

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Ulysses dos Santos Florentino

**RECICLAGEM DE CO₂ GERADO EM BIODIGESTORES PARA A
PRODUÇÃO DE CARBONATO E BICARBONATO DE SÓDIO**

Rio de Janeiro

2017

Ulysses dos Santos Florentino

**RECICLAGEM DE CO₂ GERADO EM BIODIGESTORES PARA A
PRODUÇÃO DE CARBONATO E BICARBONATO DE SÓDIO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Químico.

Orientadores:

João Alfredo Medeiros, Dr.rer.nat.

Maria Lúcia Couto Corrêa Pinto, D. Sc.

Rio de Janeiro

2017

Ao suor e sangue de um homem a quem muito me alegro chamar de pai.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Do que vale ao homem agradecer e engrandecer o mundo, se tudo lhe foi dado do alto? A Santíssima Trindade, que em toda sua misericórdia, permitiu que um servo tão pequeno conhecesse mais profundamente a Sua obra. Maria Santíssima, Nossa Senhora, Minha Senhora, intercessora e auxiliadora nos momentos de dor e de alegria. Meu anjo da guarda, que me guiou todos os dias e me guardou segundo a ordem divina. São Miguel Arcanjo, que me defendeu nas duras batalhas do sofrimento e nas tentações.

Ao pai, o Criador, ao Filho, o redentor e ao Espírito Santo, Glórias.

Gostaria de agradecer à minha família, meu pai Arthur Batista Florentino, minha mãe Denise dos Santos Florentino e meus irmãos Lucas dos Santos Florentino e Maria dos Santos Florentino, por serem pedra angular cada um com sua devida importância nesse processo árduo e construtivo que foi minha vida acadêmica.

À minha querida princesa, Melanie Bastos Azevedo, que permaneceu comigo desde o início até o fim dessa cansativa jornada. Esses frutos serão doces para nós minha querida.

Ao Gabriel Oliver Gonçalves, que me ajudou imensamente nesses meses de elaboração do presente trabalho. Guardo enorme admiração por este profissional e grande amigo.

Aos meus professores queridos, João Alfredo Medeiros e Maria Lucia Couto, que o amor à ciência e a dedicação à química que os senhores demonstraram sejam, em mim, fogo inextinguível. Minha compreensão não seria a mesma sem a presença de vocês. Muito obrigado.

EPIGRAFE

RESUMO

Os processos de tratamento de rejeitos orgânicos diversos, incluindo esgotos sanitários, geram uma mistura de gases dos quais o principal é o chamado *biogás*, que tem o CH₄ e CO₂ como componentes principais. O metano é purificado, eliminando-se o dióxido de carbono (CO₂) e ácido sulfídrico (H₂S).

No processo de biodigestão, são geradas quantidades superiores, em massa, de CO₂ quando comparada ao produto principal, o metano. Esse fato evidencia a enorme quantidade de CO₂ que é liberado ao meio ambiente, contribuindo para a elevação da poluição local, afetando de maneira prejudicial à qualidade de vida da comunidade ao entorno.

Com a institucionalização do IPCC (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas), iniciou-se um período de preocupação mundial a respeito do aquecimento global, tendo como principal vilão o CO₂, promovendo uma indústria que, segundo o Ministério do Meio Ambiente do Japão, movimentava cerca de 300 bilhões de dólares por ano, segundo relatório oficial deste mesmo órgão publicado no início dos anos 1990 (MARUYAMA, S. 2009). É evidente, que o crescente interesse nesse gás encontra-se em alta, sendo dispendidos esforços para reduzir sua emissão.

A produção do biogás passa pelo processo de purificação, sendo necessária a remoção de componentes tóxicos, como o H₂S e diluentes, como o CO₂. A composição do biogás apresenta em média 40% de CO₂ em volume. Tendo em vista um volume de biogás extremamente elevado, aproximadamente de 125 m³ para cada tonelada de rejeito (GUSTAVO, L. G. M.; MAGALHÃES, P. S., 2005) o volume de CO₂ que poderia ser destinado à produção de um material de valor agregado, é muito alto.

Outro fator que apresenta importância significativa é a reciclagem de rejeitos com intuito de transformá-lo em matéria prima para produção de alimentos. A produção de microalgas utilizando soluções de carbonato e bicarbonato como fonte de carbono, como meio de cultura, é uma linha de pesquisa interessante no que tange a conversão destas microalgas em suplementos alimentares.

O presente trabalho foi realizado utilizando-se reator tubular de 1,5 m de comprimento, preenchido com solução de NaOH 3M e fazendo percolar pela coluna, uma corrente gasosa de CO₂ na proporção de 40%, em volume, diluído em ar, simulando as condições de biodigestores. O interesse foi avaliar o processo de absorção nestas condições para transferir, posteriormente, o conhecimento para um processo em escala industrial.

Foram realizados 3 ensaios com vazões de 3,3, 5,0 e 7,1 L.min⁻¹ da corrente gasosa para que houvesse absorção de CO₂ e consequente produção de solução alcalina de carbonato/bicarbonato de sódio. Para controle analítico do processo, foram realizadas análises titrimétricas com HCl 0,2M como titulante e turbidimétricas (Ba(OH)₂ como solução absorvedora). Os teores de carbonato e bicarbonato encontrados na solução final foram de 12,1 e 1,0 moles (vazão de 3,3 L.min⁻¹), 10,6 e 3,6 moles (vazão de 5,0 L.min⁻¹) e 10,5 e 4,2 moles (vazão de 7,1 L.min⁻¹).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Temperatura e Conc. de CO ₂ em 400 mil anos.....	13
Figura 2 - Temperatura e CO ₂ em função do ano.....	14
Figura 3 – Manchas solares.....	15
Figura 4 - Temperatura Atmosférica x Atividade solar x Concentração CO ₂	16
Figura 5 - Esquema de ilha de Calor.	18
Figura 6 - Biodigestores região de Konnern	21
Figura 7 - Etapas envolvidas no processo de purificação do biogás	22
Figura 8 - Especificação do H ₂ CO ₃	23
Figura 9 - Principais demandas globais de CO ₂	27
Figura 10 – Reator principal em banho refrigerado. Produção de NH ₃ à partir de NH ₄ Cl	29
Figura 11 - Solubilidade NaHCO ₃ em NaCl;	30
Figura 12 – Fotobioreatores tubulares para produção de microalgas. (Chlamydomonas)	31
Figura 13 - Reator tubular. Produção de NaHCO ₃ grau microalga.....	31
Figura 14 - Produção de Spirulina. Fazenda Tamanduá (PB).	32
Figura 15 - Base do reator, dotada de furos para passagem da corrente gasosa.....	34
Figura 16 - Reator para absorção de CO ₂ em funcionamento	35
Figura 17 - – Frasco “Pulmão”.....	36
Figura 18 – Esquema simplificado do reator.....	37
Figura 19 – Esquema simplificado do reator.....	37
Figura 20 – Flow meter de controle do ar comprimido.....	37
Figura 21 – Montagem do esquema de medição da vazão por deslocamento da coluna d’água. 38	
Figura 22 - Esquema turbidimetria e nefelometria.....	40
Figura 23 – Formação da Turbidez (BaCO ₃) _(s)	41
Figura 24 – Leitura no turbidímetro	41
Figura 25 - Curva analítica da turbidimetria	42
Figura 26 - Amostragem antes da passagem da corrente gasosa pela coluna	43
Figura 27 - Adição da mistura gasosa para reação com Ba(OH) ₂	44
Figura 28 - Gráfico da absorção de CO ₂ . Vazão 3,3 L.min ⁻¹	47
Figura 29 - Gráfico da absorção de CO ₂ . Vazão 5,0 L.min ⁻¹	48
Figura 30 - Gráfico da absorção de CO ₂ . Vazão 7,1 L.min ⁻¹	48
Figura 31 - Curva de titulação da amostra T3	50
Figura 32 - Titulador	54
Figura 33 - Recobrimento da junção do eletrodo combinado de vidro..	54
Figura 34 – Gráfico de especificação do H ₂ CO ₃ com indicações dos pH encontrados nas medidas das amostras finais.	56
Figura 35 - Absorção Acumulada de CO ₂ das 3 vazões versus o tempo.....	61
Figura 36 - Absorção de CO ₂ por etapa das 3 vazões versus o tempo	62
Figura 37 - Temperatura versus Tempo de reação	63
Figura 38 - Curva de Titulação da amostra T0 (1) do teste com vazão 7,1 L.min ⁻¹	64
Figura 39 - Curva de titulação da amostra T3 (2) do teste com vazão de 5,0 L.min ⁻¹	65
Figura 40 - Curva de titulação da amostra T3 (2) do teste com vazão de 7,1 L.min ⁻¹	65

Figura 41 – Teor de CO ₂ na corrente gasosa antes da passagem pela coluna.	70
Figura 42 – Teor de CO ₂ na corrente gasosa antes da passagem pela coluna.	70
Figura 43 – Teor de CO ₂ na corrente gasosa antes da passagem pela coluna.	71
Figura 44 – Curva de titulação. Amostra final, ensaio com vazão de 3,3 L.min ⁻¹	72
Figura 45 – Curva de titulação. Amostra final, ensaio com vazão de 5,0 l.min ⁻¹	72
Figura 46 – Curva de titulação. Amostra final, ensaio com vazão de 7,1 L.min ⁻¹	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Medidas de vazão pelo método do deslocamento de coluna.....	39
Tabela 2 - Dados para curva analítica	40
Tabela 3 - Absorção antes de passar pela coluna. Vazão de 3,3 L.min ⁻¹	45
Tabela 4 - Absorção antes de passar pela coluna. Vazão 5,0 L.min ⁻¹	45
Tabela 5 - Absorção antes de passar pela coluna. Vazão 7,1 L.min ⁻¹	46
Tabela 6 – Resultados de desvio padrão para a turbidimetria antes da corrente gasosa passar pela coluna.	46
Tabela 7 - Resultados da titulação e absorção de CO ₂ . Vazão 3,3 L.min ⁻¹	52
Tabela 8 - Resultados da titulação e absorção de CO ₂ . Vazão 5,0 L.min ⁻¹	53
Tabela 9 - Resultados da titulação e absorção de CO ₂ . Vazão 7,1 L.min ⁻¹	53
Tabela 10 - Resultados de desvio médio para experimento com vazão 3,3 L.min ⁻¹	57
Tabela 11 - Resultados de desvio médio para experimento com vazão 5,0 L.min ⁻¹	58
Tabela 12 - Resultados de desvio médio para experimento com vazão 7,1 L.min ⁻¹	59

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 O AQUECIMENTO GLOBAL	12
1.1.1 O CO ₂ É O VILÃO?.....	12
1.1.2 AS MANCHAS SOLARES	15
1.1.3 ILHAS DE CALOR	17
1.2 CRESCIMENTO POPULACIONAL	19
1.3 BIODIGESTORES	20
1.3.1 O BIOGÁS	21
1.3.2 ABSORÇÃO QUÍMICA.....	22
1.3.3 ABSORÇÃO FÍSICA	24
1.3.4 ADSORÇÃO.....	25
1.4 APROVEITAMENTO DO CO ₂	26
1.5 PROJETOS REALIZADOS	28
1.5.1 MICROALGAS	31
2. OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVOS GERAIS	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3. DESENVOLVIMENTO	34
3.1 MONTAGEM DO REATOR.....	34
3.2 MEDIDA DA VAZÃO	37
3.3 TURBIDIMETRIA DAS AMOSTRAS GASOSAS	39
3.4 TITULAÇÃO DAS AMOSTRAS RETIRADAS DO REATOR	48
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	55
3.1 ABSORÇÃO DE CO ₂	60
3.2 ABSORÇÃO E A TEMPERATURA	63
3.3 TITULAÇÃO DAS AMOSTRAS	64
4. CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

1.1 O AQUECIMENTO GLOBAL

1.1.1 O CO₂ É O VILÃO?

No ano de 1997, na Terceira Conferência do Tratado sobre Mudanças Climáticas, realizada na cidade de Quioto (Japão), quando foi elaborado o famoso Protocolo de Kyoto, a comunidade científica mundial experimentou grande apreensão. Neste protocolo, ficou clara, ou pelo menos foi assim que fizeram parecer, a ação destruidora do ser humano no planeta, mais objetivamente, no clima, apontando como principal objeto dessa ação, as emissões de CO₂. Enfaticamente, o protocolo de Kyoto se deu devido a esforços realizados por vários países, tendo o IPCC, Painel Intergovernamental para Mudanças Climáticas, criado em 1988 sob a égide da ONU, como principal órgão articulador.

O IPCC, desde sua criação, apontou e realizou estudos com intuito de observar a mudança climática ocorrida no planeta, em decorrência do aumento de gases de efeito estufa de origem antrópica presentes na atmosfera. Aumento este que provocaria uma elevação de, no pior dos panoramas, 4,8°C na temperatura do planeta até o ano de 2100 segundo relatório do IPCC publicado em 2014. Lembrando sempre que essas estimativas são frutos de modelagens computacionais que, muitas vezes, não contemplam a complexidade das interações existentes, apresentando certa distância da realidade científica, ou seja, que é passível de observação.

De todo caso, o IPCC, de forma pouco razoável, parece não dar atenção devida às potenciais causas naturais que regem o clima do planeta, tendo como principal protagonista as variações da atividade solar. Vulcanismos, alterações magnéticas, trajetórias dos corpos celestes também são fatores que influenciam o processo cíclico de alteração da temperatura do planeta. Percebe-se, pois, que as variáveis que afetam o fenômeno do resfriamento ou aquecimento da Terra são mais complexas do que o simplismo de considerar o CO₂ antrópico como o culpado. Outro fator importante a considerar é a natureza dessas variáveis, em que todas elas fogem ao domínio do homem como agente causador.

Há dados sobre a relação da temperatura do planeta com a variação da atividade solar. É importante ressaltar que, dos 100% de energia, provenientes do sol que

alcançam o planeta, 70% atingem a superfície da Terra, sendo os outros 30% refletidos pelas nuvens e retornam ao espaço, em decorrência do fenômeno do albedo (SANTOS, A., TANAKA, Y.). Vê-se, portanto, que 70% da energia que chega à superfície da Terra é usada inclusive para aquecer o planeta. Esse mecanismo de aquecimento se dá graças aos gases presentes na atmosfera que retêm a energia que seria refletida pela superfície, atuando como uma estufa e impedindo que a radiação, agora não mais ultravioleta, mas sim infravermelha, se disperse pelo espaço. Esse mecanismo é conhecido como “efeito estufa” e é de fundamental importância para a manutenção da vida no planeta tal qual é conhecida atualmente.

A atmosfera possui como componentes principais tanto em termos de massa, quanto em termos de volume, N_2 e O_2 . Em termos volumétricos o CO_2 representa 0,04% da composição média da atmosfera e 0,054% em relação à massa. Os dados do IPCC apontam um aumento anual de 1 ppm de CO_2 e, de acordo com as previsões mais drásticas, podendo chegar a 1,4 ppm por ano. Dos gases de efeito estufa, aquele que possui maior potencial de reter a energia, é o vapor d’água, representando 95% do efeito de retenção da energia. O vapor d’água possui efeito estufa, ou fluxo radioativo, de cerca de $75W/m^2$, enquanto o CO_2 apresenta menos da metade, cerca de $32 W/m^2$ (KIHTEL, J. T. ; TRENBERTH, K. 1997). Esse fato deixa claro que o CO_2 , embora possua efeito de retenção, não é o mais relevante dos gases que produzem este efeito.

Além dessas exposições supracitadas, há ainda os dados referentes às medidas de concentração de CO_2 em escala paleoclimática, bem como as variações de atividade solar e temperatura média da Terra. Esses dados corroboram a ideia de que, embora a Terra esteja passando por um período de aquecimento, o que é inegável perante as evidências, este aumento não é causado por origem antrópica. Sendo dispensada a repulsa frente ao dióxido de carbono.

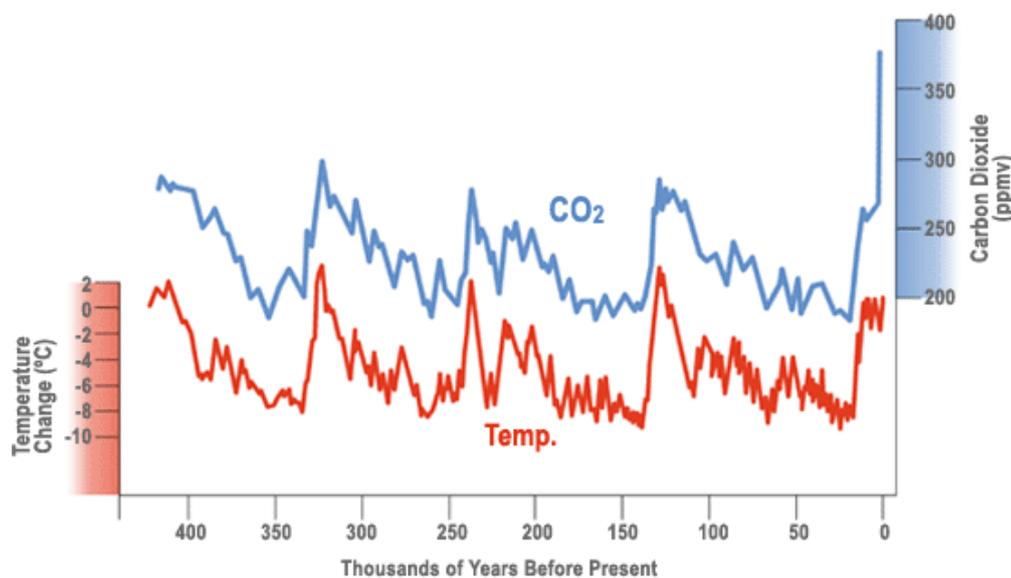


Figura 1 - Temperatura e Conc. de CO_2 em 400 mil anos
Fonte: PETIT, R.J., et al. Nature. 1999

Como fica evidente na FIGURA 1, há uma relação indiscutível entre a temperatura e a concentração de CO₂, mas o que fica claro é a característica cíclica que a temperatura do planeta apresenta no campo da paleoclimatologia, em que a Terra passa por períodos de intenso aquecimento, seguidos por períodos mais longos em que temperatura se mantém num mínimo. O que fica claro é que atualmente o planeta está em uma etapa de transição, saindo de um período interglacial. Quanto ao tema dos ciclos, este será discutido mais adiante.

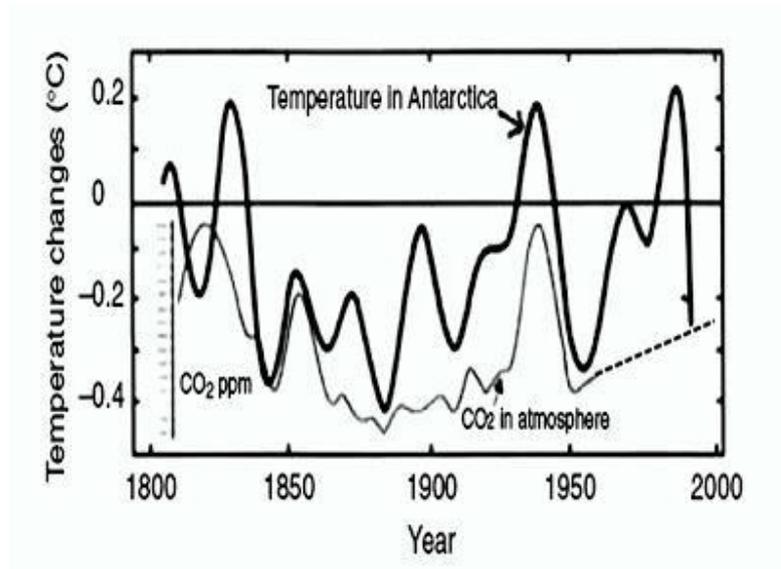


Figura 2 - Temperatura e CO₂ em função do ano

Outra evidência científica quanto à relação CO₂ x Temperatura é o fato de que há um “atraso” quando se comparam as curvas do CO₂ e da Temperatura em função do tempo (FIGURA 2), estando esta evidência relacionada à completa inversão dos argumentos apresentados pelo IPCC, ou seja, de que a presença do dióxido de carbono é a causa e não a consequência do aquecimento global. Esse atraso evidencia que o pensamento é antagônico ao apresentado, sendo a relação do aumento da concentração de CO₂ uma consequência do aquecimento do planeta. Explicitamente, o que ocorre é que, devido à elevação da temperatura média do planeta, a superfície e, conseqüentemente, os oceanos se aquecem. É de conhecimento inexpugnável que ao elevar-se a temperatura de uma solução que contenha CO₂ dissolvido, este tende a se desprender. De fato, de acordo com medições, tanto em escala recente quanto em escala paleoclimática, este fenômeno se mostra recorrente.

