

INTERPRETAÇÃO DO MECANISMO DE DIFUSÃO NO PROCESSO GÁS-SÓLIDO DA REAÇÃO DE DESSULFURIZAÇÃO

Daniela Andresa Mortari*, Paula Manoel Crnkovic, Ivonete Ávila e Fernando Eduardo Milioli

Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 20/1/10; aceito em 16/6/10; publicado na web em 22/9/10

INTERPRETATION OF THE MECHANISM DIFFUSION IN THE GAS-SOLID PROCESS OF THE DESSULFURIZATION REACTION. The present paper aims to interpret the SO₂ diffusion mechanism process for two different limestones: a calcite and a dolomite. In previous study, the apparent activation energies for sulfation reaction were between 3.03 and 4.45 kJ mol⁻¹ for the calcite, and 11.24 kJ mol⁻¹ for the dolomite. Using nitrogen porosimetry it was possible to observe that the dolomite presents mesopores of 0.03 μm, while the calcite presents mesopores of 0.01 μm. The evaluation of limestones porous structure together with their kinetic parameters, allowed concluding that the diffusion mechanism follows Fick law and Knudsen law for dolomite and calcite, respectively.

Keywords: diffusion mechanism; limestone; desulfurization.

INTRODUÇÃO

O crescimento contínuo do consumo de energia está diretamente relacionado com a estrutura produtiva do país e o adequado suprimento de energia pode também levar a um avanço tecnológico e melhoria da qualidade de vida.

No Brasil, a partir da década de 90, o crescimento da oferta de energia se tornou insuficiente para fazer frente ao crescimento da demanda, especialmente em algumas importantes regiões do país. Embora a matriz energética brasileira seja majoritariamente de hidroelétrica, estes recursos se aproximam da exaustão ou se mostram ambientalmente inviáveis em algumas regiões.¹

Dentro deste contexto, o carvão mineral, utilizado com as devidas precauções e tecnologias adequadas, pode ser uma alternativa para o problema energético brasileiro, pois segundo o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) o Brasil possui reservas de aproximadamente 31 bilhões de toneladas de carvão mineral. Porém, os carvões brasileiros possuem teores de cinza que variam de 40 a 60% e altos índices de enxofre (de 1 a 6%).²

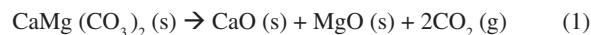
A queima de combustíveis fósseis para a produção de energia é considerada uma das principais fontes de emissão de SO₂ e o acúmulo deste gás na atmosfera aumenta a acidez da água da chuva, acarretando no rompimento do equilíbrio ambiental. Contudo, há uma crescente preocupação em relação à preservação do planeta e a poluição atmosférica é ponto crucial neste contexto.

A combustão de carvões que possuem altos teores de enxofre e cinza é problemática em plantas convencionais. Assim, a possibilidade de se utilizarem reatores de leito fluidizado se torna promissora e este é um assunto que tem sido estudado por vários autores e com mais intensidade a partir da década de 1970.³ Neste processo, considerado tecnologia limpa do carvão, é possível se obterem significativas reduções de emissões poluentes, pois permite a adição de calcários, que além de serem eficientes sorventes de SO₂, apresentam um baixo custo.

Outra possibilidade é a adição de biomassa em processos de combustão, porém sua adição isoladamente pode não ter as propriedades combustíveis adequadas devido a vários fatores como, por exemplo, o baixo poder calorífico, em função de sua própria natureza. Entretanto, pode ser empregada em misturas com carvão mineral, denominadas

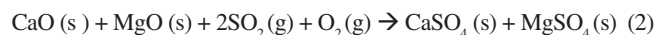
blends, que nas proporções adequadas poderão apresentar bons resultados energéticos.⁴

A combustão de carvões ou *blends* de carvão/biomassa em reatores de leito fluidizado pode ocorrer entre 800 e 900 °C.⁵ Nesta faixa de temperatura se evita a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) e também permite que ocorra a calcinação completa de calcários, formando óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) (Equação 1).



