Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

ESTUDO DA ABSORÇÃO DE CO_2 DE GASES EXAUSTOS DE USINAS TERMELÉTRICAS EM REATOR CILÍNDRICO CONTENDO SOLUÇÃO DE NaOH

Pablo González Ámez

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Produção da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Orientador:

Rogério de Aragão Bastos do Valle.

João Alfredo Medeiros

Rio de Janeiro

Novembro de 2013

ESTUDO DA ABSORÇÃO DE CO_2 DE GASES EXAUSTOS DE USINAS TERMELÉTRICAS EM REATOR CILÍNDRICO CONTENDO SOLUÇÃO DE NaOH

Pablo González Ámez

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE PRODUÇÃO

Examinada por:

_____

Rogério de Aragão Bastos do Valle,

_____

João Alfredo Medeiros,

_____

Virgílio J.M. Ferreira Filho,

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

Novembro de 2013

Ámez, Pablo González

Estudo da absorção de CO_2 de gases exaustos de usinas termelétricas em reator cilíndrico contendo solução de NaOH/ Pablo González Ámez. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2010.

X, 67 p.: il.; 29,7 cm

Orientadora: Rogério de Aragão Bastos do Valle

Projeto Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Produção, 2010.

Referencias Bibliográficas: p 57-58.

1. Absorção CO_2 em solução NaOH 2..

I. Rogério de Aragão Bastos do Valle *et al,* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Produção. II. Estudo da absorção de CO_2 de gases exaustos de usinas termelétricas em reator cilíndrico contendo solução de NaOH

GONZÁLEZ ÁMEZ, PABLO

ESTUDO DA ABSORÇÃO DE CO_2 DE GASES EXAUSTOS DE USINAS TERMELÉTRICAS EM REATOR CILÍNDRICO CONTENDO SOLUÇÃO DE NaOH

Rio de Janeiro, 2013

(DEI-POLI/UFRJ, Engenharia de Produção, 2013)

p67, 29,7 cm

Projeto de Graduação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Industrial, Curso de Engenharia de Produção

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Produção.

ESTUDO DA ABSORÇÃO DE CO_2 DE GASES EXAUSTOS DE USINAS TERMELÉTRICAS EM REATOR CILÍNDRICO CONTENDO SOLUÇÃO DE NaOH

Pablo González Ámez

Novembro/2013

Orientador: Rogério de Aragão Bastos do Valle

Curso: Engenharia de Produção

Esse trabalho descreve uma possível solução aos problemas meio ambientais do CO_2 nas usinas termelétricas e águas produzidas. Pretende-se a reciclagem de CO_2 de uma usina termelétrica, para a produção de bicarbonato de sódio utilizando águas produzidas (águas salinas), em três etapas: 1) Eletrólise de águas produzidas formando NaOH(aq); 2) Carbonatação formando Na_2CO_3(aq); 3) Precipitação de $NaHCO_3$(s).

Concretamente, neste trabalho vai ser realizado, em reator de laboratório, a absorção de CO_2 de fluxo de ar contendo baixos teores de CO_2 em solução de NaOH, que corresponde à segunda etapa do processo de reciclagem dos gases de exaustão, para produzir solução de Na_2CO_3.

Palavras-chave: Absorção CO_2, NaOH, Águas produzidas, Usina termelétrica.

Abstract of the Graduation Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Industrial Engineer.

STUDY OF THE CO_2 ABSORPTION OF EXHAUST GASES FROM A THERMAL POWER STATION IN A CYLINDRICAL REACTOR WHICH CONTAINS A NaOH SOLUTION.

Pablo González Ámez

Novembro/2013

Advisor: Rogério de Aragão Bastos do Valle

Course: Industrial Engineering

This project describes a possible solution to emitted CO_2 gas from thermal power plants and saline waters. The aim is the recycling of CO_2 in order to produce sodium bicarbonate using saline water in three stages: 1) Electrolysis of saline water producing NaOH(aq); 2) Carbonatation producing Na_2CO_3(aq); 3) Precipitation of $NaHCO_3$(s).