Não faz parte do escopo deste trabalho explorar os questionamentos políticos por trás do que cientistas como o Professor Luiz Carlos Baldicero Molion chamam de “terrorismo ambiental”, porém o questionamento, principal mecanismo de trabalho de um profissional da ciência, se faz importante no que tange as evidências científicas. São essas evidências que o autor aqui explicita. Vale, portanto, salientar que a motivação de tal estudo baseia-se no campo do aproveitamento de resíduos, visando sua conversão em produtos de valor agregado, fornecendo alternativas interessantes para indústrias que produzem o CO₂ como rejeito.

Ressalta-se ainda que, embora a motivação seja o fomento às atividades industriais, é de suma importância o controle dessas indústrias por meio dos órgãos fiscalizadores, bem como o interesse das mesmas na manutenção do meio ambiente. Como máxima deste trabalho, o tratamento de rejeitos é uma área em ascensão e apresenta-se como um ponto positivo da onda ambientalista contemporânea.

1.1.2 AS MANCHAS SOLARES

As manchas solares são como pequenos pontos indicados na superfície do sol e representam a atividade solar. Quanto maior o número de manchas, maior é a frequência de explosões na superfície solar e, conseqüentemente, de energia vinda para a Terra.

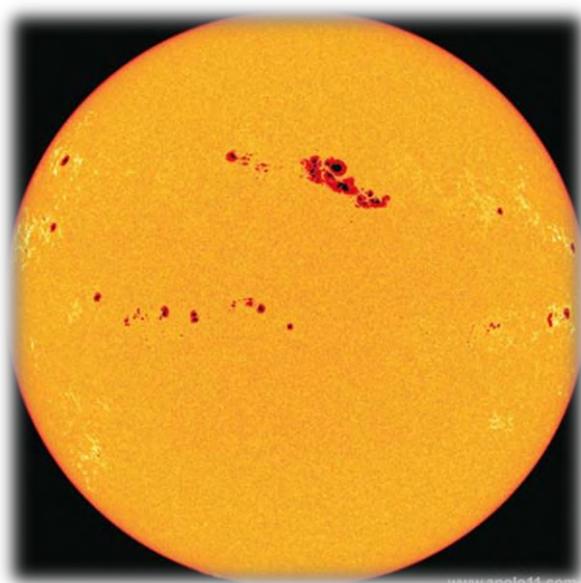


Figura 3 – Manchas solares

Fonte: Google Imagens

O número de manchas, indicativo da intensidade da atividade magnética do sol, varia em ciclos com a duração média de 11 anos, o chamado ciclo de Schwabe, em que a atividade solar atinge níveis máximos e mínimos. Ainda nesse ponto, a intensidade dos máximos solares varia em ciclos aproximados de 87 anos (70 – 100 anos), chamados ciclos de Gleissberg. Outro fator importante é que, também a cada, aproximadamente, 11 anos o sol inverte sua polaridade magnética. O ciclo completo de 22 anos em que a polaridade retorna à mesma condição é chamado ciclo de Hale. Esses fenômenos não estão bem esclarecidos, mas sabe-se da influencia deles no comportamento gravitacional do sistema solar. Alterações magnéticas influem no comportamento das manchas solares, alterando, portanto, os processos geradores de atividade eletromagnética do sol.

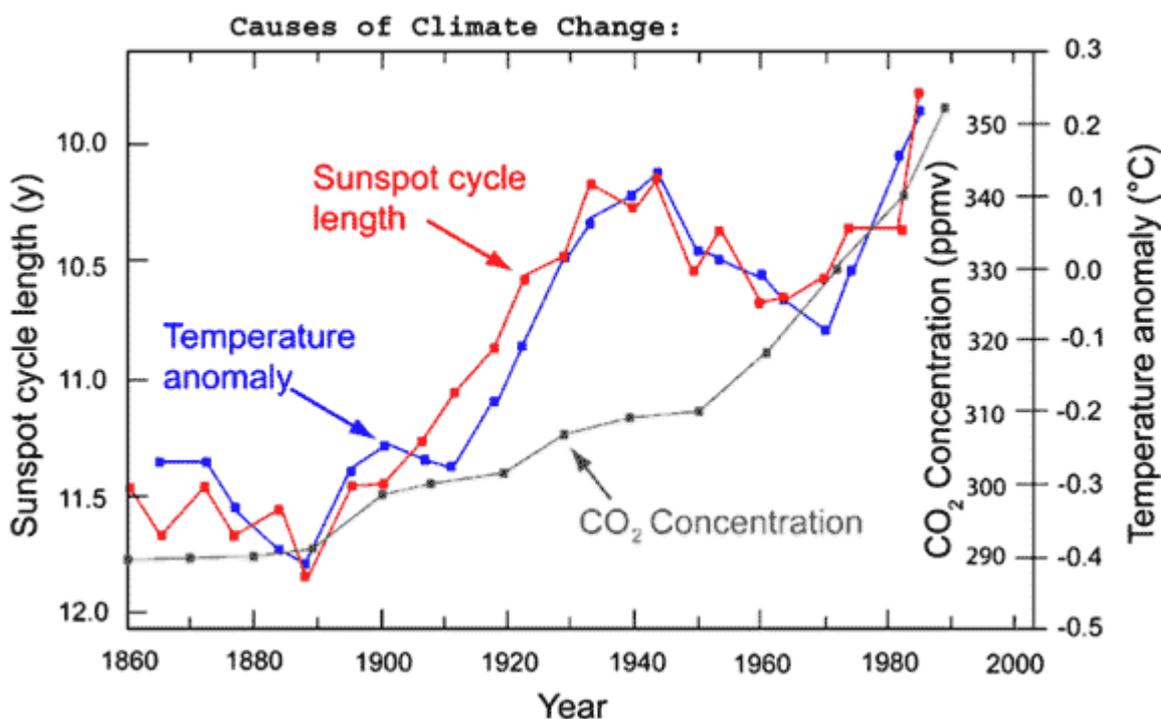


Figura 4 - Temperatura Atmosférica x Atividade solar x Concentração CO₂
Fonte: E.Friis – Christensen e K. Lassen, 1991

Há décadas, climatologistas vêm estabelecendo correlações empíricas entre as variações na atividade solar, refletidas na contagem de manchas solares, e os fenômenos climáticos como a temperatura, pluviosidade, níveis hidrostáticos e outros. Cita-se o exemplo do período entre 1650 e 1710, caracterizado pela ausência total de manchas solares, conhecido como Mínimo de Maunder, que coincidiu com o período mais frio da chamada Pequena Idade do Gelo (PIG). Já o século XX foi marcado por uma intensa atividade solar, coincidindo com a elevação da temperatura média do planeta.

Apesar de tais correlações não serem estatisticamente perfeitas, como se observa na FIGURA 4, as evidências apontam para uma influência da radiação eletromagnética solar, representada pelos seus ciclos, nas variações naturais do clima da Terra.

Em 1991, Friis – Christensen e Knud Lassen, da Divisão de Física Solar/Terrestre do Instituto Meteorológico Dinamarquês, estabeleceram, de forma inequívoca uma correlação entre as temperaturas terrestres, no Hemisfério Norte, no período 1860 – 1980, e a intensidade da atividade solar, medida pela duração de cada ciclo entre dois máximos solares. A observação apontou que “quanto mais curtos cada ciclo, mais intensa a atividade solar”. Em sua avaliação, 75 – 85% das variações climáticas do período poderiam ser explicadas pela ação solar. (E. F. CHRISTENSEN, 1991).

Outra evidência que corrobora para a explicação do aquecimento global independente da ação do homem é a compreensão dos períodos glaciais e interglaciais que envolveram o planeta. De acordo com dados obtidos por medições de testemunhos de gelo de Vostok, em que é possível medir a proporção entre isótopos estáveis de água, por exemplo, foi possível observar a temperatura média global em uma escala de tempo geológica, em que fica clara a presença de períodos em que o planeta apresentou maiores e menores temperaturas. De todo, caso é sabido que a partir do início do resfriamento do planeta (início da era Cenozóica – cerca de 65 milhões de anos), este apresentou temperaturas mais baixas em maiores períodos. Dados dos últimos 400 mil anos demonstram que a recorrência de estágios de temperatura mais alta ocorre em média em intervalos de 100 mil anos. Estes são os chamados estados interglaciais (S. MARUYAMA, 2009), como mostrado na FIGURA 1.

Vê-se, todavia, que a era atual compreende-se num período conhecido como estágio interglacial, em que a temperatura média do planeta está naturalmente mais alta. As previsões mais coerentes, tendo em vista a recorrência, são de redução da temperatura nos próximos 100 anos, arrefecendo os discursos mais alarmistas de elevação de temperaturas e catástrofes climáticas devido às ações antrópicas.

1.1.3 ILHAS DE CALOR

Não se pode negar o fato da sensação térmica elevada em metrópoles de praticamente todos os países ser um ponto determinante na compreensão da sociedade

frente à elevação da temperatura global. Nas cidades, predominam os asfaltos e há cada vez menos espaços onde se observa a presença de árvores. Por possuir elevado calor específico, as estruturas das metrópoles acabam por aquecer mais rapidamente (FIGURA 5). Por haver pouca ou nenhuma presença de árvores que absorvem a radiação para o processo de realização da fotossíntese, esse calor vindo do sol acaba por estar disponível para ser absorvido pelas estruturas de pedra e asfalto, que compõe o nicho urbano.

Outro fator que há de se mencionar é a presença de gases como o CO_2 presentes em concentrações muito elevadas nestas grandes cidades, o que afeta o equilíbrio temporal local, contribuindo para a retenção do calor. Vê-se que o fenômeno do efeito estufa é real, porém ele ocorre em escala local. É admissível e plausível que ocorra a elevação da temperatura em escala local em cidades que há grande produção industrial e, conseqüentemente, um acúmulo relativamente grande de pessoas se deslocando com automóveis, que contribui significativamente com gases de efeito estufa e, mais ainda, com gases nocivos a saúde humana, a destacar-se o CO e os óxidos de nitrogênio.

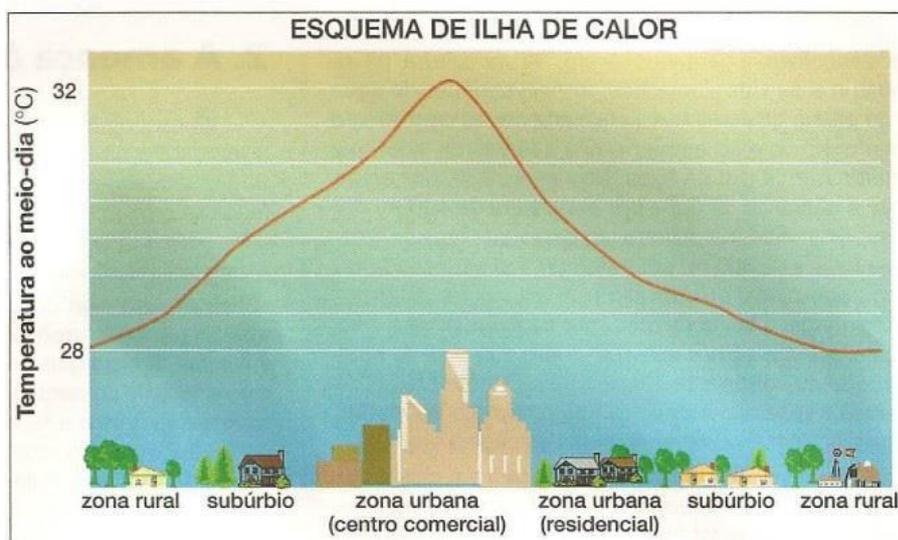


Figura 5 - Esquema de ilha de calor.

Fonte: Botkin, Daniel e Keller. Environmental science Earth as a living planet, 1995.

A presença destes poluentes na atmosfera favorece a formação da flocculação das nuvens, propiciando condições para grandes volumes de chuvas o que acarreta em enxurradas e danos irreparáveis nas grandes cidades e em cidades ao entorno. Este

fenômeno acaba por gerar um desequilíbrio pluviométrico fora das zonas agrícolas que demandam de chuva.

É importante ressaltar que a presença de programas que visam reflorestar parte de grandes centros urbanos, bem como utilização de materiais que não sejam tão absorvedores de radiação - objetos de estudo da engenharia civil aplicada à questão ambiental - associado ao controle de emissões de gases de efeito estufa e de outros gases tóxicos (NO₂, SO₂) de forma racional e planejada são medidas importantes no comprometimento social com a qualidade de vida da população.

1.2 CRESCIMENTO POPULACIONAL

É importante reconhecer, que o planeta está em presente elevação de temperatura, entretanto, o que se mostra aqui é a visão de que as modelagens matemáticas, bem como os interesses escusos de grupos políticos não podem superpor à observação da natureza. Não é plausível, portanto, considerar o CO₂ o único vilão do planeta, refletindo seu papel negativo nos limites exacerbados impostos ao crescimento de países, em particular, os em desenvolvimento. Há de ser mais poderosa a assertiva que visa a geração de produtos de valor agregado e mais ainda, que visa a produção de alimentos, visto que o planeta comporta, atualmente, 7,5 bilhões de seres humanos, podendo este valor crescer 53% até 2100 segundo previsões da ONU (Perspectiva da população mundial: A revisão de 2015).

Com a tendência de crescente urbanização em áreas até então não urbanizadas, é possível inferir que a contribuição de um número cada vez mais elevado de pessoas com a poluição também será aumentada. Esse panorama evidencia a necessidade de políticas de planejamento ambiental, visando a atenuação dessas consequências que são naturais ao desenvolvimento da sociedade. Desta forma, encontrar meios para reutilização de rejeitos é de extrema necessidade. De acordo com dados da FAO (Food and Agriculture Organization) (H.O. MUTEIA, 2014) o ritmo de crescimento demográfico nos últimos anos tem sido acima de 70 milhões de pessoas por ano. Isso representa uma perspectiva de até 10 bilhões de pessoas até o final do século. Essa perspectiva se reflete na necessidade de produção de quantidades cada vez maiores de alimentos, como carnes, cereais, sendo, conseqüentemente, necessárias cada vez mais áreas disponíveis para produção, plantio, etc.

Desta forma, métodos inteligentes de geração de alimentos tendo como objetivo secundário a atenuação de impactos ambientais, são temas importantes a serem considerados e investidos para que não haja somente um aumento do crescimento populacional, mas que este crescimento seja acompanhado pela elevação da qualidade de vida das pessoas.

A principal motivação deste trabalho se baseia na utilização de solução contendo carbonato e bicarbonato de sódio, produzida por um processo de absorção de CO₂ em solução alcalina (NaOH), para utilizá-la como meio de cultura para produção de microalgas, em especial a espirulina. Estas microalgas cultivadas tem como destino final a produção de suplementos alimentares.

1.3 BIODIGESTORES

Em termos de definição, biodigestores são câmaras fechadas, na qual, em seu interior, encontra-se presente a biomassa que, através de processos biológicos de fermentação, ocasionados por microorganismos presentes nesta biomassa, com ausência de oxigênio, darão origem a compostos como o metano (CH₄), biogás de maior interesse, CO₂ e H₂S. (P. BARREIRA, 1993).

A massa sólida resultante do processo de biodigestão pode ser encaminhada a produtores agrícolas, uma vez que possuem quantidades razoáveis de Nitrogênio, Fosforo e Potássio, componentes essenciais para desenvolvimento do plantio, ou seja, é utilizada como fertilizante. O gás oriundo do biodigestor pode ser canalizado para a queima visto que é constituído por metano, gás inflamável. Entretanto, há presença H₂S que deve ser retirado e, caso haja necessidade, deve ser realizada também a retirada do CO₂ que atua como diluente do biogás.

O renovado interesse pela tecnologia de digestão anaeróbica é justificado pelo grande potencial de estabilização da matéria orgânica, reduzindo o odor e patógenos, controlando contaminantes físicos e químicos, promovendo produtos finais recicláveis: biogás e biofertilizantes (AL SEADI ; MOLLER, 2003).

Com a busca por fontes de energia alternativa e renovável, a opção pela utilização de biodigestores tem ganhado o cenário mundial. O exemplo mais proeminente desta renovação energética é da Alemanha. A usina de Konnern, em

operação desde 2009, localizada no leste da Alemanha, fornece aproximadamente 15 milhões de m³ de biometano por ano à rede nacional de gás alemã, gás este que é distribuído às residências e indústrias do país. A geração do biogás se dá através de rejeitos agrícolas e criação de animais. O governo alemão tem uma parceria com agricultores próximos à usina que fornecem cerca de 120 mil toneladas de rejeito por ano, que serão fermentados nos 16 biodigestores (FIGURA 6) em operação. Para cada



Figura 6 - Biodigestores região de Konnern

tonelada de rejeito, são gerados 125 m³ de biogás (aproximadamente 60% de metano e 40% de CO₂) (G. PEREIRA, 2009). Entretanto, o CO₂ gerado no processo de biodigestão e de queima do biometano, não são aproveitados.

A Alemanha é reconhecidamente uma das maiores produtoras de biogás do mundo, a partir de biodigestores. Atualmente existem cerca de 3,7 mil usinas de biogás em operação. Vê-se, portanto, que a principal matéria prima para geração de biogás e alternativa de combustível é a biomassa, oriunda de insumos agrícolas. Matéria prima esta que faz do Brasil um potencial grande produtor de biogás gerado a partir de biodigestores, visto que possui uma das matrizes de biomassa mais ricas do mundo.

1.3.1 O BIOGÁS

Como visto anteriormente, o biogás mais importante gerado no processo de biodigestão anaeróbia é o metano que, por ser advindo de biodigestores, recebe o nome de biometano. Entretanto, há presença de outros gases formados em decorrência das

reações dos microorganismos com a matéria orgânica (biomassa). O CO_2 e o H_2S são os subprodutos mais pronunciados por duas razões, a primeira por ser o CO_2 um gás gerado em maior quantidade quando trata-se de massa e o H_2S por ser um gás de alta toxicidade, além de elevado potencial corrosivo. Ressalta-se que o H_2S está presente em concentrações muito inferiores à do CO_2 , cerca de 1,7%.

