUCHANAN, D.N.; DAVIS, J.E.; *Tetrahedron Letters*, 3919 (1971) apud STELIOU, K.; Diatomic Sulphur; *Acc. Chem. Res.*, **24**, 341-350 (1991).
 32. LAINE, W.R.; VASTOLA, F.J.; WALKER, P.L. Jr.; The importance of active surface in C-oxygen reaction, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2030-34 (1963).
 33. KHAN, M.R.; An evaluation of the oxygen-chemisorption capacity of mild gasification char at various burnoff levels, *Comb. Sci. & Techn.*, **65**, 195-201 (1989).
 34. CHORNET, E.; BALDASANO, J.M.; TARKI, H.T.; Kinetic expressions for coal char-gas reactions, *Fuel*, **58**(5), 395 (1979).
 35. LOWRY, H.; "Chemistry of coal utilization: Supplementary volume", NAS-NRC, John Wiley & Sons, Inc, New York (1963).
 36. AHMED, S.; BACK, M.H.; A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon. I, *Comb. & Flame*, **70**, 1-16 (1987).
 37. BADBURY, A.G.; SHAFIZADEH, F.; *Carbon*, **18**, 109-115 (1980).
 38. WALKER, P.L. Jr.; CARISAO, O.; ISMAIL, I.M.K.; *Carbon*, **18**, 375-377 (1980).
 39. HSHIEH, F.Y.; RICHARDS, E.N.; Factor influencing chemisorption and ignition of wood chars, *Combustion and Flame*, **76**, 37-47 (1989).
 40. BACK, M.H.; Comment on "An update on the C-O reaction", *Carbon*, **39**, 1290 (1991).
 41. MARCHON, B.; CARRAZZA, J.; HEINEMANN, H.; SOMORJAI,

- E.A.; *Carbon*, **28**, 507 (1988).
42. MARSH, H.; FOORD, A.D.; *Carbon*, **11**, 421 (1973).
43. WALKER, P.L. Jr.; VASTOLA, F.J.; HART, P.J.; apud AHMED, S. & BACK, M.H., A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon.I, *Comb. and Flame*, **70**, 1-16 (1987).
44. PURI, B.R.; "Chemistry and Physics of Carbon", (Edited by P.L. Walker Jr.), Vol.6, Marcel Dekker, New York (1970) apud Kalra, *J. of Sci. and Ind. Res.*, (1989).
45. HALL, P.J.; CALO, J.M.; TEHG, H.; SUUBERG, E.M.; MAY, J.A.; LILLY, W.D.; The nature of carbon-oxygen complexes produced by different oxidants: toward a unified theory of gasification?, *Prep. Pap.-Am. Chem. Soc.*, **34**(1), 112-130 (1989).
46. ISMAIL, I.M.K.; Structure and active surface area of carbon fibers, *Carbon*, **25**(5), 653-662 (1987).
47. WALKER, P.L. Jr.; TAYLOR, R.L.; RANISH, J.M.; An update on C-O reaction, *Carbon*, **29**, 411-421 (1991).
48. MOREIRA, R.F.P.M. ; Catálise da reação de formação de sulfeto de carbono, Tese de Mestrado, UFSC (1987).
49. BISWAS, A.K.; ROY, N.C.; RAO, M.N.; Studies on the reduction of SO₂ over hot carbon surface; *Indian J. Techn.*, **12**, 161-166 (1974).
50. WOOD, B.J. & SANCIER, K.M.; The mechanism of the catalytic gasification of coal char: A critical review, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **26**(2), 233-279 (1984).
51. FRERIKS, I.L.C.; van WECHER, H.M.H.; STUIVER, J.C.M and BOUWMAN, R., *Fuel*, (1981).
52. MIMS, C.A. & PABST, J.K.; Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification, *Fuel*, **62**, 176-179 (1983).
53. SABER, J.M.; *J. of Catalysis*, **109**, 329 (1988).
54. SHADMAN, F.; SAMS, D.A.; PUNJAC, W.; Significance of the reduction of alkali carbonates in the catalytic carbon gasification, *Fuel*, **66**(2), 1658-1666 (1987).