Neste processo há a liberação de dióxido de carbono (CO₂) fazendo com que a estrutura física do calcário calcinado se torne mais porosa, aumentando a área superficial e, conseqüentemente, maior quantidade de reagente sólido disponível.

A combustão do carvão mineral promove a geração do gás SO₂ e na presença do calcário calcinado ocorre a reação heterogênea gás-sólido, produzindo os sulfatos de cálcio (CaSO₄) e de magnésio (MgSO₄). Esta reação é denominada sulfatação e está apresentada na Equação 2.



A reação de sulfatação resulta em um produto sólido (CaSO₄/MgSO₄) com volume cerca de três vezes maior que os respectivos reagente CaO e MgO e este processo leva a um bloqueio parcial ou total do interior das partículas, impedindo a completa conversão.⁶

A compreensão do mecanismo e do fator limitante das taxas de reação entre o CaO e SO₂ tem sido objeto de muitas pesquisas. No início da década de 70 foram feitos os primeiros trabalhos demonstrando a influência da estrutura interna dos poros das partículas de CaO na reação com SO₂. Com isso, passou-se a considerar aspectos físicos intrínsecos, e não apenas efeitos superficiais externos como até então considerados.⁷ Vários trabalhos são reportados na literatura relacionados a estudos de sorção de SO₂ por calcários em sistemas termogravimétricos.

Dam-Johansen e Ostergaard⁸ estudaram a relação entre a compactação dos calcários e o seu tempo de calcinação e notaram que os calcários mais porosos são mais reativos, devido à facilidade de liberação do CO₂, indicando que o transporte intrapartícula de CO₂ é o determinante da taxa no processo de calcinação.

*e-mail: danielamortari@yahoo.com.br

Adánez *et al.*⁹ estudaram o efeito da porosidade de sorventes na sua capacidade de sulfatação. Concluíram que sorventes com uma distribuição de poros maiores que 100 Å mostraram maior reatividade e capacidade de sulfatação. Sorventes com poros pequenos (menores que 80 Å) mantiveram-se inalterados ao longo do processo, devido ao bloqueio dos poros durante a sulfatação.

Além da porosidade e estrutura física dos sorventes, parâmetros cinéticos também são relevantes em estudos envolvendo difusão. Iisa e Hupa¹⁰ apresentaram um estudo cinético da reação de sulfatação empregando termogravimetria. Concluíram que para as partículas maiores, a sulfatação é limitada pela difusão através das camadas de produto, enquanto para as partículas menores, a sulfatação é controlada pela cinética da reação química.

Estudos previamente realizados pelo Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos - NETeF (EESC-USP), apresentam resultados de energia de ativação relacionando com o tipo de difusão do gás reagente (SO₂) que ocorre nos poros das partículas dos calcários calcinados.^{11,12}

Em complemento aos estudos anteriores do NETeF, o presente trabalho tem como objetivo apresentar uma interpretação do mecanismo de difusão do processo heterogêneo gás-sólido envolvido na reação de dessulfurização.

Fundamentos de transferência de massa

A sulfatação é um processo que envolve uma reação heterogênea em que o reagente gasoso se difunde da superfície externa para o interior da partícula de calcário e a reação ocorre na superfície de contato. A força motriz da difusão é originada pelo gradiente de concentração, que faz com que um componente da mistura de uma região de alta concentração se difunda para uma região de baixa concentração.

O fluxo molar total W_A de uma espécie (mol/μm² s), no caso o gás SO₂ é denominado nesta descrição como espécie A, é resultado de duas contribuições: do fluxo de difusão molecular (J_A), relativo ao movimento produzido por um gradiente de concentração (mol/μm² s), e do fluxo resultante do movimento da mistura gasosa B_A (mol/μm² s) (Equação 3).¹³

$$W_A = J_A + B_A \quad (3)$$

O fluxo molar total do gás também pode ser expresso em termos da concentração C_A (mol/μm³) (Equação 4).

$$W_A = J_A + C_A V \quad (4)$$

sendo V a velocidade molar média (μm/s).