In this project will be studied in a laboratory reactor, the absorption of CO_2 of a gas flow, which contains a low concentration of CO_2, in a solution of NaOH, corresponding to the second stage of the recycling exhausted gas project , to produce a Na_2CO_3 solution.

Keywords: Absorption of CO_2, NaOH, Saline water, Thermal power station.

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. ÁGUAS PRODUZIDAS 1
1.1.1. PRODUÇÃO DO PETRÓLEO 1
1.1.2. COMO E ONDE SE PRODUZEM AS ÁGUAS PRODUZIDAS 2
1.1.3. PROBLEMAS AMBIENTÁIS DAS ÁGUAS PRODUZIDAS 2
1.1.4. MINIMIZAÇÃO DOS FLUXOS DAS ÁGUAS PRODUZIDAS. 4
1.1.5. TRATAMENTOS REQUERIDOS ANTES DA DISPOSIÇÃO 4
1.1.6. MÉTODOS DE DISPOSIÇÃO 5
1.2. USINAS TERMELÉTRICAS 6
1.2.1. FUNCIONAMENTO USINA TERMELÉTRICA TRADICIONAL. 6
1.2.2. FUNCIONAMENTO USINA TERMELÉTRICA DE CICLO COMBINADO. 7
1.2.3. SITUAÇÃO ATUAL DO BRASIL. 8
1.2.4. CONTAMINANTES E EMISSÕES 9
2. OBJETIVO 12
2.1. OBJETIVO GERAL 12
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO 13
3. BASE TEÓRICA 14
3.1. ABSORÇÃO 14
3.1.1. CONSIDERAÇÕES DE DESENHO 14
3.1.2. COLUNAS, CONTATO ENTRE FASES E ENCHIMENTO 15
3.1.3. ENCHIMENTO DA COLUNA 15
3.1.4. APLICAÇÕES 17
3.1.5. ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUIMICA 17
3.2. ABSORÇÃO QUÍMICA: ABSORÇÃO DE CO_2 EM UMA SOLUÇÃO DE NaOH 18
3.2.1. REAÇÕES ENVOLVIDAS 18
3.2.2. EVOLUÇÃO DO VALOR DE pH DURANTE A ABSORÇÃO 19
3.3. TERMOQUÍMICA E CINÉTICA 24
3.4. CONSIDERAÇÕES DE SOLUBILIDADE 25
4. PROCEDIMENTO EXPERIMETAL 27
4.1. DESCRIÇÃO DO REATOR 27
4.2. DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO 27
4.3. DESCRIÇÃO D FLUXO DE GÁS, MISTURA DE AR COM DIÓXIDO DE CARBONO 30
4.4. DESCRIÇÃO SOLUÇÃO DE NaOH 31
4.5. COLTETA DAS AMOSTRAS 31
4.6. MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE CO_2 DAS AMOSTRAS 31
4.7. BALANÇO DE CO_2 NA COLUNA 32
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES 35
5.1. AMOSTRAS DE GÁS NA ENTRADA DA COLUNA 35
5.2. AMOSTRAS DE GÁS NA SAÍDA DA COLUNA 36
6. CALCULOS 38
6.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CO_2, NA ENTRADA DA COLUNA: 38
6.2. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CO_2 NA SAÍDA DA COLUNA 39
6.3. BALANÇO DE CO_2 NA COLUNA, DETERMINAÇÃO DAS MOLES DE CO_2 ABSORVIDOS. 41
6.4. CALCULO CÁLCULO DA PORCENTAGEM DO CO_2 A DA COLUNA 43
6.5. CO_2 ACUMULADO ABSORVIDO Y ACUMULADO INTRODUZIDO 44
6.6. RELAÇÃO DE MOLES DE CO_2 ABSORVIDOS POR MOL NAOH: 45
7. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS E DISCUSSÃO 48