55. WOOD, B.J.; BRITAIN, R.D.; LAU, K.H.; *Carbon*, **23**, 73 (1985).
56. CHANG, J.S.; A SIMS study of the interaction of potassium carbonate with carbon black, *J. of Catalysis*, **122**, 10-21 (1990).
57. MOREIRA, R.F.P.M.; HUMERES, E.; Influência da matéria mineral na reatividade de coques catarinenses, *Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise*, Gramado, RS, Brasil, vol.2, p.211-222 (1993).
58. WIBAUT, J.P. , *Rev. Trav. Chim.*, **38**, 159 (1919).
59. JUZA, R.; BLANKE, W.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **210**, 81 (1933).
60. STACY, W.O.; VASTOLA, F.J.; WALKER, P.L.Jr.; *Carbon*, **6**, 917 (1968).
61. CHANG, C.H.; Preparation and characterization of carbon-sulfur surface compounds, *Carbon*, **19**, 175-186 (1981).
62. BLAYDEN, H.E.; PATRICK, J.W.; Solid complexes of carbon and sulphur. I Sulphurized polymer carbon, *Carbon*, **5**, 533-544 (1967).
63. PURI, B.R.; HAZRA, R.S.; Carbon-sulphur surface complexes on charcoal, *Carbon*, **9**, 123 (1971).
64. ZAWADSKI, J.; Infrared studies of SO₂ on carbons. I Interaction of SO₂ with carbon films, *Carbon*, **25**(3), 431- 436 (1987).
65. DAVTYAN, O.K.; OVCHINNIKOVA, E.N.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **104**, 857 (1955).
66. PANAGIOTIDIS, T.; RICHTER, E.; JUNTGEN, H.; Structural changes of an anthracite char during reaction with SO₂; *Carbon*, **26**(1), 89-95 (1988).
67. PURI, B.R.; Studies in formation and properties of carbon-sulfide surface complexes. Part III. Formation of charcoal with sulphur and sulphur dioxide , *J. Indian Chem. Soc.*, **43**, 554 (1966).
68. DAVINI, P.; Adsorption and desorption of sulphur dioxide from simulated flue gas on active carbon: the effect of the ash content, *Carbon*, **31**(1), 47-51 (1993).
69. LEPSOE, R.; Chemistry of sulphur dioxide reduction.

- Kinetics, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 910-918 (1940).
70. KELLOG, H.H.; Equilibria in the systems C-O-S and C-O-S-H as related to sulphur recovery from sulphur dioxide; *Mettal. Transactions*, **2**(8), 2161-2169 (1970).
 71. SILLER, C.W.; Carbon disulphide form sulphur dioxide and anthracite, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1227-1233 (1948).
 72. KLINZING, G.E.; WALKER, P.L. Jr.; Equilibrium studies of direct reduction of sulphur dioxide by coal, *Fuel*, **63**(10), 1450-1454 (1984).
 73. USHAKOV, K.I.; NAVINSKAYA, V.; BOBROCHIEVEZ, I.G.; VHAROVA, F.; *Ds Nauch. Tr., Nauch-Issled, Inst. Isvetn Metal.*, **26**, 168- 177 (1967).
 74. YUSKEVICH, N. F.; KARZHORIEN, V. A.; *Zh. Prikl. Khim.*, **8**, 109 (1931).
 75. GAVALAS, G.R.; "Coal Science and Technology.4. Coal Pyrolysis", Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1982).
 76. MINDRUP, R.; The analysis of gases and light hydrocarbons by gas chromatography, *J. of Gas Chromatography Sci.*, **16**, 380-389 (1976).
 77. OBERMILLER, E.L. & CHARLIER, G.O., Gas chromatography separation of nitrogen, oxygen, argon, carbon monoxide, hydrogen sulphide and sulphur dioxide, *J. of Gas Chrom.*, **6**, 446-447 (1968).
 78. CIOLA, R.; "Introdução à cromatografia em fase gasosa", São Paulo, Ed. Edgar Blücher, 186 (1978).
 79. JOSÉ, H.J.; Zur reaktivität von Koksen aus Santa Catarina- Steinkohle, Brasilien, Bei der vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxyde, Tese de Doutorado. Alemanha (1989).
 80. KARR, C. Jr., "Analytical methods for coal and coal products", Academic Press, New York, v.1 (1978).
 81. RADOVIC, L.R. et al.; Carbon active sites in coal gasification, *Fuel*, **62**(7), 849-856 (1983).
 82. DROGUETT, S., "Elementos de catálise Heterogênea", Ed. Eva Chesneau, OEA (1983).
 83. THOMAS, H.; Walker, P.L. Jr.; Catalysis of lignite