O fluxo molar total também pode ser expresso em termos de fração molar de A (Equação 5).

$$W_A = J_A + y_A (W_A + W_B) \quad (5)$$

sendo y_A a fração molar da espécie A.

W_A pode ser dado pelo produto ($C_A V_A$), sendo (V_A) a velocidade da espécie química A. W_B representa o O₂ envolvido na reação de dessulfurização, como descrito na Equação 2.

A velocidade da espécie química A é calculada pela Equação da teoria cinética (Equação 6).

$$V_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (6)$$

A velocidade média molar V é dada pela Equação 7.

$$V = y_A V_A + y_B V_B \quad (7)$$

sendo y_B a fração molar da espécie B e V_B a velocidade de partícula da espécie B.

A equação constitutiva para J_A , que é o fluxo difusional resultante de uma diferença de concentração, está relacionada ao gradiente de concentração pela primeira lei de Fick (Equação 8):

$$J_A = -c D_{AB} \nabla y_A \quad (8)$$

sendo c a concentração total (mol/μm³), D_{AB} a difusividade de A em B (μm²/s).

PARTE EXPERIMENTAL

Estudo cinético empregando termogravimetria

Foram estudados dois tipos de calcário nacionais: calcítico e dolomítico – denominados por CI e DP, respectivamente. A Tabela 1 apresenta a composição química para ambos os calcários.

Tabela 1. Composição química (% massa/massa) dos calcários calcítico (CI) e dolomítico (DP)

Calcário	Ca	Mg	Fe	Al	Sr	K	Mn
CI	35,34	0,35	2,45	0,25	0,14	0,09	0,52
DP	17,07	11,73	0,32	0,42	0,08	0,13	0,09

A granulometria média de 545 μm dos calcários foi obtida por meio de seleção entre duas peneiras sucessivas da série ASTM, de modo a compor a faixa mais estreita possível e minimizar o efeito da distribuição granulométrica.

Os valores de energia de ativação (E_a) foram obtidos em trabalho anterior,¹¹ por meio de ensaios termogravimétricos (TG). Nestes testes as amostras do calcário natural foram inseridas em suporte de alumina e introduzidas no forno da balança termogravimétrica. Inicialmente foi feita a calcinação da amostra em atmosfera dinâmica de ar sintético (80 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹ até a temperatura desejada, ou seja, a temperatura na qual se realiza o teste de sulfatação. Para isto foram selecionadas quatro temperaturas diferentes: 750, 800, 850 e 900 °C.

Após o aquecimento e atingida a temperatura do teste, a amostra encontrou-se calcinada. Nesta temperatura aplicou-se uma condição isotérmica de 30 min. Após os 5 min de estabilização, o gás SO₂ foi injetado no forno da balança com vazão de 20 mL min⁻¹, conferindo uma fração de SO₂ de 20% da atmosfera total. O emprego de alta concentração de SO₂, condição denominada diferencial, é aplicada de modo a considerar os efeitos intrínsecos do processo, eliminando as limitações difusivas.

A partir destes testes, calculou-se a energia de ativação para os calcários utilizando-se a Equação de Arrhenius (Equação 9).

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

sendo A o fator pré-exponencial ou fator de frequência, E_a a energia de ativação aparente (kJ mol⁻¹), R a constante universal dos gases (J K⁻¹ mol⁻¹) e T a temperatura (K).

Empregando-se as curvas derivadas (DTG) obtidas para todas as condições estudadas na balança termogravimétrica, se obtém o valor de dm/dt (pico da curva DTG), ponto onde a taxa de reação é máxima.