7.1. pH e % CO_2 NO FLUXO DE GÁS NA SAÍDA 48
7.2. CO_2 INTRODUZIDO Y ABSORVIDO 51
7.3. A PORCENTAGEM DE CO_2 QUE ESTÁ SENDO ABSORVDO E RENDIMENTO DE ABSORÇÃO DA COLUNA. RELAÇÃO ENTRE CO_2 ABSORVIDO E MOLES DE NaOH 52
7.4. DETERMINAÇÃO FRAÇÕES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CO_3^{-2} e HCO_3^-. PRODUÇÃO DE Na_2CO_3. 55
8. CONCLUSÃO 57
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 57
ANEXO A: CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO 59
ANEXO B – COLETA DAS AMOSTRAS 62
ANEXO C - CÁLCULOS PREVIOS Á ABSORÇÃO REATIVOS 65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de geração de eletricidade em uma usina termelétrica convencional. 7
Figura 2: Esquema de geração de eletricidade em uma usina termelétrica de ciclo combinado. 8
Figura 3: Geração de eletricidade do Brasil. 9
Figura 4: Esquema processo de reciclagem de CO_2 para a produção de bicarbonato de sódio utilizando águas salinas. 13
Figura 5: Gradientes de concentração perto da interfase liquido-gás: Absorção de um gás muito solúvel. (McCABE, W. L., 1998). 14
Figura 6: Enchimento típicos: (a) Berl; (b) Intalox; (c) anel Raschig; (d) anel Pall. (McCABE, W. L., 1998) 16
Figura 7: Diagrama de Especiação para o Sistema $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^=$ em Água Pura. (RIZZO, A. 2012) 21
Figura 8: Frações de diferentes espécies de carbonato no equilíbrio químico. (FLEISCHER, C. et al., 1996) 22
Figura 9: Exemplo de progresso da reação de absorção química de CO_2 em uma solução de NaOH. (FLEISCHER, C. et al., 1996). 23
Figura 10: Curva de solubilidade do $NaHCO_3$ em função da concentração de NaCl a 25ºC. 26
Figura 11: Esquema da instalação 29
Figura 12: Esquema do balanço de CO_2 na coluna. 33
Figura 13: pH e porcentagem CO_2 no fluxo na saída. 49
Figura 14: Resultados experimentáis (MIRAN YOO) 50
Figura 15: CO_2 absorvido acumulado e CO_2 introduzido acumulado no tempo. 52
Figura 16: Porcentagem de CO_2 que está sendo absorvido e Rendimento de absorção na coluna. Relação entre CO_2 absorvido e moles de NaOH. 54
Figura 17: Concentração das espécies respeito o tempo. 55
Figura 18: Fração das espécies de carbonato vs pH. 56
Figura 19: Curva de calibração, concentração $CaCO_3$ - Transmitancia. 61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Fatores IPCC de Emissão de dióxido de carbono..... 10
Tabela 2: Solubilidade e Peso molecular Na_2CO_3 e $NaHCO_3$. 25
Tabela 3: Descrição materiais da instalação..... 29
Tabela 4: Resultados experimentais de gás na entrada da coluna. 36
Tabela 5: Resultados experimentais de gás na saída da coluna. 36
Tabela 6: Calculo concentração de CO_2 na entrada da coluna..... 38
Tabela 7: Cálculo concentração de CO_2 na saída da coluna. 39
Tabela 8: Balaço de moles CO_2. Moles de CO_2 absorvido..... 41
Tabela 9: Cálculo da porcentagem de CO_2 absorvido no tempo. 43
Tabela 10: Moles de CO_2 absorvidos e introduzidos acumulados. Porcentagem de CO_2 absorvido ao longo to tempo. 44
Tabela 11: Moles de CO2 absorvidos e introduzidos acumulados. Porcentagem de CO2 absorvida ao longo to tempo..... 46
Tabela 12: pH e % CO_2 no fluxo de gás saída 48
Tabela 13: CO_2 absorvido acumulado e CO_2 introduzido acumulado no tempo. 51
Tabela 14: Porcentagem de CO_2 que está sendo absorvido e Rendimento de absorção na coluna. Relação entre CO_2 absorvido e moles de NaOH. 53
Tabela 15: Dados curva de calibração..... 60