Há estudos que visam melhorar o processo de purificação do biogás, visando a retirada principalmente do H_2S . Alternativas como a passagem da corrente gasosa por leite de FeCl_3 , borbulhamento da corrente gasosa em solução contendo FeCl_3 e EDTA, separação por membranas, adsorção por carvão ativado (M. SCHOLZ, et al, 2013), são também utilizadas

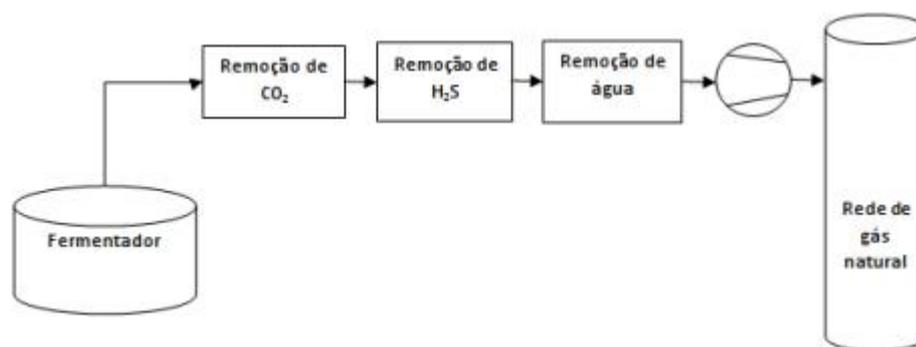


Figura 7 - Etapas envolvidas no processo de purificação do biogás
Fonte: SCHOLZ et al., 2013

Além do H_2S , é preciso retirar também o CO_2 , gás diluente, que prejudica a queima do metano quando este é encaminhado às residências ou indústrias que o utilizam. Os processos convencionais de remoção de CO_2 são a absorção física e química e a adsorção, além da liquefação.

1.3.2 ABSORÇÃO QUÍMICA

Os processos de absorção química são os mais amplamente utilizados, tendo em vista seu desenvolvimento. Baseiam-se na reação do CO_2 com um solvente químico. Normalmente, utilizam-se mono, di ou triaminas. O processo é operado normalmente pelo regime em contracorrente, em que a mistura de gases é introduzida na base do reator.

Em teoria, qualquer substância alcalinizante pode ser utilizada como absorvedor de CO_2 . As mais utilizadas são aminas (Mono, Di ou Tri etanolamina), NaOH e NH_4OH . No presente trabalho, utilizou-se solução de hidróxido de sódio, uma vez que além da produção de solução alcalina de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, há interesse de montar uma unidade de produção de soda-cloro próximo aos reatores em posterior etapa de implementação industrial do presente processo. Essa possibilidade permite que haja fornecimento viável de soda que supriria a demanda para absorção de CO_2 .

Por ser o foco deste trabalho, cita-se aqui o procedimento de absorção de CO_2 em solução de NaOH . Com o controle do pH, há possibilidade de formação de mistura alcalina $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, conforme visto no gráfico de especiação abaixo mostrado, conversão total em bicarbonato ou interrupção da reação para formação somente do carbonato. Como não faz parte deste trabalho a obtenção de uma forma em particular, mas sim da mistura alcalina, devido a possibilidade de aplicação da solução de carbonato/bicarbonato para meio de culturas de microalgas, sendo necessário um pH alto (aproximadamente 10, onde há aproximadamente 50% de cada uma das espécies), a reação foi acompanhada observando a cinética da reação de formação de ambas espécies.

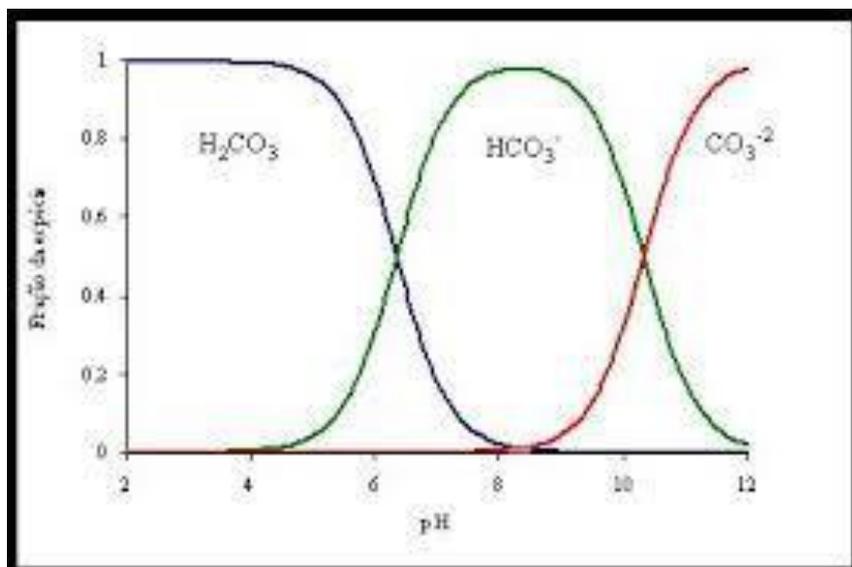
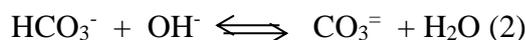
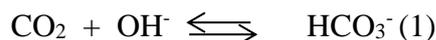


Figura 8 - Especiação do H_2CO_3

A FIGURA 8 mostra a especiação do ácido carbônico em água. A dependência das frações molares das espécies com o pH evidencia que em pH 10 haverá

aproximadamente 50 % de $\text{CO}_3^{=}$ e HCO_3^- . Os valores das constantes de dissociação são: pK_1 6,4 e pK_2 10,2.

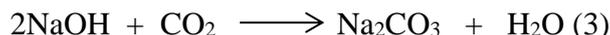
Inicialmente, a reação que rege o processo é a formação de Na_2CO_3 uma vez que há excesso de soda, conseqüentemente, íons hidróxido. Infere-se que a cinética de reação para formação do carbonato seja rápida, uma vez que o CO_2 é parcialmente neutralizado a bicarbonato e, como há excesso de íons hidróxido, há a abstração do outro hidrogênio ácido para formação do íon carbonato.



Ressalta-se que o equilíbrio químico que rege a reação é dado por K_1 e K_2 , sendo respectivamente referente às reações (1) e (2) (HIKITA, 1975):

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-][\text{CO}_2]} = 3,2 \times 10^7 \text{ L.mol}^{-1}; \quad K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{=}]}{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]} = 3,5 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$$

É importante observar que a reação (2) é uma reação de transferência de prótons, ocorrendo instantaneamente e a reação (1) é praticamente irreversível. Embora a constante de equilíbrio da reação (2) seja mais baixa, a cinética desta reação tende a ser maior, portanto, em concentrações elevadas de íons hidróxido, o produto cinético será o carbonato e será formado através da reação global seguinte:



Ao exaurir-se o NaOH presente em solução, tendo sido transformado em carbonato através da reação com CO_2 , dá-se início à formação de bicarbonato pela reação seguinte:



De todo caso, presume-se que a absorção do CO_2 nesta etapa tende a ser diminuída, uma vez que há de se considerar a mobilidade do íon carbonato ($70 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) muito menor que a do OH^- ($205 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2$), aproximadamente 3 vezes menor. Portanto, a reação tende a ser mais lenta e, levando-se em conta o regime contínuo da reação, a absorção tende a diminuir.

1.3.3 ABSORÇÃO FÍSICA

A absorção física ocorre segundo o modelo expresso pela Lei de Henry, proposta em 1802 por Willian Henry afim de esclarecer a solubilidade dos gases em líquidos. De acordo com o modelo, a solubilidade de um gás num líquido é diretamente proporcional a pressão parcial do gás acima do líquido. Portanto, quando o CO₂ é retido por determinado solvente, a sua solubilidade dependerá além da temperatura, da pressão aplicada no sistema.

Altas pressões parciais aplicadas bem como baixas temperaturas, favorecem a absorção do CO₂ quanto ao fenômeno físico da solubilização. Dessa forma, é possível obter uma regeneração do solvente por tratamentos simples o que reduz drasticamente os gastos demandados em outros tipos de captura de CO₂.

Solventes físicos são utilizados atualmente para remoção de gás ácido (CO₂ e H₂S) do gás natural e para a remoção de CO₂ na produção de gás de síntese. Entre os principais solventes comerciais utilizados, figuram o Selexol (polietileno glicol dimetil éter), Rectisol (metanol em baixas temperaturas), FLUOR (carbonato de propileno) e Purisol (N-metil-2-pirrolidona).

A absorção se dá pelo resfriamento do sistema e elevação da pressão, a dessorção, pelo abaixamento da pressão e/ou pelo uso de um gás inerte que funciona como gás de arraste. A grande desvantagem deste tipo de processo é a aplicação de altas pressões para forçar a dissolução do gás no líquido, para que haja eficiência satisfatória.

1.3.4 ADSORÇÃO

Consiste num fenômeno de superfície em que um componente, no estado gasoso ou líquido, é transferido para a superfície de uma fase sólida. A fase a ser adsorvida é chamada adsorvato e o suporte sólido onde ocorrerá a adsorção é chamado adsorvente. A remoção das substâncias retidas na superfície é chamada dessorção.

No caso do CO₂ como trata-se de um gás, o processo usual consiste na sua retenção com adsorventes específicos, por exemplo zeólitas, que possui alta área específica. Ao término do processo de separação, há a dessorção através da imposição de alguma força motriz que permitirá o CO₂ ser desprendido.

Os principais processos de captura de CO₂ por adsorção versam nos chamados PSA (Pressure Swing Adsorption), que consiste no aprisionamento do CO₂ através da

aplicação de elevada pressão da corrente gasosa (Z. MARTUNUS, et al. 2005) , sobre um leito contendo o adsorvente de alta área específica. Em seguida, para realizar a dessorção, faz-se uso do abaixamento da pressão (despressurização) para retirada do CO₂, TSA (*Temperature Swing Adsorption*) e ESA (*Electrical Swing Adsorption*) que se baseiam nas mesmas propriedades do PSA, variando somente na etapa de dessorção, que utiliza elevação da temperatura e aplicação de uma corrente elétrica, respectivamente (ABASS,A.; OLAJIRE, A., 2010)

Existem ainda outros processos de captura de CO₂ como os processos criogênicos, que utilizam o resfriamento da corrente gasosa a temperaturas abaixo de -73°C, que promove o congelamento do CO₂ e posterior destilação do mesmo, produzindo CO₂ com elevado grau de pureza (ABASS,A.; OLAJIRE, A., 2010) , e ainda os processos que utilizam membranas seletivas para separação de CO₂ (MEISEN,A., 1997).

É possível observar que os processos supracitados fornecem uma alternativa para o aproveitamento do CO₂, entretanto, a outra metade do problema mantém-se latente, ou seja, a conversão deste gás em matéria prima permanece com seu emprego subestimado. Com exceção dos processos quimicamente absorptivos, todos mantêm o CO₂ de forma inalterada.

1.4 APROVEITAMENTO DO CO₂

A importância do reaproveitamento de resíduos é assunto em destaque no cenário científico atual. Estudos que visam a reciclagem de rejeitos estão cada vez mais numerosos. Este trabalho, portanto, contribui para este crescimento com a justificativa de conceder um espaço sustentável não só para a atual geração, mas também manter uma estrutura ambiental saudável para as gerações futuras.

Como visto, há a presente preocupação com as emissões de gases tóxicos para a atmosfera, que contribui de forma significativa para a poluição em cidades e oceanos, gerando consequências para a qualidade de vida da população.

Dados de 2011 apontam que a demanda de CO₂ era de 80 milhões de toneladas por ano. Os valores do mercado apresentam elevada variação. O preço da tonelada de

CO₂ na forma gasosa/supercrítica, varia entre U\$ 3 e U\$ 15 e quando encanado, entre U\$ 9 e U\$26 a tonelada.

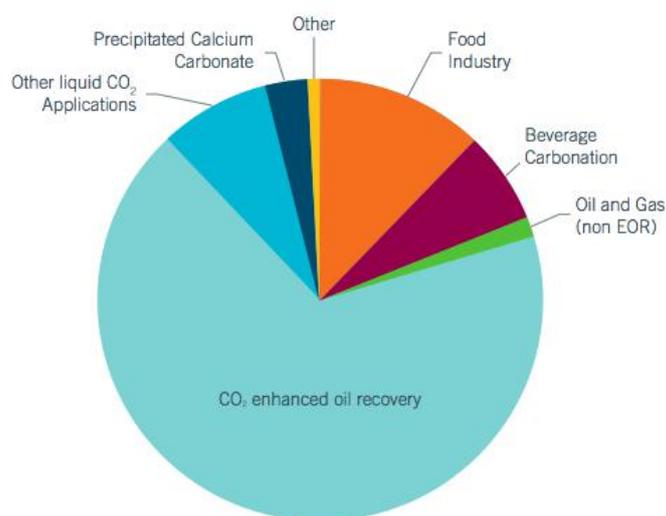


Figura 9 - Principais demandas globais de CO₂

FONTE: Google Imagens

Como visto na FIGURA 9, percebe-se que a atual demanda de CO₂ é devido ao EOR (*Enhanced Oil Recovery*) que consiste na injeção deste gás em poços de óleo com o objetivo de melhorar a sua extração. Entretanto, esse processo não destina o CO₂ de maneira completa. O CO₂ reinjetado, mesmo que convertido em bicarbonato, contribuirá para a elevação do depósito deste gás no oceano, podendo ser liberado em algum momento devido a variações naturais, como elevação da temperatura, etc.

Vê-se que outros processos como a mineralização (conversão do CO₂ em carbonato) correspondem a uma pequena parcela da demanda. Entretanto, com a crescente preocupação acerca do CO₂, este panorama tende a ser alterado, uma vez que há a tendência de reduzir matrizes energéticas baseadas na extração do petróleo e aumento de processos que visam transformar o CO₂, como o proposto neste trabalho, em carbonato e/ou bicarbonato.

Outra forma de reaproveitamento de CO₂ que merece destaque, tendo em vista sua aplicação na demanda alimentícia mundial, é a do cultivo de organismos vivos (como microalgas – Spirulina). Esta forma é particularmente interessante pois envolve a elaboração de condições favoráveis ao cultivo de organismos já são utilizados para fabricação de alimentos, uma vez que microalgas possuem elevado valor nutritivo.

1.5 PROJETOS REALIZADOS

O LAM (Laboratório de Análise Mineral e Ambiental – IQ/UFRJ) tem estudado processos de captura de CO₂ desde 2008 com intuito de atender a demanda da PETROBRAS/CENPES.

Inicialmente a intenção foi o desenvolvimento de um processo absorptivo de CO₂ que reduzisse o impacto da sua produção, fornecendo uma alternativa de controle do gás formado no processo extrativo do petróleo.

Em 2008 foi iniciado o processo de captura de CO₂ para produção de NaHCO_{3(s)} em reator redondo convencional (FIGURA 10), adaptando o processo Solvay, mostrando a viabilidade de produção do bicarbonato sem a estrutura de reatores deste processo. Esta etapa contou ainda com a utilização de solução salina (água produzida) oriunda da PETROBRÁS. Foi evidenciada a necessidade de controle do processo, em especial pH e Temperatura, para precipitação seletiva do bicarbonato de sódio.

Em 2009 foi realizada nova proposta para a PETROBRAS com intuito de estudar a físico-química do processo de absorção e produção de NaHCO₃. Foi utilizado ainda reator redondo convencional, água produzida da PETROBRAS e NH₃. Foi estudado ainda utilizar a recuperação de NH₃ eletroliticamente em contraste à recuperação de amônia utilizando CaO, processo este que produz muito CO₂, tornando o processo de captura ineficaz na planta Solvay. Em 2009 houve ainda o início do interesse de estudo de produção de NaHCO₃ para produção de microalgas.

Como o projeto com a PETROBRAS não foi estendido, o processo de captura de CO₂ foi adaptado à condição de Usinas Termo Elétricas (UTE) (2011), com intuito de produzir NaHCO₃. Foi utilizado reator refrigerado de 10 L, usando CO₂ a 50%, diluído com ar e NH₃.



Figura 10 – Reator principal em banho refrigerado. Produção de NH_3 à partir de NH_4Cl

De 2010 até 2011 houve adaptação do processo de captura de CO_2 para Usinas Termoeletricas (UTE). Esta adaptação rendeu estudos até o ano de 2013. Houve mudanças nos reatores, passando de reatores redondos para reatores cilíndricos. Durante esta etapa, foram produzidas 2 teses de monografia e determinação de parâmetros importantes como a solubilidade do NaHCO_3 em condições salinas e com mudanças de temperatura.

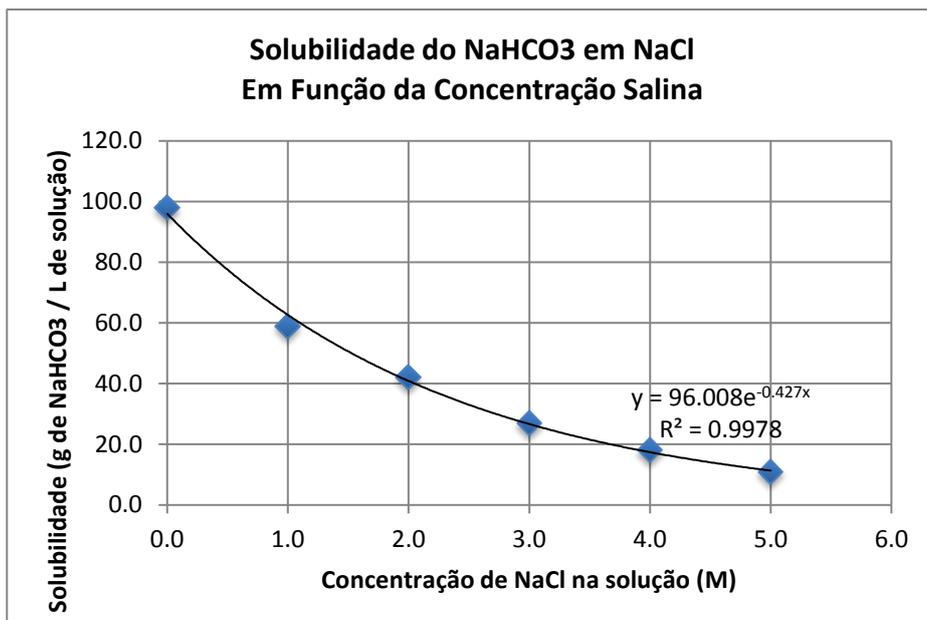


Figura 11 - Solubilidade NaHCO₃ em NaCl;

Fonte: RIZZO,A.C., 2012

O estudo da solubilidade do bicarbonato de sódio em concentrações variadas de NaCl (FIGURA 11) visou a redução da dependência do processo com a temperatura, com intuito de favorecer a precipitação do sal utilizando o efeito do íon comum (RIZZO, A.C., 2012).

Em condições de UTE, foi desenvolvido o método de absorção de CO₂ para produção de NaHCO₃. Este estudo foi realizado utilizando-se NaOH como solução absorvedora, devido a possibilidade de fornecimento de soda cáustica com preço acessível. O estudo foi realizado sem a utilização de amônia e águas salinas. Para condições de Termoelétricas, fez-se necessário simular a concentração de CO₂ em 5%.

O estudo de produção de microalga e captura de CO₂ manteve-se, desembocando no presente trabalho. Agora a demanda é a condição de biodigestor. A proporção de CO₂ é muito mais concentrada que a das UTE, mas o objetivo de produção de meio de cultivo para microalgas mantém-se o mesmo, optando-se, futuramente, aplicar para o gênero *Spirulina*.