Foi determinado o coeficiente de taxa de reação máxima (k_{max}), de acordo com a Equação 10.

$$k_{max} = \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \quad (10)$$

sendo m a massa transiente correspondente às frações de Ca e Mg disponíveis no calcário para a reação, sendo obtida por meio da Equação 11.

$$m = M_A (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left\{ (M - M_c) \left[\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{(W_{SO_2} + \frac{1}{2} W_{O_2}) (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right] \right\} \quad (11)$$

sendo M_A a massa inicial da amostra (calcário natural), M a massa transiente da amostra durante a sulfatação, M_c a massa do calcário calcinado, Y a fração em massa de Ca e Mg no calcário natural, W a massa molar de cada um dos componentes (Ca, Mg, SO_2 e O_2).

Das Equações 9 e 10 obtém-se:

$$\ln \left[- \left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{\max} \right] = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (12)$$

A representação gráfica do conjunto de pontos obtidos para $\ln \left[- \left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{\max} \right]$ em função do inverso da temperatura fornece os parâmetros cinéticos de Arrhenius pelo ajuste da reta. Os valores do fator pré-exponencial A (s^{-1}) e da energia de ativação aparente E_a foram obtidos, respectivamente, pelo coeficiente linear e coeficiente angular. Os resultados obtidos, bem como a metodologia aplicada, foram apresentados em detalhes no trabalho de Ávila *et al.*¹¹

Determinação de área superficial específica e distribuição de diâmetro de poros

Dados das características físicas dos calcários foram determinados utilizando-se um porosímetro por adsorção de nitrogênio (N_2) da Micromeritics (ASAP 2020). Em todos os ensaios foram obtidos dados de: área superficial específica calculada pela equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller), diâmetro médio de poros na etapa de adsorção e dessorção e volume médio de poros na etapa de adsorção e dessorção. O volume total de poros e o diâmetro médio de poros fornecidos pelo software do equipamento foram calculados utilizando-se o algoritmo do método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

RESULTADOS

Quando o calcário ($CaMg(CO_3)_2$) é submetido a um aquecimento, é possível verificar uma perda de massa devido à calcinação, onde ocorre a liberação de CO_2 e a formação de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) (Equação 1). Esse processo se inicia a uma temperatura de aproximadamente $650^\circ C$ sob as condições de $30^\circ C \text{ min}^{-1}$ em balança termogravimétrica e se completa a aproximadamente $850^\circ C$. Com a adição de SO_2 para a etapa da sulfatação, verifica-se um ganho de massa devido à reação entre os óxidos e o gás SO_2 injetado no forno da balança TG (Equação 2). Os perfis das curvas TG e DTG também podem ser observados como previamente descritos em Ávila *et al.*¹¹ Com base nesses valores de ganho de massa é possível avaliar a capacidade do calcário no processo de sorção do gás reagente.

A fim de avaliar a capacidade de sorção dos calcários, Ávila *et al.*¹¹ calcularam a conversão no processo de sulfatação a $850^\circ C$, temperatura típica do processo de combustão em leito fluidizado. Este resultado pode ser evidenciado na Figura 1, que mostra a conversão percentual dos dois calcários estudados. O calcário DP foi aproximadamente 14% mais reativo quando comparado ao CI.

Com base nos resultados encontrados, supõe-se que a estrutura física do calcário DP é diferente da do CI. Esta suposição pode ser comprovada através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação de 5000 vezes, apresentadas nas Figuras 2 e 3. Observa-se que as estruturas morfológicas dos calcários