- char gasification by exchangeable calcium and magnesium, *Fuel*, **63**(9), 1214-1220 (1984).
84. BAYER, A.; Experimental methods for the characterization of catalysts I., *Ind. Chem. Eng.*, **20**(1), 16 (1985).
 85. DAVINI, P.; Adsorption of SO₂ over activated carbon termally treated, *Fuel*, **62**(2), 145-148 (1989).
 86. SZEKELY, J. et al., "Gas-solid reactions", Academic Press, New York (1976).
 87. PITT, G.J. & MILLWARD, G.; "Coal and coal processing -an Introduction", London, Academic Press (1979).
 88. WEN, W.-Y., Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char or graphite, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **22**, 1-28 (1980).
 89. SOUZA, I.G., Obtenção de sulfeto de carbono a partir de carvões catarinenses, Tese de Mestrado, UFSC (1985).
 90. PREUNER, G. & SCHUPP, W, *Z. Phys. Chem.*, **68**,129-156 (1949).
 91. KAPTEIJN, F.; JURRIANS, J.; MOULIJN, J.A., Formation of intercalate-like structures by heat treatment of K₂CO₃-carbon in an inert atmosphere, *Fuel*, **62**, 249-251, (1983).
 92. WIGMANS, T.; HARINGA, H.; MOULIJN, J.A., Nature, activity and stability of active sites during alkali metal carbonate-catalysed gasification reactions of coal char, *Fuel*, **62**, 185-189 (1983).
 93. LANGE, N.A.; "Handbook of Chemistry", McGraw Hill, 10th Edition (1966).
 94. SNEED, M.C. & BRASTED, R.C.; "Comprehensive Inorganic Chemistry", D. Van Nostrand Company, Inc., v. VI (1967).
 95. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, CRC Press, 60th Edition (1969).
 96. MCKEE, D. W., Catalysis of coal char gasification by alkali metal salts, *Fuel*, **62**, 217-220 (1983).
 97. MCKEE, D.W. & CHATERJII, D., *Carbon*, **13**, 381-390 (1975).
 98. SYKES, K.W. & WHITE, P.; The reactions of carbon with

- sulfur compounds. Part 4. Adsorption of gaseous sulfur and carbon disulfide by charcoal, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 660-771 (1956).
99. OWEN, A.J.; SYKES, K.W.; THOMAS, D.J.D.; WHITE, P.; The reactions of carbon with sulfur compounds. Part 2. The reaction of hydrogen sulfide with various types of carbon, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1198-1206 (1953).
100. HITTLE, L.; SHARKEY, A.G.; HONALLA, M.; PROCTOR, A.; HERCULES, D.M.; MORSI, B.I.; Determination of sulfur forms on coal surfaces by X-ray spectroscopy, *Fuel*, **72**(6), 771-773 (1993).
101. KELEMEN, S.R.; GORBATY, M.L.; GEORGE, G.N.; KWIATEK, P.J.; Reactivity of oxidized sulfur forms in coal, *A.C.S. Div. of Fuel Chem.*, **36**, 1213-1216 (1992).
- 102 REUCROFT, P.J.; KIM, J.Y.; XPS study of catalysts and catalysts impregnated coal, *Preprints Am. Chem. Soc.-Div. Fuel Chem.*, **37**(2), 756-763 (1992).
103. SIEGBAHN, K.; *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **A268**, 33 (1970).
104. FURUYAMA, M.; KISHI, K.; IKEDA, S.; *J. of Electron Spectroscopy*, **13**, 59-77 (1978).
105. LINDBERG, B.J.; HAMRIN, K.; JOHANSON, G.; GELIUS, U.; FAHLMAN, A.; NORDLING, C.; SIEGBAHN, K.; *Physica Scripta*, **1**, 286-298 (1970).
106. NAKAZUMI, H.; YOSHIDA, T.; SAWADA, S.; KITAO, T.; *Nippon Kagaku Kaishi*, **1976**, 849 (1976).
107. SCHULTZ, M.D.; PROCTOR, W.G.; *Applied Spectroscopy*, **27**, 347 (1973).
108. RIGGS, W.M.; DWIGHT, D.W.; *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **5**, 447 (1974).
109. EVANS, E.L.; LOPEZ-GONZALEZ, J.D.; MARTIN-RODRIGUEZ, A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; *Carbon*, **13**, 461 (1975).
110. PAULING, L.; "The nature of Chemical Bonding", 3rd Edn. Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
111. KHARASH, N.; "Organic Sulfur Compounds", Pergamon Press, London (1961).