Figura 13 - Reator tubular. Produção de NaHCO_3 grau microalga

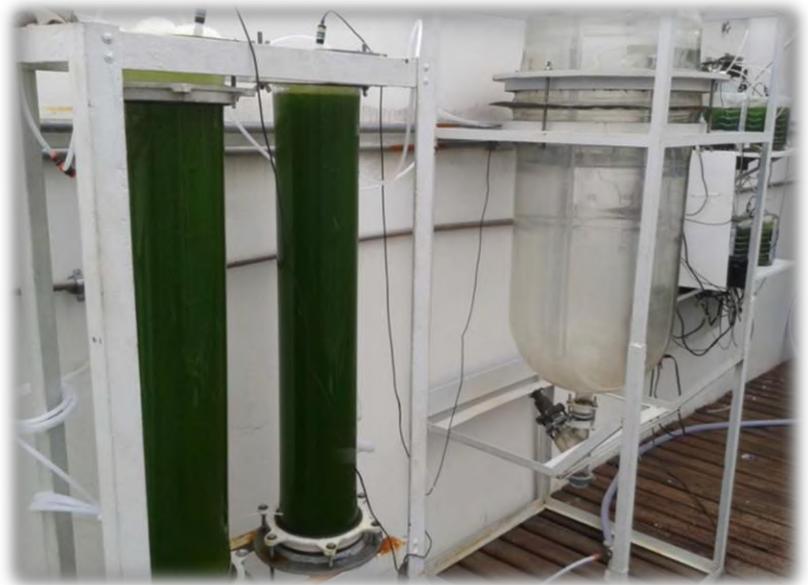


Figura 12 – Fotobioreatores tubulares para produção de microalgas. (Chlamydomonas)

1.5.1 MICROALGAS

Outro interesse do LAM é o estudo da produção de microalgas, como fim oriundo da absorção de CO_2 , visto que são organismos unicelulares que realizam fotossíntese e, conseqüentemente, consomem CO_2 .

As microalgas apresentam características muito interessantes quanto a sua composição, apresentando elevados teores de proteínas bem como vitaminas do complexo C e B, ácidos nucleicos, ácidos graxos, etc.

Os processos de captura de CO_2 estudados pelo LAM têm passado por aprimoramentos e possui como principal motivação a produção de microalgas para produção de alimentos. Inicialmente a microalga do gênero *Chlamydomonas* foi estudada, obtendo-se elevados rendimentos de produção.

A produção do LAM utilizou NaHCO_3 e CO_2 como fonte de carbono. O NaHCO_3 foi preciso para tamponar o meio para que pudesse ser adicionada uma quantidade muito maior de CO_2 sem que o pH final fosse ácido o suficiente para impedir o desenvolvimento das microalgas.



Figura 14 - Produção de Spirulina. Fazenda Tamanduá (PB).

Os próximos passos baseiam-se na produção de microalgas do gênero *Spirulina*, que tem maior resistência em pH elevado (10 – 11). Essa característica confere maior facilidade de cultivo em soluções de NaHCO_3 e Na_2CO_3 , devido a menos contaminações por bactérias e fungos.

O processo consiste em montar um tanque para produção das microalgas, em que o meio de cultura fosse a solução de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ formado a partir da captura dos gases oriundos de indústrias.

O processo de produção de *Spirulina* no Brasil já é explorado de forma muito eficiente pela Fazenda Tamanduá, localizada no Estado da Paraíba (FIGURA 14).

É possível, então, utilizar as soluções alcalinas para capturar o CO_2 oriundo de diversas fontes como termoeletricas e biodigestores e produzir um meio de cultivo rico em carbono, contribuindo para a redução da concentração de CO_2 e para a alternativa da produção de alimentos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar os processos de captura e purificação de CO_2 gerado em biodigestores, em instalação piloto de bancada, para produzir NaHCO_3 e Na_2CO_3 .

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Projetar e instalar colunas de absorção de CO_2 em soluções alcalinas com capacidade da ordem de 10 litros.
2. Estudar a termodinâmica e a cinética das reações de absorção de CO_2 em soluções de alta concentração de NaOH , para a formação de Na_2CO_3 e de NaHCO_3 .
3. Caracterizar quimicamente os produtos.

3. DESENVOLVIMENTO

O presente trabalho teve como principal objetivo a elaboração de um modelo de bancada que permitisse a absorção química de CO_2 com o máximo de eficiência, em uma solução de hidróxido de sódio 3M, tendo em vista a vazão da corrente gasosa, bem como o comportamento da solução alcalina num regime transiente, observando-se os parâmetros como temperatura e pH no decorrer da reação.

O processo foi dividido em (1) montagem do reator, elaboração da curva analítica para o método (2) turbidimétrico para acompanhamento do volume de gás antes e depois de passar pelo reator, (3) titulação das amostras retiradas em intervalos de tempos previamente definidos, tendo em vista o consumo da soda e produção de carbonato e bicarbonato.

3.1 MONTAGEM DO REATOR

O reator foi montado utilizando-se uma coluna de acrílico de 1,5 m de comprimento de 10 cm de diâmetro interno. Na base da coluna foi adicionada uma tampa com furos pequenos (FIGURA 15) para que houvesse formação de pequenas bolhas quando a corrente gasosa passasse por ela, uma vez que o tamanho das bolhas é importante para permitir o melhor contato do CO_2 com o absorvente (NaOH).



Figura 15 - Base do reator, dotada de furos para passagem da corrente gasosa

Fonte: Foto tirada pelo autor

O topo da coluna foi deixado parcialmente aberto de forma a possibilitar a amostragem do gás que não foi absorvido.

Como o intuito é simular a condição de biodigestores, ou seja, 40% de CO₂ foi utilizado um frasco “pulmão” antes de permitir a entrada do gás à coluna. Esse frasco garante a diluição do CO₂ 99,9% utilizado com ar comprimido. Para medição da proporção de CO₂ foram realizadas análises por turbidimetria, explicitadas adiante.

Após a saída do frasco “pulmão” foi inserida uma torneira capaz de permitir a abertura para amostragem de forma rápida. A FIGURA 16 mostra o reator em funcionamento.



Figura 16 - Reator para absorção de CO₂ em funcionamento

Fonte: Foto tirada pelo autor.

O reator foi montado de forma que a entrada do gás fosse feita pela base da coluna, fazendo com que as bolhas percorressem toda a coluna de NaOH 3M.

A FIGURA 17 mostra o frasco pulmão com uma seringa, mostrando o procedimento de amostragem antes que a corrente gasosa entrasse pela coluna.



Figura 17 - - Frasco “Pulmão”

Fonte: Foto tirada pelo autor

A FIGURA 18 mostra o esquema simplificado do reator utilizado para a reação.

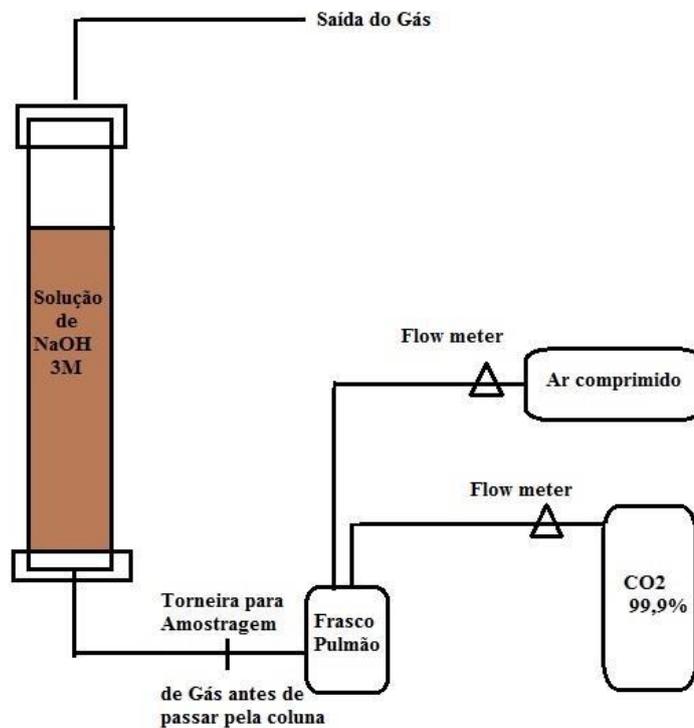


Figura 18 – Esquema simplificado do reator

3.2 MEDIDA DA VAZÃO

A vazão foi medida através do deslocamento de uma coluna d'água. O ajuste foi realizado variando o fluxo de gás através do flow meter.



Figura 20 – Flow meter de controle do ar comprimido

Fonte: Foto tirada pelo autor

Tabela 1 -- Medidas de vazão pelo método do deslocamento de coluna

Tempo (s)	volume (L)	Vazão (L/min)
34,7	2,04	3,53
39,3	2,04	3,11
42,8	2,04	2,86
42,3	2,04	2,89
40,2	2,04	3,04
24,4	2,04	5,02
60,3	2,04	2,03
61,0	2,04	2,01
17,3	2,04	7,08

É importante ressaltar que foram medidas as vazões da mistura gasosa (40% CO₂) e vazões do CO₂ puro. A proporção de CO₂ foi confirmada através da turbidimetria, utilizando solução de Ba(OH)₂ saturada como absorvente.

3.3 TURBIDIMETRIA DAS AMOSTRAS GASOSAS

Algumas substâncias apresentam baixa solubilidade em água, podendo apresentar determinado estado de agregação que produza suspensões dispersas mais ou menos estáveis.

Quando há interação da luz com essas suspensões formadas, parte da energia radiante que incidiu sobre ela é dissipada por fenômenos conhecidos como absorção, reflexão ou refração, enquanto a outra parte é transmitida.

Quando faz-se passar a luz por essa suspensão, o turbidímetro é capaz de captar a luz transmitida que chega até ele, que será menos intensa do que antes de passar pela suspensão (FIGURA 22). Essa característica se dá devido ao espalhamento da luz. Portanto, a medida da intensidade da luz transmitida em função da concentração da fase dispersa constitui a base da análise turbidimétrica (VOGEL, et.al., 1981).

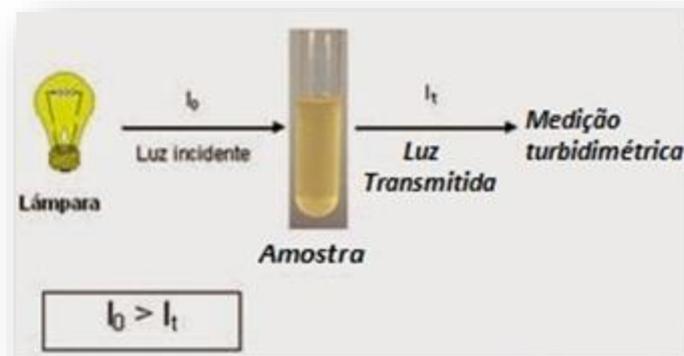


Figura 22 - Esquema turbidimetria

É importante observar que a técnica de medida da intensidade da luz espalhada é chamada de nefelometria.

No presente trabalho, foram realizadas análises turbidimétricas em suspensões de BaCO_3 produzidas através da injeção de CO_2 em solução saturada de Ba(OH)_2 .

Foi preciso realizar uma curva analítica para tratamento dos dados obtidos nas amostragens durante a reação de absorção de CO_2 em coluna preenchida com NaOH e para controle da vazão e proporção da corrente gasosa.

O procedimento foi realizado amostrando volumes de 0,1 , 0,2 , 0,3 , 0,4 , e 0,5 mL de CO_2 99,9 %. Os volumes de gás foram coletados com seringa de 1,00 mL.

Tabela 2 - Dados para curva analítica

Volume (mL)	Sinal
0,0	0
0,1	170
0,2	372
0,3	532
0,4	673
0,5	801

O turbidímetro utilizado (FIGURAS 23 e 24) consiste num modelo desenvolvido pelo LAM que alternam a iluminação com 4 lâmpadas leds de cores primárias (Azul, Verde, Amarelo-Laranja, Vermelho) que simulam a cor branca.



Figura 23 – Formação da Turbidez $(\text{BaCO}_3)_{(s)}$
Fonte: Foto tirada pelo autor



Figura 24 – Leitura no turbidimetro
Fonte: Foto tirada pelo autor.

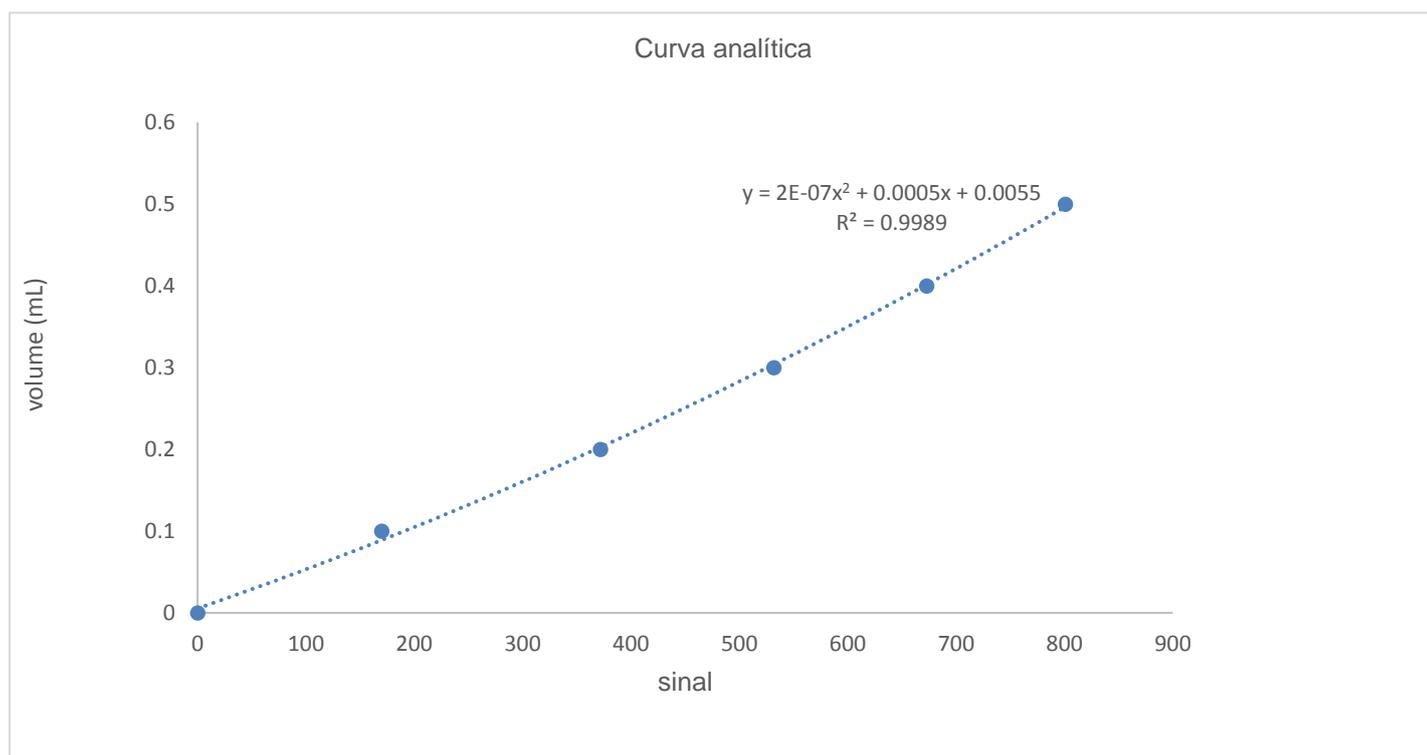


Figura 25 - Curva analítica da turbidimetria

Esses dados fornecem a seguinte interpretação: caso haja uma vazão de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de corrente gasosa (mistura em 40% de CO_2), ao amostrar-se 1,00 mL e absorver esta corrente gasosa na solução da $\text{Ba}(\text{OH})_2$, será formado o BaCO_3 , muito insolúvel ($K_{ps} = 8,1 \times 10^{-9}$). Como deve haver, em 1,00 mL de mistura gasosa, 0,4 mL e CO_2 , o sinal do turbidímetro deve ser de aproximadamente 673.

Vale observar que a melhor curva que foi possível modelar a análise foi devido a um ajuste polinomial. A equação que foi desenvolvida através da obtenção da curva está expressa no gráfico, bem como o coeficiente de determinação (R^2), mostrando um ajuste adequado ao modelo.

Em cada vazão foram medidas as proporções de CO_2 antes do início da reação e houve o acompanhamento da proporção antes da passagem pela coluna, para controle da constância desta proporção no decorrer do tempo.

Após a passagem pela coluna, também foram realizadas amostragens para verificação da perda de CO_2 durante a reação.

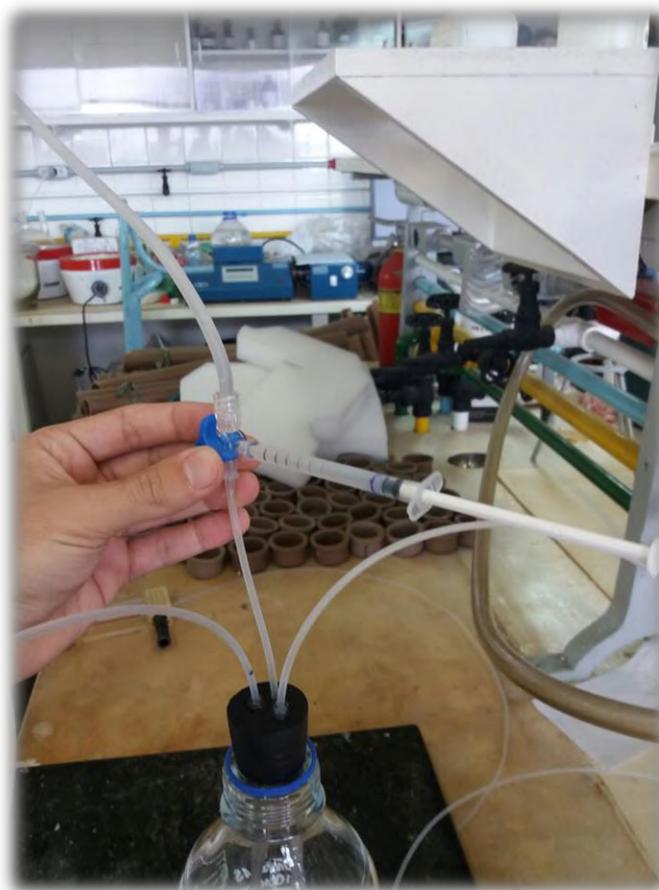


Figura 26 - Amostragem antes da passagem da corrente gasosa pela coluna

A seringa utilizada para a amostragem foi então inserida num tubo do turbidímetro para leitura. A inserção da amostra no tubo se dá conforme mostrado na FIGURA 26, para evitar perda por escapamento de gás e propiciar melhor contato e agitação para formação do carbonato de bário.



Figura 27 - Adição da mistura gasosa para reação com $\text{Ba}(\text{OH})_2$
Fonte: Foto tirada pelo autor

Após a adição, agitou-se a mistura reacional por 1 minuto, verificando o desenvolvimento da turbidez devido a presença do precipitado (BaCO_3). A FIGURA 23 mostra o tubo antes de iniciar-se a leitura e a FIGURA 24 mostra um exemplo do sinal obtido no equipamento.

As leituras foram realizadas durante o regime transiente em que ocorreu a reação. Os dados mostrados a seguir se referem às medidas turbidimétricas antes da passagem pela coluna, ou seja, para acompanhamento da proporção de 40% de CO₂ com o decorrer da reação.