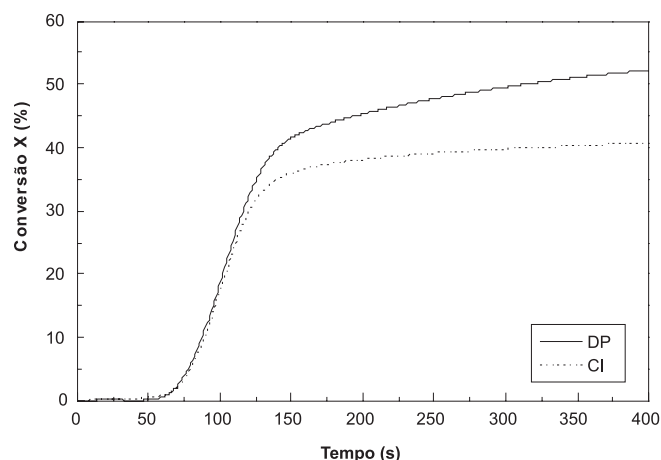


Figura 1. Conversão (X%) em função do tempo (s) do processo de sulfatação

apresentam-se diferentes quanto à compactação e porosidade.

A Figura 2 mostra as imagens dos calcários CI (a) e DP (b) na forma natural. Nota-se que o calcário DP apresenta uma estrutura mais porosa em relação ao calcário CI. Após a calcinação (Figura 3) observa-se que a estrutura morfológica do calcário DP (b) se manteve após a calcinação. Já no calcário CI (a), que quando natural apresenta uma estrutura mais compacta, após a calcinação nota-se uma estrutura superficial mais porosa, semelhante ao calcário DP.

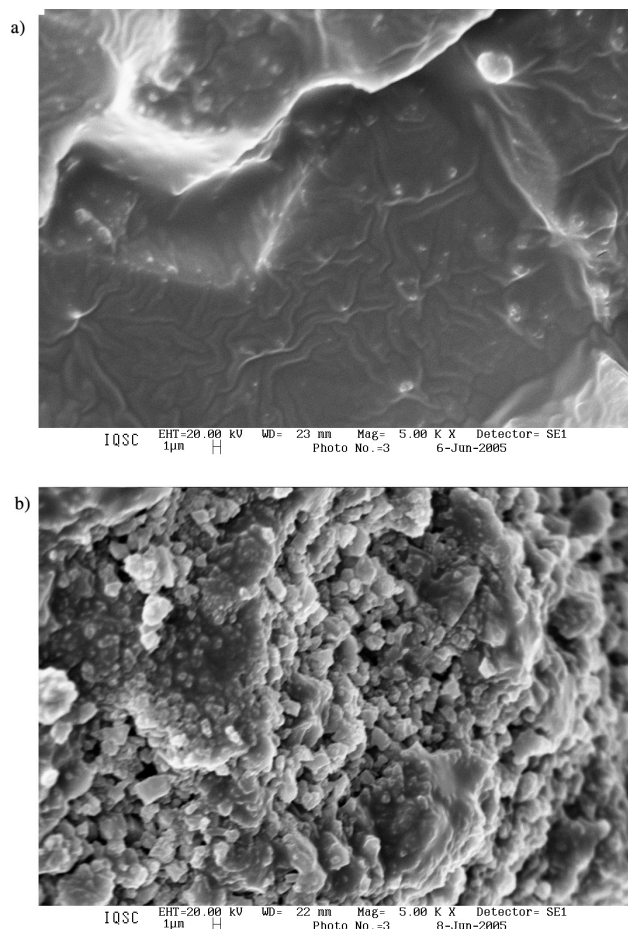


Figura 2. Estrutura porosa dos calcários calcítico (a) e dolomítico (b) na forma natural