112. BARTON, S.S. and HARRISON, B.H., *Carbon*, **13**, 283 (1975).
113. FRIEDEL, R.A.; CALSON, G.L.; *J. Phys. Chem.*, **75**, 1149 (1971).
114. MATTSO, J.S.; MARK, H.B., Jr.; *J. of Colloid Interface*, **31**, 131 (1969).
115. GARTEN, V.A.; WEISS, D.E.; WILLIS, J.B.; *Australian J. Chem.*, **10**, 295 (1975).
116. LANG, R.J., Anion effects in alkali-catalysed steam gasification, *Fuel*, **65**, 1324-1329 (1986).
117. TORRES-ORDONEZ et al.; Sulfur retention as $\text{CaS}_{(s)}$ during coal combustion: a modelling study to define mechanisms and possible technologies, *Fuel*, **72**, 633-643 (1992).
118. FREUND, H.; LYON, R.K., *Comb. & Sci.*, **45**, 191 (1982).
119. BLACKWOOD, J.D. & MCCARTHY, D.J.; Air pollution research conversion of sulfur dioxide by reaction with carbon, *PACE*, jan/feb, 1975.
120. BLOMSTER, K. et al., Reactions between solid carbon and gaseous sulfur dioxide at elevated temperatures, *Trans. Inst. of Mining & Metall. C*, 86/set C 147-152 (1977).
121. JOSÉ, H.J., Estudos da redução de dióxido de enxofre sobre coque catarinense aquecido ao rubro, Dissertação de mestrado, UFSC (1984).
122. RAO, Y.K.; JALAN, B.P.; A study of the rates of carbon-carbon dioxide reaction in the temperature range 839-1050°C, *Metal. Trans.*, **3**, 2465-2477 (1972).
123. PUSTOVAR, P.Y.; PIROGOV, Y.A.; Structure reactivity relations for cokes, *Zh. Prikl. Khim.*, **65**, 943-945 (1992).
124. MEDVEDEV, K.P.; The thermodynamical mechanism of iron pyrite conversion during the coking of coal mixes, *Izvst. Akad. Nauk USSR otdel Tekh. Nauk*, **4**, 75-84 (1956).
125. DOGADKIN, B.A.; SKORODUMOVA, Z.V.; KOVALEVA, N.V.; *Kolloid Zhur.*, **20**, 272 (1958).

126. STUDEBAKER, M.L.; NABORS, L.G.; Chemistry of reinforcement I. Some reactions between carbon black and simple inorganic molecules, *Rubber Age*, **80**, 661 (1957).
127. PURI, B.R.; BALWAR, A.K.; HAZRA, R.S.; *J. Indian Chem. Soc.*, **44**, 975-979 (1967).
128. NIXON, B.J. & PARRY, G.S.; *J. Phys. C [Ser. 2]*, **2**, 1732 (1969).
129. EBERT, L.B. et al., *A.C.S. Symposium Ser.*, **169**, 73 (1981).
130. LONG, F.J. & SYKES, K.W.; *J. Chem. Phys.*, **47**, 361 (1950).
131. MOULIJN, J.A. et al., *Fuel*, **63**, 1043 (1984).
132. MOELLER, T., Inorganic Chemistry, Wiley & Sons, New York (1955).
133. LONG, F.J. & SYKES, K.W., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A215**, 100-104 (1952).
134. WALKER, P.L.Jr.; SHELEF, M.; ANDERSON, R.A.; *Chem. Phys. Carbon*, **4**, 287-293 (1968).
135. AMARIGLIO, H.; DUVAL, X.; *Carbon*, **4**, 323-331 (1966).
136. WALKER, P.L.Jr.; VASTOLA, J.; *J. Chem. Phys.*, **58**, 20-24 (1961).
137. BORESKOV, G.K.; POPOVSKII, V.V.; SAZONOV, V.A.; *Proc. 4th Cong. Catal.*, **1**, 439-448 (1971).
138. MATSUTAKA, M.; KIKUCHI, E.; MORITA, Y.; A new classification of alkaline earth catalysts for gasification of carbon, *Fuel*, **71**, 819-823 (1992).
139. WEISSER, O.; LANDA, S.; Synthesis of carbon disulfide, Sulfide catalysts. Their properties and applications. Pergamon Press, Czechoslovakia, 260 (1973).
140. WU, P.-C.; LOWER, W.E.; HOTTEL, H.C.; Reaction kinetics of carbon dioxide with electrode carbon particles, *Fuel*, **67**, 205-214 (1988).
141. FERM, R. J.; The chemistry of carbonyl sulfide, *Chem. Rev.*, **57**, 621-640 (1957).