Tabela 3 - Absorção antes de passar pela coluna. Vazão de 3,3 L.min⁻¹

Amostra	Tempo de Absorção (min)	Temperatura (°C)	Volume de gás amostrado (mL)	Sinal	Teor de CO₂ (%)
T0	0	22,7	1,0	635	40,0
T1	60	28,1	1,0	632	38,2
T2	120	32,1	1,0	635	41,5
T3	180	33,9	1,0	630	43,3
T4	210	35,9	1,0	632	42,8
T5	240	36,1	1,0	617	40,8
T6	270	36,7	1,0	619	42,2
T7	285	37,5	1,0	625	40,6
T8	300	37,1	1,0	620	41,8
T9	315	37,1	1,0	638	41,0
T10	330	35,8	1,0	629	40,2

Tabela 4 - Absorção antes de passar pela coluna. Vazão 5,0 L.min⁻¹

Amostra	Tempo de Absorção (min)	Temperatura (°C)	Volume de gás amostrado (mL)	Sinal	Teor de CO₂ (%)
T0	0	25,5	1,0	646	40,0
T1	30	29,2	1,0	622	38,2
T2	60	32,9	1,0	666	41,5
T3	90	35,5	1,0	690	43,3
T4	120	37,1	1,0	683	42,8
T5	150	39,3	1,0	657	40,8
T6	165	40,3	1,0	675	42,2
T7	180	39,3	1,0	654	40,6
T8	195	38,8	1,0	670	41,8
T9	210	37,3	1,0	660	41,0
T10	225	36,8	1,0	649	40,2
T11	240	36,2	1,0	664	41,3

Tabela 5 - Absorção antes de passar pela coluna. Vazão 7,1 L.min⁻¹

Amostra	Tempo de Absorção (min)	Temperatura (°C)	Volume de gás amostrado (mL)	Sinal	Teor de CO₂ (%)
T0	0	22,6	1,0	636	40,0
T1	15	26,9	1,0	636	40,0
T2	30	30,0	1,0	635	39,9
T3	45	32,1	1,0	657	41,6
T4	60	33,9	1,0	653	41,3
T5	75	36,5	1,0	669	42,5
T6	90	37,8	1,0	642	40,5
T7	105	39,1	1,0	620	38,8
T8	120	40,6	1,0	629	39,5
T9	135	40,1	1,0	635	39,9
T10	150	37,8	1,0	660	41,8
T11	165	37,0	1,0	657	41,6
T12	180	35,5	1,0	651	41,1

Para as análises por turbidimetria concernentes ao acompanhamento do teor de CO₂ antes da passagem pela coluna, foi possível obter os valores de média e desvio padrão.

Tabela 6 – Resultados de desvio padrão para a turbidimetria antes da corrente gasosa passar pela coluna.

Vazão (L.min⁻¹)	Média (% CO₂)	Desvio padrão
7,1	40,7	1,1
5,0	41,2	1,4
3,3	41,2	1,4

Os valores de desvio padrão contemplam os erros acumulados até a etapa da medida do turbidímetro. Ou seja, desde a etapa de amostragem, passando pela etapa de reação no tubo, como mostrado na FIGURA 20, até a medida no equipamento.

Os valores de teor de CO₂ foram obtidos através da substituição dos sinais fornecidos pelo turbidímetro na equação da reta obtida na elaboração da curva analítica.

A incógnita que fornecerá o valor é a variável y que representa o volume de CO_2 adicionado. Dividindo-se o valor de y obtido pelo volume de gás amostrado, obtém-se o teor de CO_2 que pode ser encontrado em porcentagem caso haja a multiplicação pelo fator 100.

Os gráficos referentes às absorções dos três experimentos estão disponíveis no APÊNDICE 1. Eles apontam para a constância da proporção de CO_2 em aproximadamente 40 %, simulando bem a situação de biodigestores.

A absorção de CO_2 , bem como o consumo de NaOH e consequente formação dos sais, foi acompanhada por titulação. Entretanto, fez-se também o acompanhamento do CO_2 na saída da coluna através de análise turbidimétrica para verificação do CO_2 que não reagiu.

Os resultados desta análise não são precisos, porém mostram a tendência da absorção do gás. É possível verificar nos gráficos as absorções de CO_2 praticamente constantes enquanto há NaOH e a brusca queda da absorção quando o álcali é totalmente consumido, ou seja, no início da formação de NaHCO_3 .

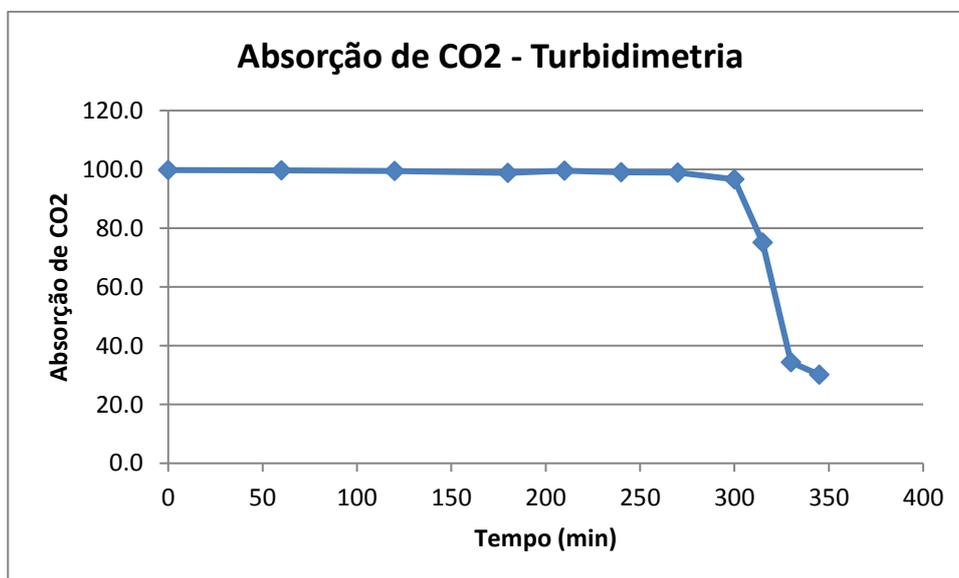


Figura 28 - Gráfico da absorção de CO_2 . Vazão $3,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

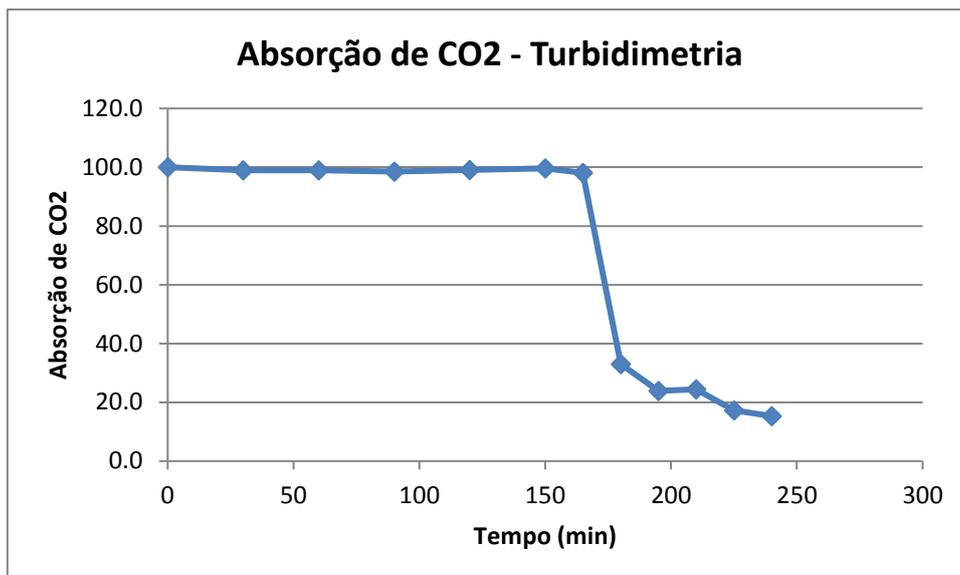


Figura 29 - Gráfico da absorção de CO₂. Vazão 5,0 L.min⁻¹

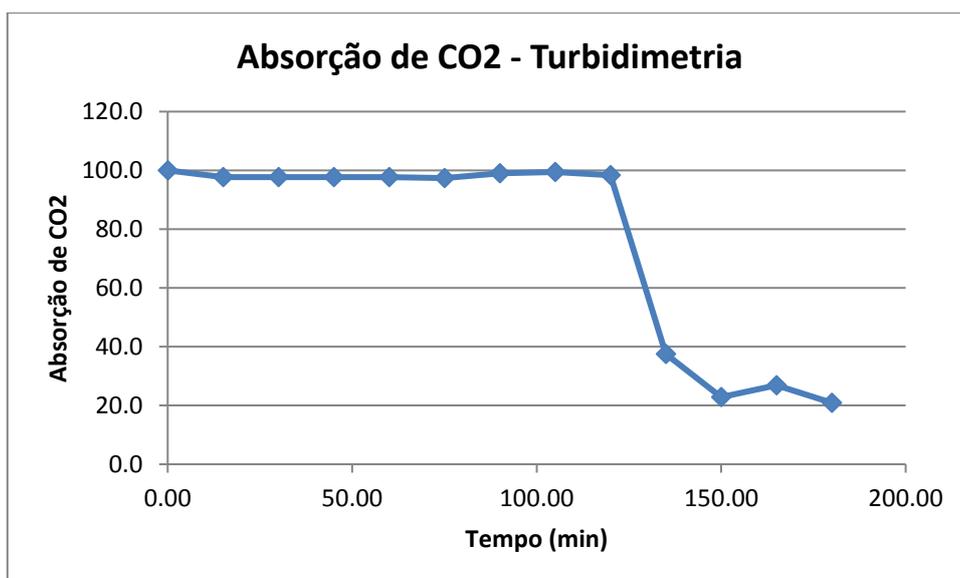


Figura 30 - Gráfico da absorção de CO₂. Vazão 7,1 L.min⁻¹

3.4 TITULAÇÕES DAS AMOSTRAS RETIRADAS DO REATOR

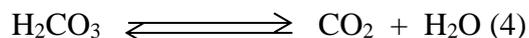
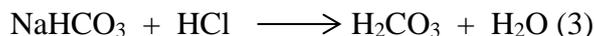
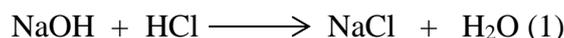
O acompanhamento da absorção de CO₂ foi realizado através da titulação de alíquotas de 1 grama retiradas de amostragens feitas em intervalos de tempo preestabelecidos da solução alcalina resultante da reação do NaOH (3M) com o CO₂. As alíquotas de 1 grama foram estabelecidas devido a cálculos prévios tendo em vista a

concentração do titulante e da concentração de carbonato no reator, com intuito de gastar aproximadamente 15 mL de solução titulante.

Os cálculos para a titulação envolveram o conhecimento da vazão de CO₂ bem como a proporção deste gás na mistura gasosa.

A titulação do NaOH foi realizada utilizando HCl 0,2004 molar como titulante, observando os pontos de inflexão obtidos nas curvas de titulação que indicaram os pontos de equivalência e permitiram o conhecimento da concentração das espécies no reator.

Como trata-se, inicialmente, de uma mistura alcalina contendo NaOH e CO₂, há formação de Na₂CO₃. As reações que regem a titulação da mistura estão listadas a seguir:



Portanto, quando ainda há excesso de NaOH, o primeiro ponto de equivalência indicará o consumo total da soda e do carbonato formado no reator. O segundo ponto de equivalência fornecerá o bicarbonato oriundo da neutralização parcial do carbonato, reação (3).

O cálculo para determinação da concentração de NaOH e de Na₂CO₃ formado no reator é:

$$[\text{NaOH}] = \frac{(\text{Volume (2ºPonto de equivalência)} - \text{Volume (1ºPonto de Equivalência)}) \cdot [\text{HCl}]}{\text{Massa da amostra}}$$

Como o cálculo foi realizado em função da massa, o valor obtido para a concentração é em mol.Kg⁻¹. Para determinar o número de moles presentes no reator, basta multiplicar este valor de concentração pela massa total adicionada ao reator. Nos três experimentos, a massa total foi de 9,0 Kg.

Vale observar que o volume do 2º ponto de equivalência é a diferença entre os volumes fornecidos pelo titulador (Titroline 7000, SI Analytics), como por exemplo, visto na curva abaixo.

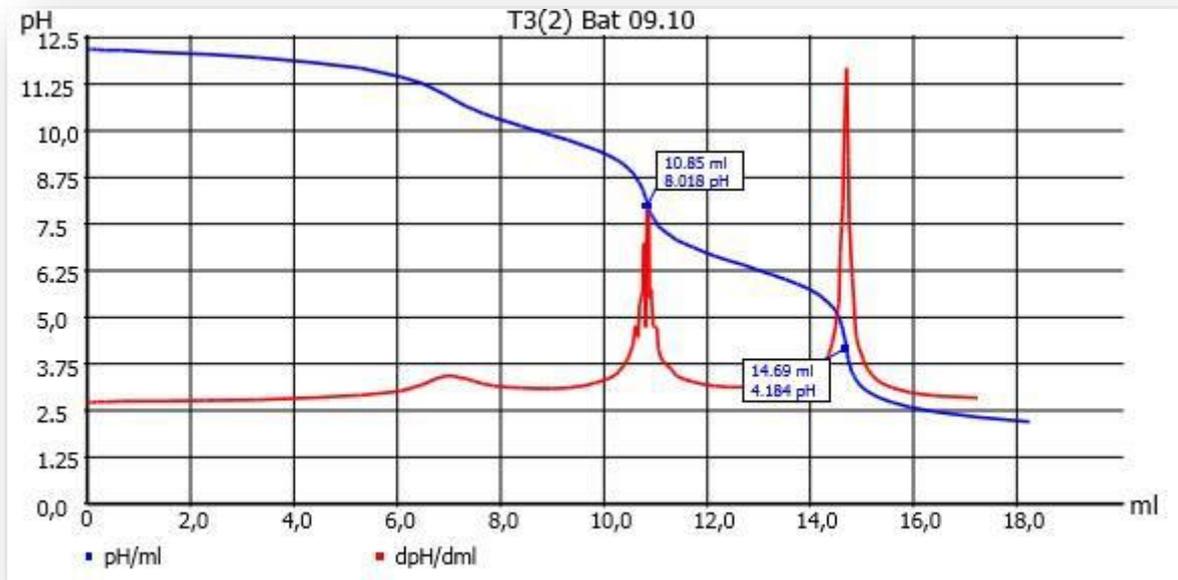


Figura 31 - Curva de titulação da amostra T3

Como na FIGURA 31, o volume do 2º ponto de equivalência é a diferença entre 14,69 mL e 10,85 mL. Outros exemplos de curvas de titulação serão apresentados na discussão.

Para cálculo da concentração do carbonato, utiliza-se valor do 2º ponto de equivalência.

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{(\text{Volume 2º Ponto de Equivalência}) * [\text{HCl}]}{\text{Massa}}$$

Novamente, para conhecer o número de moles de carbonato formado no reator, basta multiplicar a concentração obtida pela massa total da solução do reator (9,0 Kg).

É importante ressaltar que como houve perda e ganho de massa durante todo o tempo de reação, devido a incorporação do CO₂ e retirada de amostras em intervalos de tempo, foi necessário fazer correções da massa total da solução contida no reator. Essas correções foram feitas multiplicando-se a massa total por um fator calculado para cada intervalo de tempo.

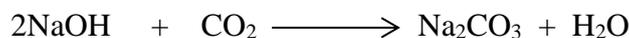
Ao terminar a reação de formação do carbonato, ou seja, quando não há mais NaOH, os cálculos de concentração a partir da titulação mudam, pois há presença do íon bicarbonato no meio.

A concentração de Na_2CO_3 começa a diminuir, enquanto a concentração de NaHCO_3 aumenta. Como não há mais NaOH, o 1º ponto de equivalência fornece somente a concentração de Na_2CO_3 .

Para encontrar a concentração de NaHCO_3 , é preciso subtrair o valor do 2º Ponto de equivalência do 1º ponto. O restante do tratamento é exatamente o mesmo dos já citados anteriormente.

Foi realizado o acompanhamento de duas vertentes de absorção. A primeira chamada absorção acumulada que retrata quanto de CO_2 reagiu para formar os sais durante o somatório dos tempos. A segunda, chamada absorção por etapa, retrata o quanto de CO_2 reagiu para formar os sais durante os intervalos de tempo, ou seja de 30 em 30 minutos ou 15 em 15 minutos, quando foram feitas as amostragens.

Inicialmente, antes de exaurir-se o NaOH, a absorção de CO_2 será fornecida pela formação do Na_2CO_3 , que se dá através da reação:



Como se vê, a proporção de CO_2 para Na_2CO_3 é 1:1, ou seja, a cada mol de CO_2 consumido, forma-se um mol de carbonato. Portanto, através do número de moles de carbonato formado no reator, é possível determinar o número de moles de CO_2 absorvido.

Conhecendo-se a vazão, sabe-se quanto CO_2 foi adicionado ao sistema, sendo possível obter a porcentagem de absorção da reação.

$$n\text{CO}_2 = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$\text{Absorção} = \frac{n\text{CO}_2}{\text{Vazão} * 0,4 * \text{Tempo}}$$

Observa-se que a vazão é dada em $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ e o tempo em minutos.

Após o consumo total da soda, a absorção começa a ser fornecida por outra reação, a de formação do bicarbonato. Essa reação é mais lenta e diminui a absorção de CO₂ com o tempo.



A reação ocorre em proporção de 2 moléculas de NaHCO₃ produzidas para cada molécula de CO₂ consumida. Portanto, o número de moles de CO₂ consumido será a metade do número de moles de bicarbonato produzido. A proporção de 2:1 entra no cálculo da absorção. Entretanto, a vazão mantém-se a mesma e o cálculo se mantém semelhante.

As tabelas mostradas adiante evidenciam os dados obtidos para cada vazão experimental (3,3 L.min⁻¹; 5,0 L.min⁻¹; 7,1 L.min⁻¹).