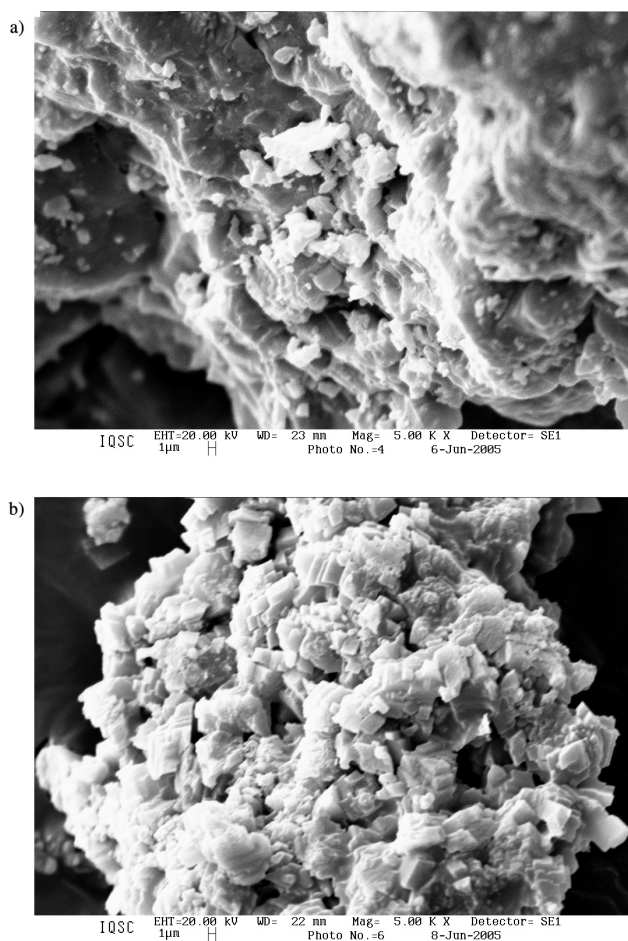


Figura 3. Estrutura porosa dos calcários calcítico (a) e dolomítico (b) na forma calcinada

Embora estas imagens permitam visualizar a diferença de porosidade, elas são apenas qualitativas. Para uma determinação quantitativa, utilizou-se a técnica de porosimetria por adsorção de N_2 .

As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas (isotermas) de adsorção e dessorção de N_2 para ambos os calcários, na forma natural e calcinada. Dados de porosidade, como área superficial BET, diâmetro médio de poros nas etapas de adsorção/dessorção ($D_{P,Ads}/D_{P,Des}$) e volume médio de poros nas etapas de adsorção/dessorção ($V_{P,Ads}/V_{P,Des}$) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físicos para os calcários calcítico (CI) e dolomítico (DP) natural e calcinado

Parâmetros físicos	Calcário natural		Calcário calcinado	
	CI	DP	CI	DP
$S_{BET}/m^2 g^{-1}$	2,86	2,78	13,28	8,98
$D_{P,AD}/\mu m$	0,0185	0,0179	0,0119	0,0309
$D_{P,D}/\mu m$	0,0121	0,0097	0,0107	0,0265
$V_p/cm^3 g^{-1}$	0,010493	0,007204	0,032251	0,0568

Nota-se que após a calcinação houve um aumento significativo da área superficial BET dos calcários, de 364% para o CI e de 223% para o DP. Como esperado, estes resultados indicam que a calcinação promove um aumento significativo da área disponível para a reação, porém um parâmetro que se deve levar em consideração é principalmente o desenvolvimento dos poros.

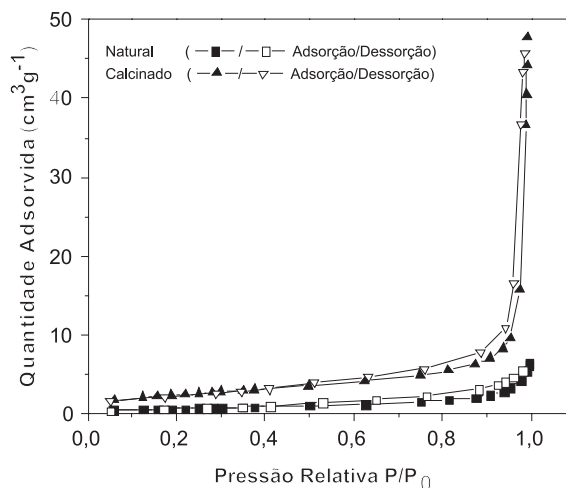


Figura 4. Isotermas de adsorção para o calcário dolomítico (DP) na forma natural e calcinada

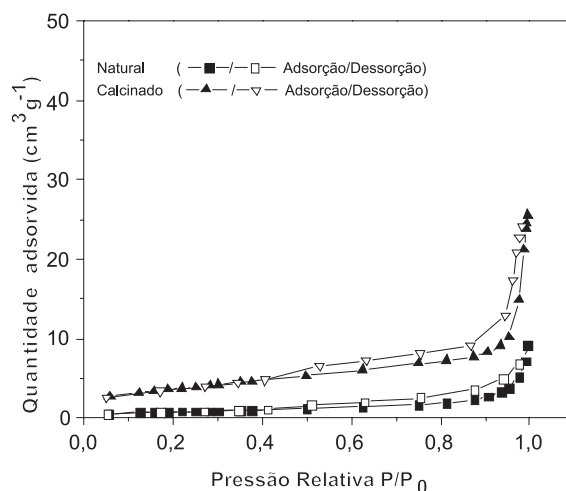


Figura 5. Isotermas de adsorção para o calcário calcítico (CI) na forma natural e calcinada

Comparando-se os dados apresentados na Tabela 2, nota-se que após a calcinação, enquanto no calcário CI há uma diminuição do diâmetro dos poros ($D_{P,AD}/D_{P,D}$), para o calcário DP há um aumento do diâmetro dos poros. Levando-se em consideração que o calcário DP é mais reativo que o CI, como mostrado na Figura 1, há uma indicação de que a estrutura morfológica desempenha um papel importante na intensidade da reação de sorção.

Quanto ao processo reativo da sorção de SO_2 , os parâmetros de Arrhenius obtidos mostraram que a energia de ativação determinada para o calcário CI foi aproximadamente $4 kJ mol^{-1}$.¹¹ De acordo com dados encontrados na literatura, este valor indica que a sulfatação do calcário CI é controlada por difusão de Knudsen. Em contrapartida, o valor de energia de ativação da ordem obtida para o calcário DP, de aproximadamente $12 kJ mol^{-1}$, corresponde a um mecanismo satisfatoriamente explicado considerando a difusão molecular.¹⁴ O valor da E_a para o calcário DP foi 3 vezes maior que o obtido para o calcário CI, ou seja, o calcário DP necessita de aproximadamente 3 vezes mais energia para que a reação ocorra.

A diferença observada entre a conversão no processo de sulfatação e os valores encontrados para energia de ativação sugere que a estrutura física é um fator importante na reatividade do sorvente calcário no processo de sulfatação, afetando diretamente a cinética da reação gás-sólido. De acordo com os resultados referentes à es-

trutura porosa, pode-se dizer que o tamanho dos poros é um aspecto importante nesta variação de reatividade.

Na reação de dessulfurização, o reagente SO_2 se difunde nos poros do calcário, sendo que a concentração deste na entrada do poro é maior do que no seu interior. Como o mecanismo de difusão depende da estrutura porosa do sólido, em cada calcário com estrutura diferente a difusão seguirá uma determinada lei de mecanismo. No caso de calcários meso e macroporosos ($> 0,002 \mu\text{m}$), a difusão segue a lei de Fick – também conhecida como difusão molecular, descrita na Equação 8. Neste caso, as moléculas do gás colidem mais entre si do que com a parede do sólido, justificando um maior valor da energia de ativação (12 kJ mol^{-1}) quando comparado à energia de ativação determinada para o calcário CI (4 kJ mol^{-1}). No entanto, há uma indicação de que a mesoporosidade do calcário DP permite maiores conversões antes que ocorra o bloqueio dos poros.