Tabela 7 - Resultados da titulação e absorção de CO₂. Vazão 3,3 L.min⁻¹

Amostra	Tempo de absorção (min)	Média massa titulada (g)	Média Volume HCl 1ª titulação (mL)	Média Volume HCl 2ª titulação (mL)	Diferença das médias 1ª e 2ª titulação	Moles de Na ₂ CO ₃ acumulada	Moles Na ₂ CO ₃ por etapa	Moles de NaOH	Moles de NaHCO ₃ acumulada	Absorção acumulada (%)	Absorção por etapa (%)
T0	0	1,0065	15,0	0,14	14,9	0,24	0,24	26,7	-	-	-
T1	60	1,0213	13,7	1,60	12,1	2,6	2,6	21,3	-	80,8	80,8
T2	120	1,0192	12,0	3,03	9,0	5,1	2,5	15,9	-	80,0	79,2
T3	180	1,0196	10,4	4,48	5,9	7,7	2,6	10,5	-	80,0	80,0
T4	210	1,0237	9,6	5,20	4,5	8,9	1,24	7,8	-	79,6	77,3
T5	240	1,0155	8,9	5,71	3,2	9,9	0,97	5,8	-	77,2	60,5
T6	270	1,0176	8,2	6,37	1,84	11,0	1,2	3,3	-	76,7	72,3
T7	300	1,0030	7,5	6,82	0,7	12,0	0,96	1,3	-	75,0	60,0
T8	315	1,0315	7,4	7,25	0,2	12,4	0,43	0,34	-	74,0	53,6
T9	330	1,0078	7,0	7,31	-	12,3	-	-	0,55	72,9	49,9
T10	345	1,0218	7,0	7,54	-	12,1	-	-	1,00	70,9	28,2

Tabela 8 - Resultados da titulação e absorção de CO₂. Vazão 5,0 L.min⁻¹

Amostra	Tempo de absorção (min)	Média massa titulada (g)	Média Volume HCl 1ª titulação (mL)	Média Volume HCl 2ª titulação (mL)	Diferença das médias 1ª e 2ª titulação	Moles de Na ₂ CO ₃ acumulado	Moles Na ₂ CO ₃ por etapa	Moles de NaOH	Moles de NaHCO ₃ acumulado	Absorção acumulada (%)	Absorção por etapa (%)
T0	0	1,1187	17,0	0,17	16,8	0,27	0,27	27,1	-	-	-
T1	15	1,0286	15,2	1,1	14,2	1,6	1,6	24,8	-	87,9	87,9
T2	30	1,0208	12,8	2,0	10,8	3,3	1,7	19,1	-	91,2	94,6
T3	45	1,0096	11,9	2,8	9,1	4,8	1,5	16,3	-	88,4	82,6
T4	60	1,0206	11,1	3,7	7,3	6,3	1,5	13,0	-	87,7	85,7
T5	75	1,0168	10,3	4,6	5,7	7,9	1,6	10,1	-	88,0	89,2
T6	90	1,0198	9,38	5,6	3,8	9,5	1,6	6,80	-	88,4	90,3
T7	105	1,0280	8,58	6,3	2,3	10,7	1,1	4,13	-	84,8	63,2
T8	120	1,0187	7,67	7,0	0,72	12,0	1,3	1,29	-	83,5	74,4
T9	135	1,0226	6,98	7,7	-	12,0	-	-	1,2	81,8	68,7
T10	150	1,0032	6,52	7,8	-	11,4	-	-	2,4	76,8	31,7
T11	165	1,0173	6,32	8,2	-	10,9	-	-	3,4	72,4	28,5
T12	180	1,0143	6,04	8,4	-	10,5	-	-	4,2	68,3	23,3

Tabela 9 - Resultados da titulação e absorção de CO₂. Vazão 7,1 L.min⁻¹

Amostra	Tempo de absorção (min)	Média massa titulada (g)	Média Volume HCl 1ª titulação (mL)	Média Volume HCl 2ª titulação (mL)	Diferença das médias 1ª e 2ª titulação	Moles de Na ₂ CO ₃ acumulada	Moles Na ₂ CO ₃ por etapa	Moles de NaOH	Moles de NaHCO ₃ acumulada	Absorção acumulada (%)	Absorção por etapa (%)
T0	0	1,0132	14,7	0,17	14,6	0,30	0,30	25,9	-	-	-
T1	30	1,0163	13,6	1,5	12,2	2,3	2,3	21,6	-	89,1	89,1
T2	60	1,0057	12,1	2,6	9,5	4,4	2,1	17,0	-	86,2	83,3
T3	90	1,0087	10,8	3,8	7,0	6,5	2,1	12,6	-	84,6	81,3
T4	120	1,0008	9,3	5,0	4,3	8,7	2,2	7,85	-	84,8	85,5
T5	150	1,0124	8,2	6,2	2,0	10,7	2,0	3,65	-	83,3	77,6
T6	165	1,0201	7,6	6,8	0,82	11,7	1,0	1,46	-	82,9	78,3
T7	180	1,0139	7,1	7,2	-	12,3	-	-	0,23	81,3	63,9
T8	195	1,0139	6,8	7,5	-	11,8	-	-	1,1	77,8	35,2
T9	210	1,0205	6,6	7,7	-	11,4	-	-	1,9	74,4	31,4
T10	225	1,0214	6,3	8,0	-	10,9	-	-	2,9	71,9	36,7
T11	240	1,0122	6,1	8,1	-	10,6	-	-	3,5	69,1	26,3

A FIGURA 32 mostra o procedimento para análise das amostras. Foram aliqüotadas massas de aproximadamente 1 g de amostra para bécheres (50 mL) e avolumado com 20 mL de água destilada para cobrir a junção do eletrodo.



Figura 32 - Titulador
Fonte: Foto tirada pelo autor.



Figura 33 - Recobrimento da junção do eletrodo combinado de vidro
Fonte: Foto tirada pelo autor.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O processo de absorção de CO_2 para produção de solução alcalina de carbonato/bicarbonato apresenta-se como uma alternativa ao tratamento de CO_2 oriundo não só de biodigestores mas também de outras fontes poluidoras.

A concentração final de carbonato e bicarbonato nos 3 ensaios mostram que a produção de bicarbonato é difícil com este tipo de reator. O número de moles de Na_2CO_3 foi de 12,1 (vazão de 3,3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), 10,6 (vazão de 5,0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) e 10,5 (vazão de 7,1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$). O número de moles de NaHCO_3 foi de 1,0 (vazão de 3,3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), 3,5 (vazão de 5,0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) e 4,21 (vazão de 7,1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$). Não foi possível produzir uma solução de 50% das espécies acima citadas. A diminuição drástica da absorção de CO_2 quando terminou a neutralização da soda, inviabilizou a continuação do processo.

Os ensaios apresentaram produção de bicarbonato diferente em termos de proporção. Para a vazão de 3,3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ houve menor produção de bicarbonato (solução final com 7,6% de bicarbonato), para a vazão de 5,0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ foi produzida uma quantidade intermediária quando comparado aos outros dois ensaios (solução final com 25% de bicarbonato) e o último ensaio, com vazão de 7,1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentou a maior produção de bicarbonato em solução (solução final com 29 % de bicarbonato). As curvas de titulação das amostras que representam a solução final estão no APÊNDICE 2.

O pH das soluções foi acompanhado utilizando-se medidor de pH (Metrohm 827 pH lab.). Para concentrações elevadas de NaOH não faz sentido medir o pH devido ao erro alcalino ser muito grande. Ao acabar a soda, o pH da solução será dada pela solução tampão $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. As frações das espécies estarão relacionadas diretamente ao valor do pH.

O pH final da solução, nos três ensaios, deve estar de acordo com a previsão das frações molares das espécies carbonato e bicarbonato presentes no meio. Vê-se que, de fato está. Para o primeiro ensaio (vazão de 3,3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) a fração molar de carbonato foi 0,92 (92% de CO_3^{2-}), o pH medido foi 12,5. Para o segundo ensaio, a fração molar de carbonato foi 0,75, o pH medido foi 11,8. Para o terceiro ensaio, a fração molar de carbonato foi 0,71, o pH medido foi 11,7. Como observado na FIGURA 34, o gráfico de especiação do carbonato indica que o pH medido está em acordo com o modelo.

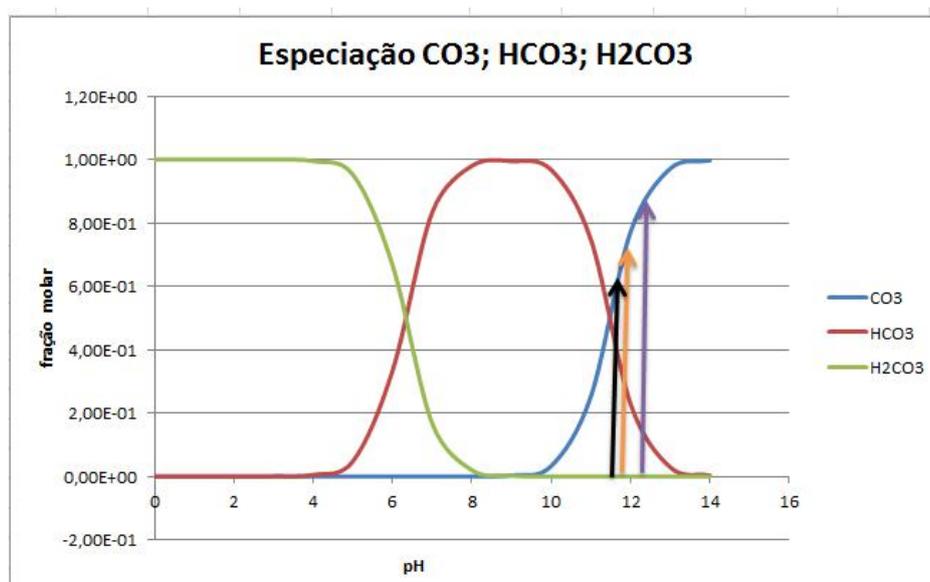


Figura 34 – Gráfico de especificação do H₂CO₃ com indicações dos pH encontrados nas medidas das amostras finais.

Os índices (1), (2) e (3) referem-se aos 3 ensaios realizados, 3,3 L.min⁻¹, 5,0 L.min⁻¹ e 7,1 L.min⁻¹, respectivamente. Esses são os valores de pH das amostras finais, ou seja, as que refletem os teores totais produzidos de carbonato e bicarbonato ao fim do ensaio.

Vê-se a tendência de diminuição da absorção quando é findada a presença de NaOH. Embora os valores obtidos pela turbidimetria apresentem um elevado desvio padrão, este se dá pelas diversas operações de amostragem (1 mL) e formação de precipitado quando em contato com a solução saturada de Ba(OH)₂.

Para as análises turbidimétricas realizadas em amostras retiradas no topo da coluna, ou seja, após a passagem pela solução absorvedora, não foi possível realizar cálculos estatísticos de desvio uma vez que o regime transiente dificulta tal expectativa. Os valores encontrados são pontuais, isso significa que mesmo em um intervalo de tempo pequeno, a absorção já apresentará valor diferente. Essa característica forneceria erros elevados uma vez que não haveria reprodutibilidade das replicatas.

Já para titulação, a retirada de amostras de volume suficiente para mais de uma análise (10 mL) permitiram realização de duplicatas, podendo obter-se um valor de desvio em relação à média. Observa-se que não se trata de desvio padrão, mas sim de

um valor em porcentagem que exprime a variação do resultado para um número de replicatas pequeno. Os valores encontram-se nas TABELAS 10, 11 e 12.

A expressão para cálculo do desvio médio é:

$$\text{DESVIO MÉDIO} = |(MÉDIA) - (VALOR EXPERIMENTAL)|$$

Tabela 10 - Resultados de desvio médio para experimento com vazão 3,3 L.min⁻¹

Amostra	Concentração acumulada de Na₂CO₃ (mol)	Média (mol)	Desvio absoluto
T0(1)	0,25	0,24	8,5*10⁻³
T0(2)	0,23		
T1(1)	2,7	2,64	0,06
T1(2)	2,6		
T2(1)	5,1	5,21	0,11
T2(2)	5,3		
T3(1)	7,8	7,81	0,04
T3(2)	7,8		
T4(1)	8,9	9,09	0,18
T4(2)	9,3		
T5(1)	10,1	9,98	0,09
T5(2)	9,9		
T6(1)	11,2	11,16	0,02
T6(2)	11,1		
T7(1)	11,9	11,94	2,0*10⁻³
T7(2)	11,9		
T8(1)	12,8	12,70	0,05
T8(2)	12,6		
T9(1)	12,3	12,30	0,05
T9(2)	12,2		
T10(1)	11,9	12,01	0,15
T10(2)	12,2		

Tabela 11 - Resultados de desvio médio para experimento com vazão 5,0 L.min⁻¹

Amostra	Concentração acumulada de Na ₂ CO ₃ (mol)	Média (mol)	Desvio absoluto
T0(1)	0,32	0,302	0,02
T0(2)	0,29		
T1(1)	2,3	2,29	0,04
T1(2)	2,3		
T2(1)	4,4	4,43	0,07
T2(2)	4,5		
T3(1)	6,5	6,52	0,03
T3(2)	6,5		
T4(1)	8,5	8,7	0,2
T4(2)	8,9		
T5(1)	10,5	10,7	0,2
T5(2)	10,9		
T6(1)	11,7	11,7	1,5*10 ⁻³
T6(2)	11,7		
T7(1)	12,2	12,3	0,1
T7(2)	12,4		
T8(1)	11,8	11,82	0,07
T8(2)	11,9		
T9(1)	11,4	11,38	6,0*10 ⁻⁴
T9(2)	11,4		
T10(1)	10,95	10,92	0,03
T10(2)	10,89		
T11(1)	10,60	10,56	0,04
T11(2)	10,51		

Tabela 12 - Resultados de desvio médio para experimento com vazão 7,1 L.min⁻¹

Amostra	Concentração acumulada de Na ₂ CO ₃ (mol)	Média (mol)	Desvio absoluto
T0(1)	0,24	0,27	0,03
T0(2)	0,31		
T1(1)	1,5	1,58	0,04
T1(2)	1,6		
T2(1)	3,3	3,28	0,01
T2(2)	3,3		
T3(1)	4,6	4,76	0,14
T3(2)	4,9		
T4(1)	6,4	6,3	0,1
T4(2)	6,2		
T5(1)	7,9	7,90	1,2*10 ⁻³
T5(2)	7,9		
T6(1)	9,4	9,5	0,1
T6(2)	9,6		
T7(1)	10,6	10,65	0,07
T7(2)	10,7		
T8(1)	11,9	11,99	0,08
T8(2)	12,1		
T9(1)	12,0	12,01	0,01
T9(2)	12,0		
T10(1)	11,5	11,4	0,08
T10(2)	11,3		
T11(1)	10,87	10,91	0,04
T11(2)	10,95		
T12(1)	10,44	10,46	0,02
T12(2)	10,49		

Tendo em vista a montagem do reator, vale ressaltar ainda que há melhorias a fazer como preenchimento da coluna com anéis de Rasching, com o intuito de aumentar o percurso do gás, criando mais obstáculos e, conseqüentemente, aumentando o tempo de residência do CO₂ no reator. Estudos de melhoramento são necessários tendo em vista a queda da absorção do gás e baixa produção de bicarbonato. O interesse maior é o preparo de uma solução contendo 50% de cada uma das espécies (carbonato e bicarbonato) para que tampona o meio em pH aproximadamente 10,4 e haja uma fonte de carbono suficiente para as microalgas.

Há ainda a possibilidade do estudo futuro do uso de reator utilizando um sistema de chuveiro, promovendo o contato da solução absorvedora (NaOH) com a corrente gasosa no regime de contra fluxo. Este sistema pode passar também por anéis de Rasching, aumentando a área de contato entre os reagentes e o tempo de residência. Pode-se ainda utilizar o sistema contínuo de produção do sal com um tubo de Venturi, ou em batelada, com reatores próprios.

3.1 ABSORÇÃO DE CO₂

Tendo, portanto, os dados, é possível observar que a absorção do CO₂ é dependente da vazão. Percebe-se ainda que conforme a presença da soda acaba a absorção também diminui, ao ponto em que, ao terminar a neutralização do hidróxido de sódio, há um declínio abrupto da absorção.

É possível modelar o comportamento da absorção do CO₂ tendo em vista alguns parâmetros físico-químicos como a concentração do NaOH, mobilidade dos íons, temperatura, etc.

Inicialmente, há formação do carbonato através da reação de uma molécula de CO₂ e 2 moléculas de NaOH. Todavia, há primeiramente a formação do bicarbonato que é rapidamente neutralizado pelo hidróxido em excesso.

Essa reação é rápida tendo em vista o íon OH⁻, que possui mobilidade iônica de aproximadamente 205 ohm⁻¹.cm² (LURIE, 1975). Essa alta mobilidade permite ao íon reagir rapidamente através de uma reação de transferência de prótons com o bicarbonato formado para produção do carbonato.

Como essa reação é rápida, devido à natureza do experimento ser contínua com o tempo, a absorção será elevada enquanto houver NaOH.

Durante a reação, a temperatura se eleva, devido à formação do carbonato que possui caráter exotérmico. A elevação da temperatura favorece a reação, embora diminua a solubilidade do gás. O balanço, entretanto, tende a ser desfavorável ao fenômeno da absorção, uma vez que há cada vez menos soda. A absorção então cai, como se observa em todos os casos, mas mantém-se num patamar enquanto há uma quantidade razoável de hidróxido de sódio.

Por fim, ao esgotar o NaOH, outra reação deve se processar para formação do bicarbonato. Essa reação ocorre entre o íon carbonato, o CO_2 e a água. Porém, o carbonato possui uma mobilidade iônica aproximadamente 3 vezes menor que a da hidróxido ($70 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) (LURIE, 1975). Com uma cinética muito mais lenta, a absorção deverá apresentar uma queda brusca. Como o tempo de residência é limitado pelo tamanho da coluna, a utilização de anéis de Rasching aumentaria a absorção de CO_2 nesta etapa.

Como se vê na FIGURA 35 o comportamento das 3 curvas referentes à absorção acumulada de CO_2 refletem a queda de absorção ao acabar o NaOH.

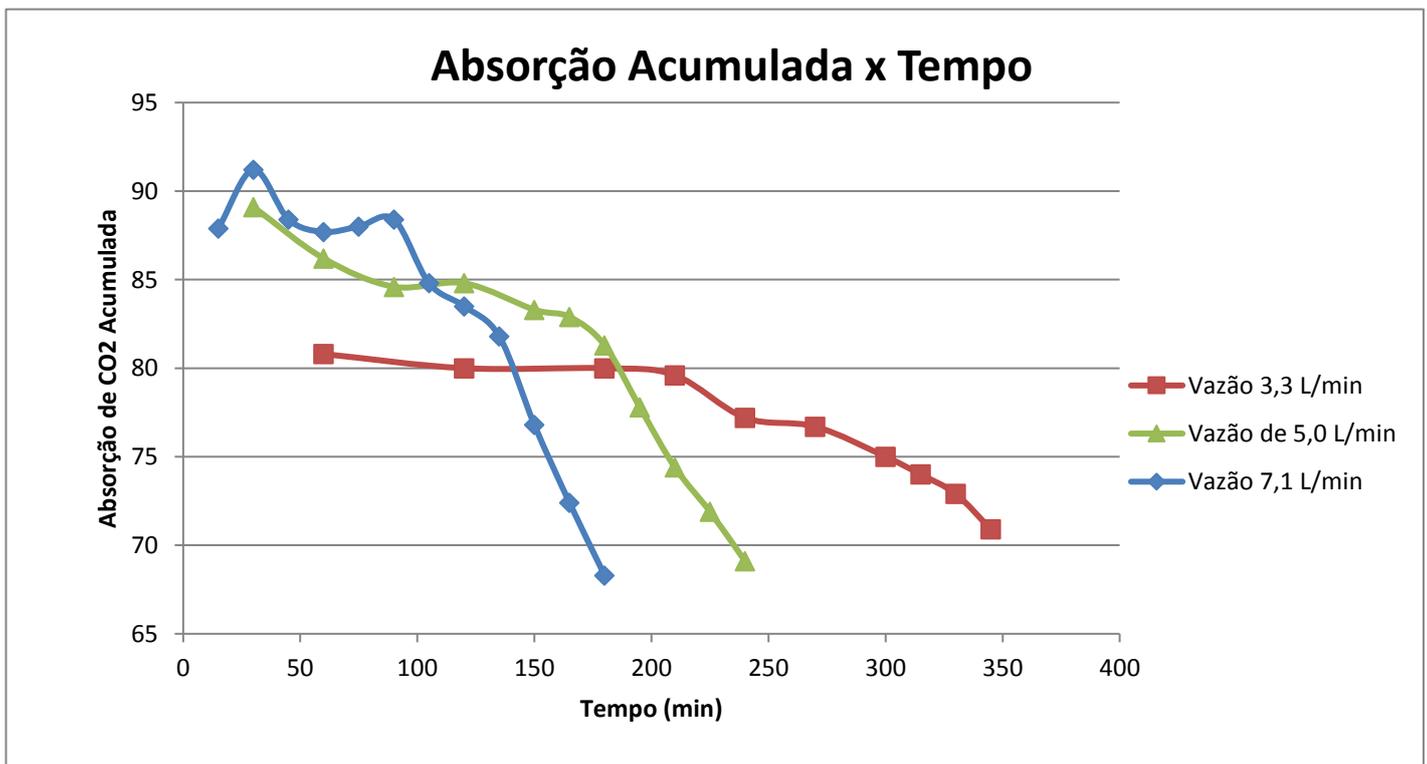


Figura 35 - Absorção Acumulada de CO_2 das 3 vazões versus o tempo

Como prevê o modelo, a absorção de CO₂ cai bruscamente devido à reação de formação de bicarbonato ser mais lenta devido à mobilidade iônica do íon carbonato.

Há ainda a possibilidade de verificação da absorção de CO₂ em cada etapa, ou seja, durante os intervalos de tempo de 15 minutos, 30 minutos ou 60 minutos, observando o comportamento do sistema de maneira mais completa. A FIGURA 36 mostra como se comportou o sistema.

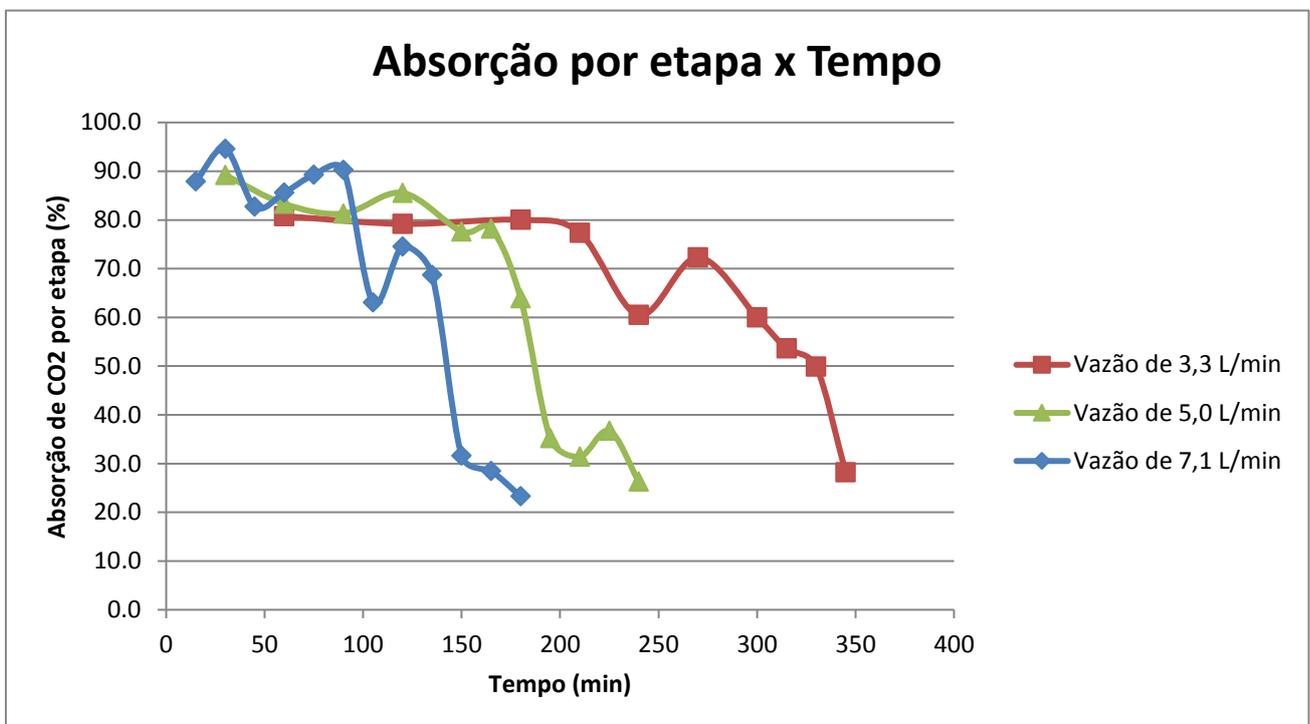


Figura 36 - Absorção de CO₂ por etapa das 3 vazões versus o tempo

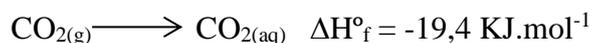
É possível perceber que o comportamento é semelhante nas três vazões aplicadas. Entretanto, era de se esperar que uma menor vazão apresentaria uma absorção maior, porém o contrário foi observado. A maior vazão (7,1 L.min⁻¹) apresentou maior eficiência de absorção, sendo mais adequado ao processo industrial, uma vez que se requer tratar a maior quantidade de gás num menor intervalo de tempo. Uma possível explicação para este resultado seria a maior introdução de CO₂ por unidade de tempo na

coluna, forçando o equilíbrio para formação do bicarbonato e ainda a taxa de agitação, mais vigorosa devido a maior vazão aplicada.

3.2 ABSORÇÃO E A TEMPERATURA

Outro fator importante a considerar é a relação da absorção com a temperatura. No início da reação, enquanto havia NaOH, a reação se processo de tal forma que a variação de entalpia global foi negativa. Essa conclusão foi verificada com a elevação da temperatura no decorrer das reações. O pico de temperatura foi atingido na última amostra que apresentava a presença da soda.

Há de se considerar ainda a passagem do CO₂ da fase gasosa para a fase aquosa. Esse processo libera energia e, conseqüentemente, aumenta a temperatura do sistema.



Essa reação, ao liberar calor, desfavorece o processo absorptivo, devido a diminuição da solubilidade do CO₂. Com isso, há uma tendência da absorção cair, fato que se verifica nos gráficos de absorção de CO₂ x Tempo.

Entretanto, há uma competição do favorecimento da reação devido a elevação da temperatura, deslocando o equilíbrio para formação do carbonato e a diminuição da solubilidade do CO₂, que contribui para a redução da absorção. Essa característica do sistema é visível nas curvas de Absorção por etapa x Tempo, em que há elevação e diminuição da absorção quando ainda há NaOH no meio. Embora haja uma tendência natural a queda da absorção devido ao consumo de NaOH, o aumento da temperatura favorece a reação de formação do carbonato.

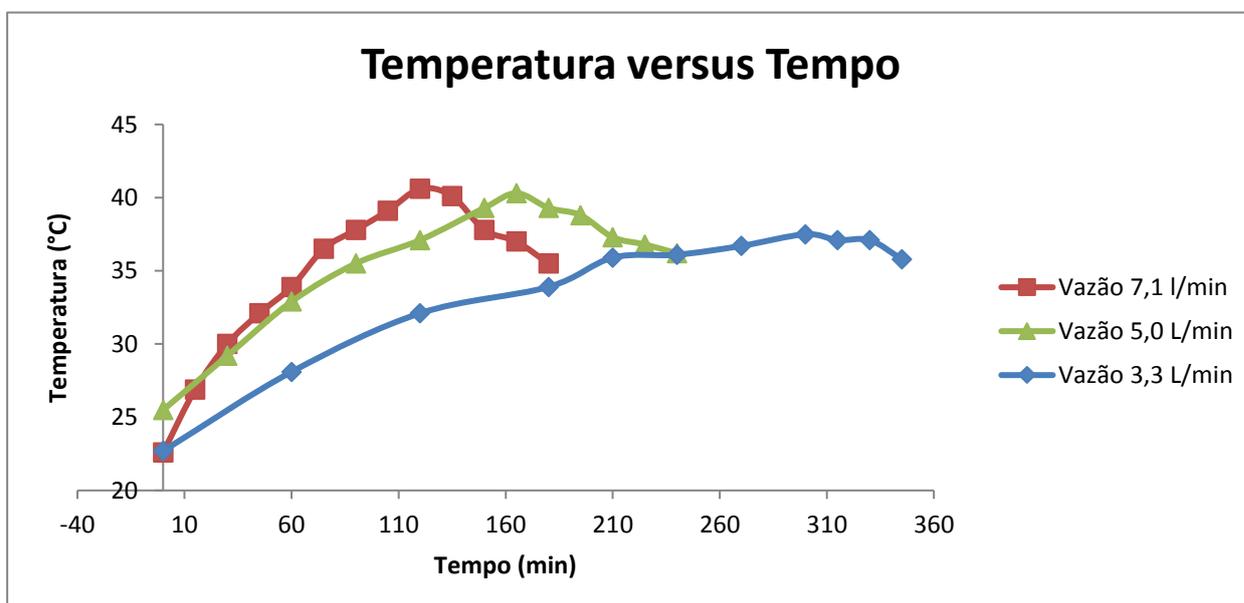


Figura 37 - Temperatura versus Tempo de reação

3.3 TITULAÇÃO DAS AMOSTRAS

A titulação foi realizada com HCl 0,2 M em titulador automatizado. As curvas de titulação obtidas foram plotadas automaticamente pelo equipamento, sendo possível a observação da curva de titulação convencional e a curva obtida pelo cálculo da primeira derivada dos pontos.

Segue abaixo alguns exemplos das curvas apresentadas, observando as resoluções obtidas para amostras com concentrações baixas, altas e médias de Na_2CO_3 para verificação do comportamento do equipamento frente à faixa de concentrações.

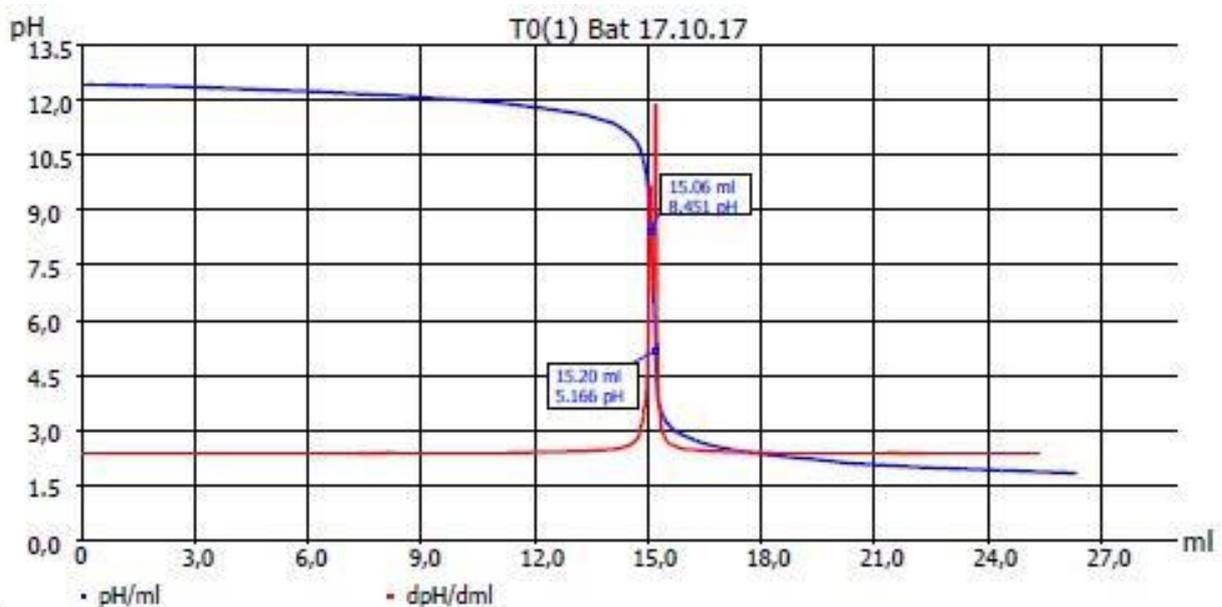


Figura 38 - Curva de Titulação da amostra T0 (1) do teste com vazão $7,1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

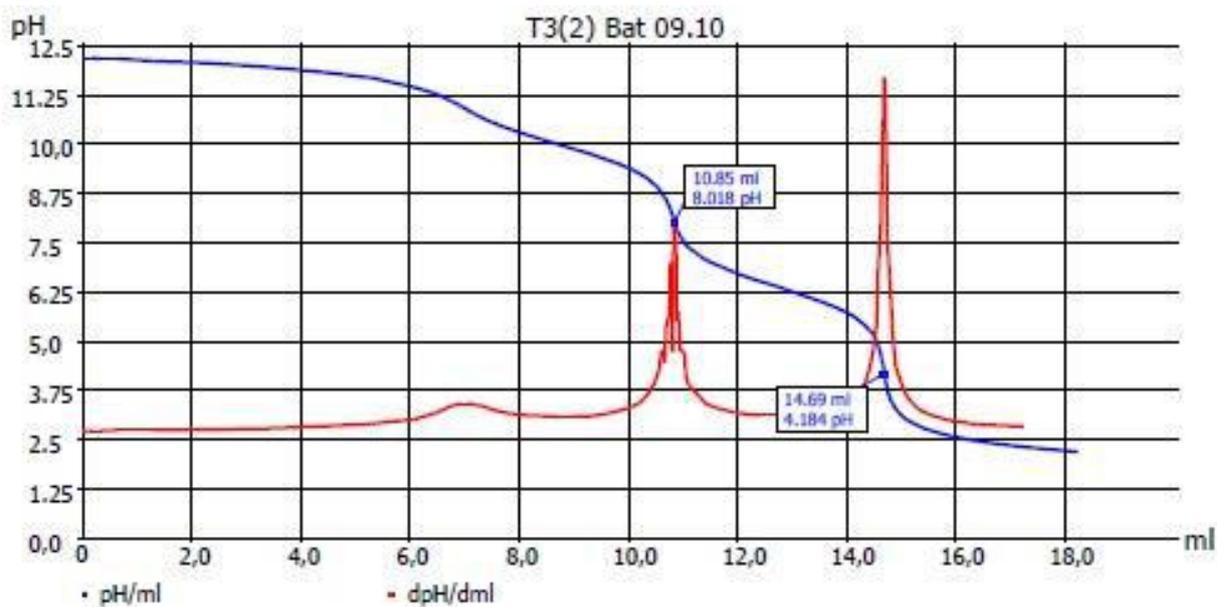


Figura 39 - Curva de titulação da amostra T3 (2) do teste com vazão de 5,0 L.min⁻¹

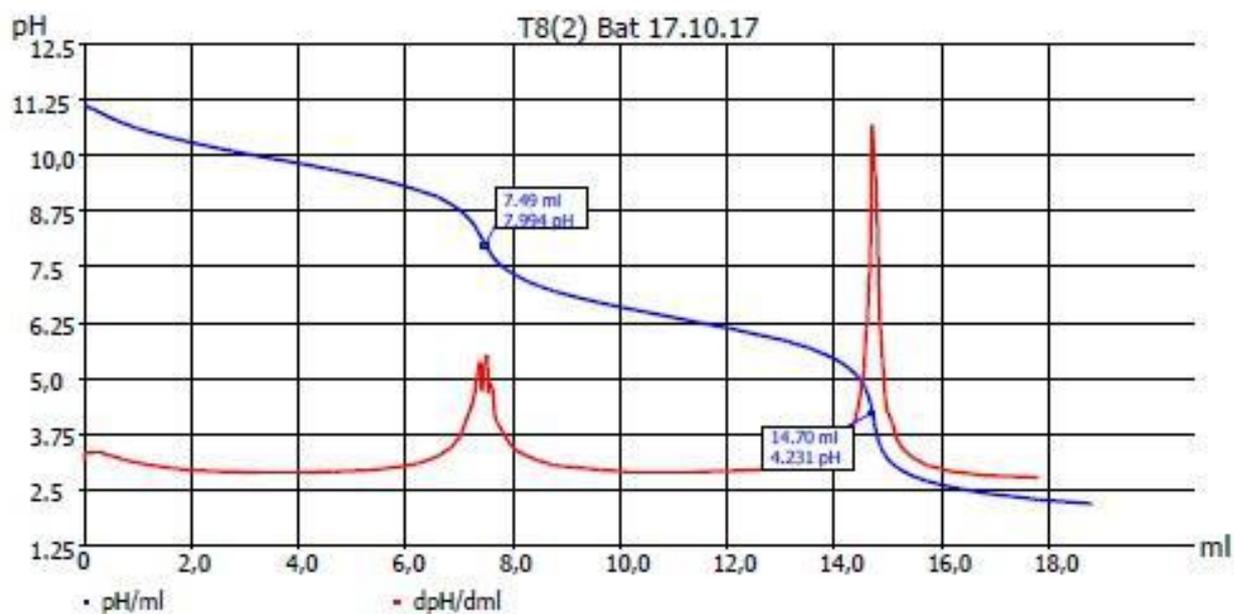


Figura 40 - Curva de titulação da amostra T3 (2) do teste com vazão de 7,1 L.min⁻¹

Vê-se que o equipamento apresentou respostas bem determinadas, de acordo com as curvas obtidas.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho de conclusão de curso teve como principal objetivo a reciclagem de CO₂ oriundo de biodigestão, oferecendo uma contribuição alternativa para a produção de solução alcalina de NaHCO₃ e Na₂CO₃ capaz de suprir diversas demandas da indústria.

Apesar da possibilidade de estudo mais aprofundado em relação à precipitação dos sais formados, purificação ou conversão total em bicarbonato, foi escolhido o processo que permitiu a manutenção de uma solução, capaz de ser utilizada em meio de cultura de microalgas, em especial a Spirulina, tendo em vista sua resistência a pH elevado.

O reator respondeu às necessidades, mantendo boa homogeneidade do tamanho de bolha, bem como a resistência às pressões submetidas de acordo com a variação das vazões. Entretanto, não foi possível a produção de uma solução com 50% das espécies pois os ensaios foram interrompidos ao notar-se que a absorção de CO₂ estava extremamente baixa. Estudos posteriores requerem maior atenção quanto ao tempo de residência.

Embora tenha ocorrido formação de espuma na superfície superior do reator, no início da reação, isto não afetou o desempenho do processo, uma vez que foi instalado um “quebrador de bolhas” que reduziu este efeito de espuma.

Foi observado que, em vazões diferentes o sistema se comporta de maneira semelhante, propiciando à maior vazão aplicada (7,1 L.min⁻¹) uma boa absorção, aproximadamente 83 % durante todo o processo. Enquanto as médias de absorção das vazões de 5 L.min⁻¹ e 3 L.min⁻¹ apresentaram 80 % e 77% respectivamente.

Quanto a desenvolvimentos futuros, pode-se utilizar os conhecimentos adquiridos neste trabalho, tendo em vista a cinética de reação de formação dos sais, para aplicação em escala piloto. Alternativas de reatores podem ser estudados como, por exemplo, reatores com chuveiros acoplados sob o regime de contra fluxo frente a passagem da corrente gasosa. Há ainda a possibilidade de estudo envolvendo a absorção de CO₂, tanto em regime de contra fluxo, quanto sob borbulhamento, mas com anéis de

Rasching para promover melhor absorção. Há ainda a possibilidade de estudo frente ao comportamento do sistema utilizando-se regime contínuo com reatores do tipo venturi.

As análises turbidimétricas apresentaram boa estimativa frente às absorções de CO₂ e ao acompanhamento da vazão e proporção de CO₂ antes da corrente gasosa passar pela coluna.

As análises titrimétricas também corresponderam bem, apresentando curvas com inflexões bem definidas, bem como primeira derivadas com picos bem definidos.

Conclui-se, portanto, que o processo de absorção de CO₂ corresponde a uma boa alternativa à captura do gás, que além de contribuir para redução da sua concentração em grandes centros urbanos, favorece a produção de microalgas que podem servir de alimentos aos seres humanos, bem como suplementos a animais, fomentando a produção de alimentos e suprimindo as demandas que surgirão no futuro.

Percebe-se que há ainda um largo campo de estudo que permite ter perspectivas positivas quanto à captura e reciclagem de CO₂ usando os conhecimentos que aqui foram gerados, podendo atender a demandas de produção de barrilha, sendo necessário um estudo de custo de produção dos diversos processos possíveis, bem como utilização das soluções sem o custo do processo obtenção do sal sólido.