No caso de calcários que apresentam majoritariamente microporos em sua estrutura ($< 0,002 \mu\text{m}$), a velocidade da mistura gasosa é muito pequena, assim o termo B_A da Equação 3 é desprezível quando comparado a J_A , e a introdução do gás para o interior das partículas é mais significativa pelo processo da difusão e controlada cineticamente. Desta forma a Equação 3 é reduzida à Equação 13.

$$W_A = J_A \quad (13)$$

A difusão nestas condições, chamada de difusão de Knudsen, ocorre quando o livre caminho médio entre moléculas do gás é da mesma ordem do diâmetro de poros do sólido.¹³ Neste caso, as moléculas colidem mais frequentemente com as paredes dos poros do que entre si. Como a reação ocorre na superfície de contato, torna justificáveis os menores valores de energia de ativação para o calcário CI quando comparado ao calcário DP.

O calcário CI calcinado por apresentar mesoporos com diâmetro médio de $0,01 \mu\text{m}$, durante o processo de dessulfurização o bloqueio dos poros pode ocorrer mais rapidamente, conseqüentemente, são obtidas conversões mais baixas no processo de sorção de SO_2 .

CONCLUSÕES

A reação gás-sólido (SO_2 -CaO) é conduzida tanto por aspectos químicos quanto físicos e a energia de ativação é um parâmetro que indica a viabilidade da reação. No entanto, a reação química é limitada pela difusão do SO_2 e O_2 para o interior das partículas de calcário.

Na difusão, o fator limitante é a estrutura física do calcário e um fator relevante neste processo é o tamanho dos poros. Os resul-

tados mostraram que para o calcário dolomítico calcinado (DP), por apresentar mesoporos na região entre $0,02$ e $0,03 \mu\text{m}$, a difusão se comporta de acordo com a Lei de Fick, pois a energia de ativação foi da ordem de 12 kJ mol^{-1} . Para estruturas com poros menores que $0,01 \mu\text{m}$, apresentadas no calcário calcítico calcinado, a energia de ativação resultou em 4 kJ mol , portanto, seguindo a Lei de Knudsen.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A curva termogravimétrica característica do processo calcinação seguida pela sulfatação do calcário está disponível, com acesso livre, na forma de arquivo PDF, em <http://quimicanova.s bq.org.br>.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processo 2008/07215 e 2008/54062-9) e a CAPES (Processo PNP 34088) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Vieira, J. M.; Sodré, E.; Leal, N.; Guedes, D. F.; Alves, F.; Melo, G. H. S.; *Proceeding of XIII ERIAC - Décimo Terceiro Encuentro Regional Iberoamericano de Cigré*, Puerto Iguazú, Argentina, 2009.
2. Süffert, T.; *Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*, CPRM: Porto Alegre, 1997.
3. Jacobs, J. P.; *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 5559.
4. Biagini, E.; Lippi, F.; Petarca, L.; Tognotti, L.; *Fuel* **2002**, *81*, 1041.
5. Fuertes, A. B.; Marban, G.; Rubiera, F.; *Trans. IChemE.* **1993**, *71*, 421.
6. Zarkanitis, S.; Sotirchos, S. V.; *AIChE J.* **1989**, *35*, 821.
7. Borgwardt, R. H.; Bruce, K. R.; *AIChE J.* **1986**, *31*, 103.
8. Dam-Johansen, K.; Ostergaard, K.; *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 827.
9. Adánez, J.; Fierro, V.; De Diego, J.A.; García-Labiano, F.; *Thermochim. Acta* **1996**, *277*, 151.
10. Iisa, K.; Hupa, M.; *J. Energy Inst.* **1992**, *65*, 201.
11. Ávila, I.; Crnkovic, P. M.; Milioli, F. E.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1275.
12. Crnkovic, P. M.; Ávila, I.; Milioli, F. E.; Pagliuso, J. D.; *Proceeding of International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Boston, United States, 2008.
13. Fogler H. S.; *Elementos da engenharia das reações químicas*, 3ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2002.
14. Fuertes, A. B.; Velasco, G.; Fernandez, M. J.; Alvarez, T.; *Thermochim. Acta* **1994**, *242*, 161.