Este trabalho contribui para a sociedade no que diz respeito ao contrato tratado pelo autor com as gerações que passaram, respeitando e aprendendo as técnicas e tradições, com as gerações atuais, buscando alternativas para o desenvolvimento econômico e sustentável do planeta e com as gerações que ainda virão, fornecendo a estas ferramentas para lidar com as nuances que a natureza apresenta.

REFERÊNCIAS

MARUYAMA, S. **Aquecimento Global?**, Tradução de Kentiro Suguio, 1ed. São Paulo: Oficina de Textos 2009.

GUSTAVO, L. G. M.; MAGALHÃES, P. S. , **Métodos de estimativa de geração de biogás em aterro sanitário**. *Revista de Ciências exatas*, São Paulo, v. 11, p. 71 – 76, 2005.

BABKO, A. K. and PILIPENKO, A. T. **Photometric Analysis: Methods of determining non-metals**. Moscow: Khimiya, 1974.

SANTOS, A., TANAKA, Y.; et. Al. **EFEITO ESTUFA**. Conceito de Energia: Física, Química e Biologia – Uma visão interdisciplinar. Departamento de física – UNESP . SP

KIHEL, J., T. and TRENBERTH, K., E. **Earth Annual Global Mean**. *American Meteorological Society*, Colorado, v. 78, p. 1 – 12, 1997.

CHRISTENSEN, E. F. e LASSEN, F. **Length of the Solar Cycle: An Indicator of Solar Activity Closely Associated with Climate**. *Science*. Danish Meteorological Insitute, Copenhagen, v. 254, p. 698 – 700, 1991.

MUTEIA, H.O. **O Crescimento Populacional e a questão Ambiental**. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). p. 16. 2014.

BARRERA, P., **Biodigestores - Energia, Fertilidade e Saneamento Para Zona Rural**. São Paulo – Ícone, 1993.

AL SEADI, T.; MØLLER, H. B. Separation of slurry: a potential option fo the animal production sector. In: European Biogas Workshop, 2003. Esbjerg. Proceedings. Esbjerg: University of Southern Denmark, 2003. p.32-43.

BGS, Equipamentos para Biogás. **Biodigestores ao redor do mundo**. Disponível em <<http://bgsequipamentos.com.br/blog/biodigestores-ao-redor-do-mundo/>>. Acessado em 25 de novembro de 2017.

11 – PEREIRA, G. **Viabilidade Econômica da Instalação de um Biodigestor em Propriedades Rurais**. UNIJUÍ, 2009.

13 - SCHOLZ, M., MELIN, T., WESSLING, M., 2013, “**Transforming biogas into biomethane using membrane technology**”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 17, pp. 199–212. ISSN: 13640321. doi: 10.1016/j.rser.2012.08. 009.

PETIT, J.R. , et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, v. **399**, p. **429 – 436**, **1999**.

Kern, D. M.; . **The Hidration of Carbon Dioxide**. *Journal of Chemical Education* 1960, v.37.HIKITA, S. H. and TAKATSUKA, T. **Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Sodium Hydroxide and Sodium Carbonate-Bicarbonate Solutions**. *The Chemical Engenieering Journal*, v.11, 1976.

MELLO, L.C., CASTRO, E.R., JERMOLUVICIUS, L.A. **Metodologia experimental para reações gás-líquido**. Química Nova, v. 39, No 5. 2016.

MAHAN, B.M. **Química: um curso universitário** Traduzido por Koiti Araki, Denise de Oliveira Silva, Flávio Massao Matsumoto.-- São Paulo: Bluckher,1995. Título original: University chemistry tradução 4ª ed. Americana.

ABASS, A.; OLAJIRE, A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - a review. Energy, 35, p.2610-2628, 2010.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M. Separação de CO₂ por meio de tecnologia PSA. Química Nova, 28, n4, p.622-628, 2005.

MARTUNUS, Z. et al. In situ carbon dioxide capture and fixation from a hot flue gas. Greenhouse Gas Control, 6, p.179-188, 2012.

MEISEN, A.; SHUAI, X. Research and development issues in CO₂ capture. Energy Convers. Mgmt, 38, p.S37-S42, 1997.

BENEMANN, J. R. **Open ponds and closed photobioreactors: Comparative economics**. 5th Annual World Congress on Industrial Biotechnology, Chicago, 2008.

GREENDEBERG, A. E.; CLESCERI, L.S.; EATON, A.D. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 18 ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington. 1992.

HARRIS, D. C. **Explorando a Química Analítica**. Tradução de Carlos Afonso...[et al.]. 4ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2011.

LEVINE, I. N. **Físico-química**. Vol 2. Tradução de Edilson C. Silva e Oswaldo E. Barcia. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

LURIE, J. **Handbook of Analytical Chemistry**. Tradução de Nicholas Bobrov. 1 ed. Moscow: Mir Publishers, 1975

RIZZO, A. C. **Captura e Conversão de CO₂ em bicarbonato de sódio: Um estudo físico-químico**. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Química. UFRJ, 2012.

APÊNDICE I

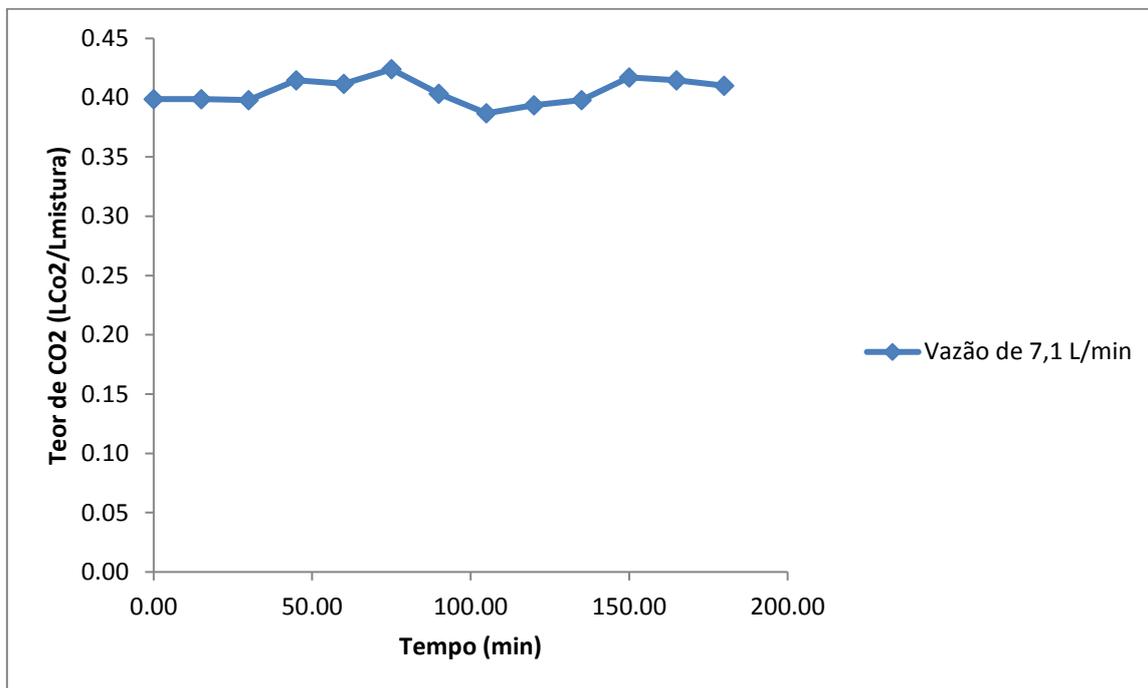


Figura 41 – Teor de CO₂ na corrente gasosa antes da passagem pela coluna.

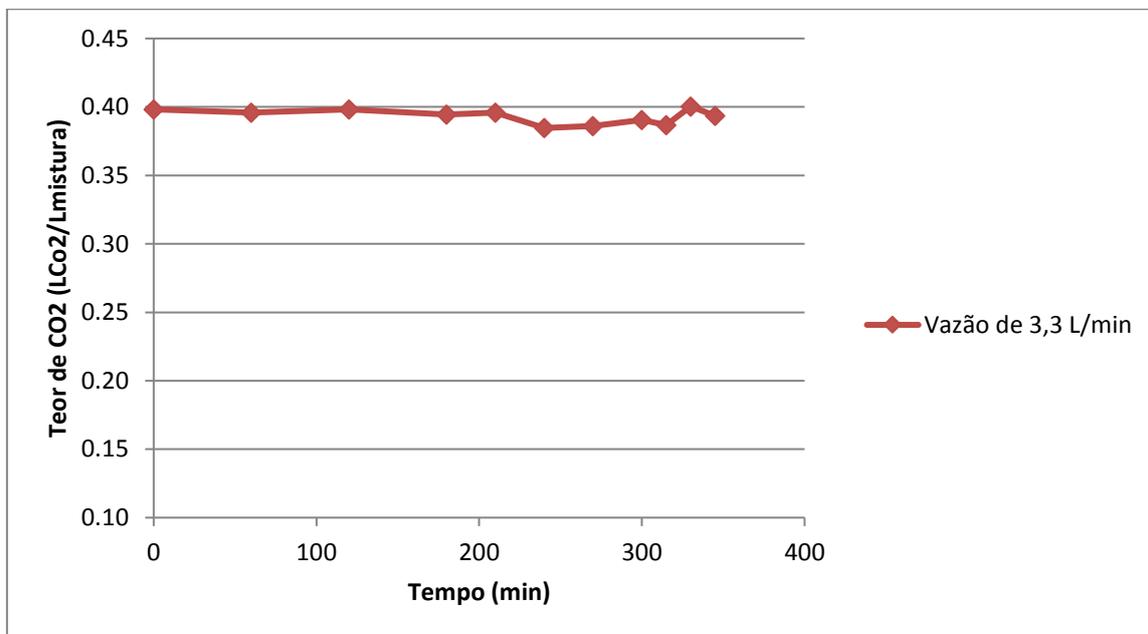


Figura 42 – Teor de CO₂ na corrente gasosa antes da passagem pela coluna.

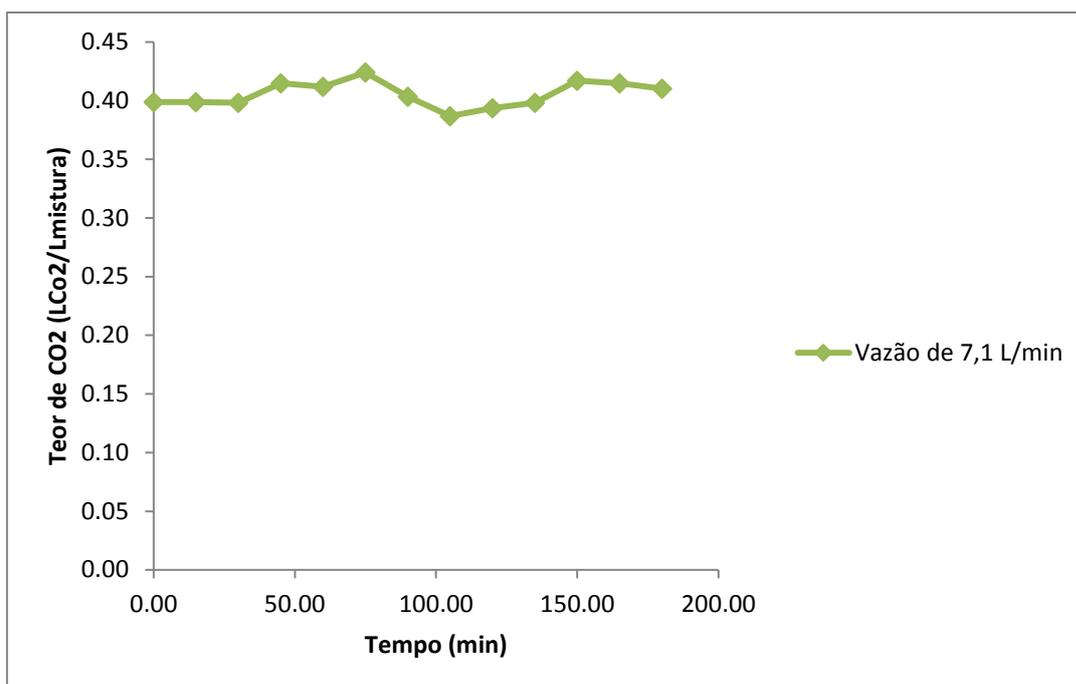


Figura 43 – Teor de CO₂ na corrente gasosa antes da passagem pela coluna.

APENDICE 2

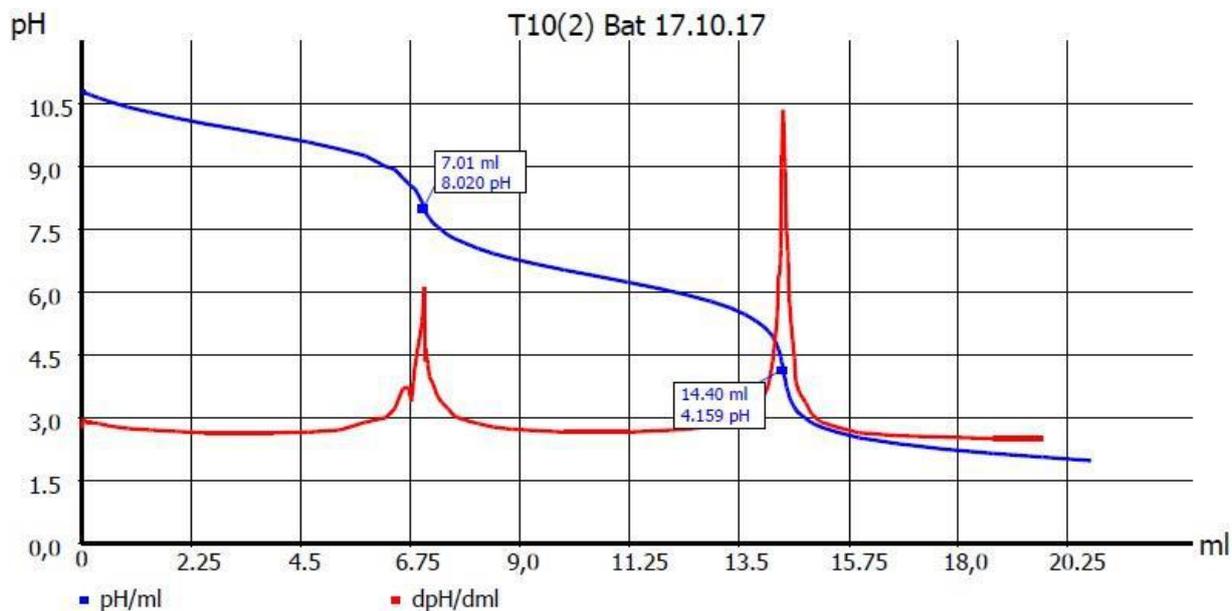


Figura 44 – Curva de titulação. Amostra final, ensaio com vazão de 3,3 L.min⁻¹

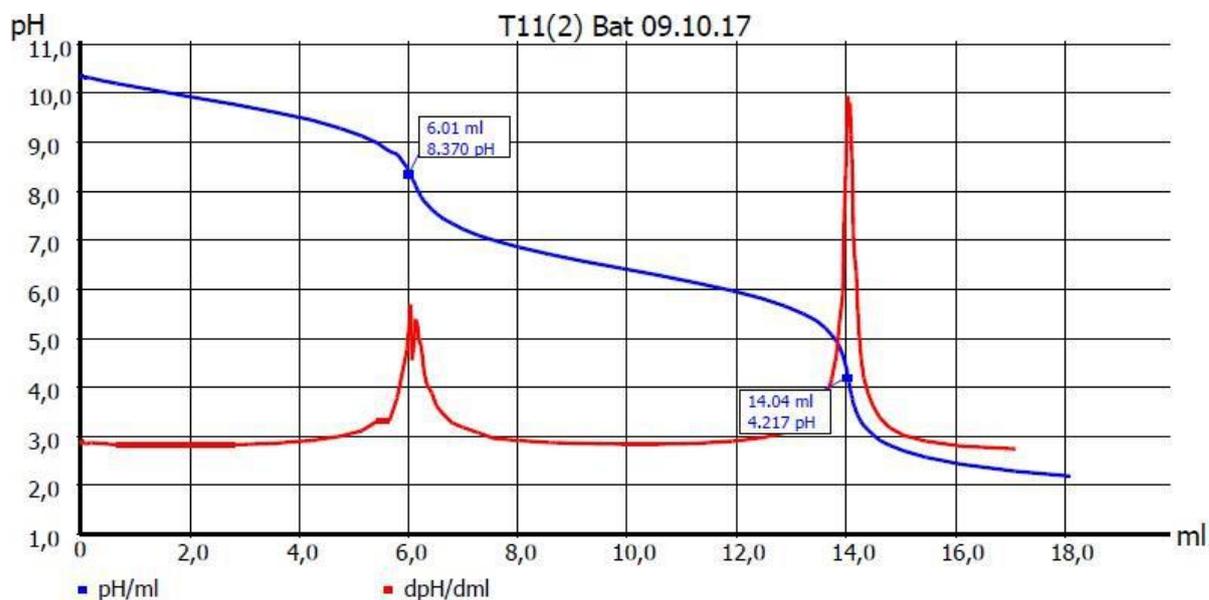


Figura 45 – Curva de titulação. Amostra final, ensaio com vazão de 5,0 l.min⁻¹

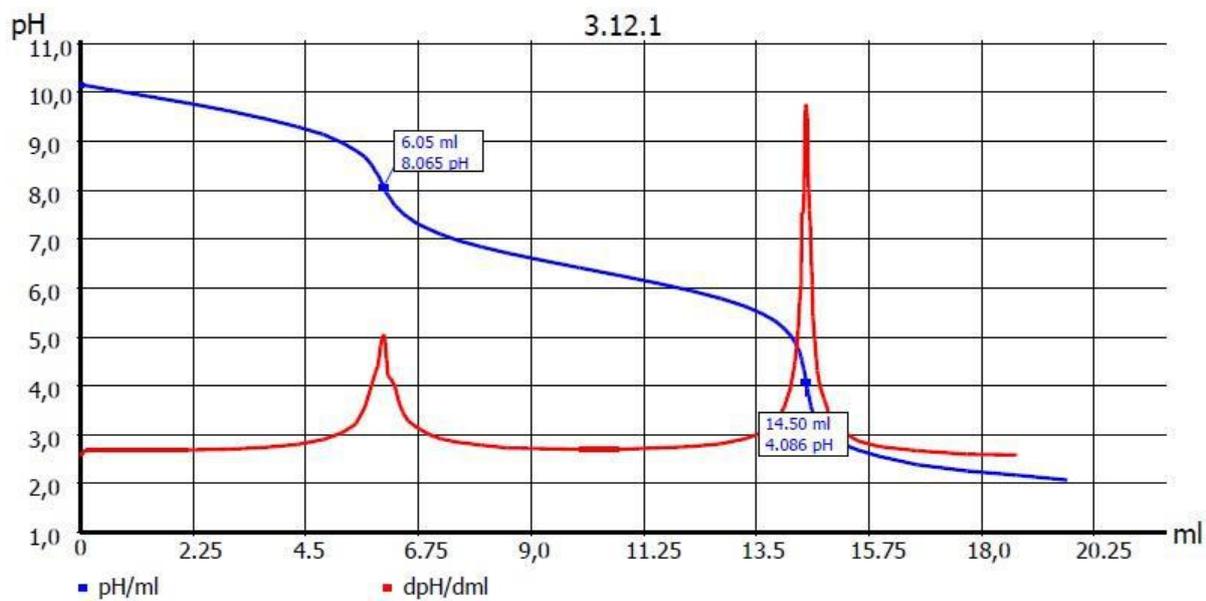


Figura 46 – Curva de titulação. Amostra final, ensaio com vazão de 7,1 L.min⁻¹