1. INTRODUÇÃO

Atualmente os assuntos ambientais cada vez têm uma maior importância em todo o mundo pelo aumento das preocupações sociais sobre o meio ambiente bem como as pressões dos governos. Cada vez estão sendo mais controladas as atividades das empresas exploradoras e produtoras do petróleo para que elas mostrem seu compromisso com a proteção ambiental. Para isso, devem adotar políticas ambientais dentro da companhia e modificar suas formas de trabalhar no campo. (ARPEL, 2013)

Nas regiões onde não existe nenhum tipo de regulação são as próprias empresas quem devem estabelecer suas políticas ambientais. E as empresas que não cumpram esse compromisso requerido podem ser sancionadas. (ARPEL, 2013).

1.1. ÁGUAS PRODUZIDAS

1.1.1. PRODUÇÃO DO PETRÓLEO

As operações de produção são realizadas onde existem ganâncias conjuntas de petróleo e de gás. É iniciada no momento de perfuração do poço e continua durante muitos anos. Alguns campos tem trabalhado por mais de 50 anos, como por exemplo em Irã, no México ou nos Estados Unidos, (ARPEL, 2013).

O petróleo encontra-se nos interstícios das rochas porosas, nos reservatórios. Os fluidos, gás natural e água, além do petróleo, estão impregnados nos poros dessas rochas submetidos a pressão, dependendo da sua profundidade. Então quando o poço de petróleo é perfurado cria-se uma via que permite que os fluidos saiam até a superfície. (Carvalho, F., 2012).

No início, o tipo de produção é conhecida como recuperação primaria ou produção primaria e é extraído aproximadamente 25% de todo o petróleo no reservatório, enquanto os restantes 75% permanecem ainda nas rochas. (Carvalho, F., 2012).

Para conseguir extrair esse petróleo utiliza-se a recuperação secundária, quando a primária decresce ao longo do tempo por causa da diminuição da pressão. Para extrair esse petróleo é efetuada uma operação de injeção de água principalmente, e outros fluidos, nas camadas inferiores da rocha reservatório (GOMEZ, R. M., 2006), por meio dos poços, conhecidos como poços injetores. Ao introduzir a água, o petróleo é forçado a subir à superfície por meio dos poços produtores, (Carvalho, F., 2012).

Porém, hoje em dia, costuma-se a utilizar desde o inicio exploração de novos poços com injeção de fluidos. Isso é feito para otimizar a recuperação do petróleo,

mudando o nome da recuperação primaria por recuperação assistida, (Carvalho, F., 2012).

1.1.2. COMO E ONDE SE PRODUZEM AS ÁGUAS PRODUZIDAS

A água é o principal produto residual da indústria do petróleo nos poços e campos petrolíferos. É conhecida por diferentes nomes: "água salgada", "água produzida", "salmoura de campo petrolífero"... (ARPEL, 2013).

A água produzida tem duas origens. A água que permanecia com o petróleo no reservatório e a água que é injetada nos depósitos para manter uma pressão.

A saída do petróleo à superfície produz pouco a pouco a diminuição da pressão do depósito e a água que fica perto dos produtores chegará ao poço acompanhando ao petróleo na sua saída.

Na superfície deve existir a instalação necessária para o manejo e o tratamento da mistura de água e petróleo. No caso de não existir os meio adequados, o poço deverá ser fechado e procurar outro e assim não produzir água. O ideal seria instalar equipes para separar água e petróleo e para eliminar água e deste modo não condicionar a produção do petróleo.(ARPEL, 2013).

A quantidade de água que pode tolerar um poço produtor varia muito. O limite vem indicado pela economia da produção. Esse limite máximo é 50 barris de água produzida por cada barril de petróleo. Porém, quando a eliminação da água é limitada e custoso, somente são produzidos 3 barris de água por cada barril de petróleo, (ARPEL, 2013).

Essa produção excessiva de água acontece principalmente nos campos petrolíferos maduros, onde tem trabalhado durante muito tempo. Com freqüência a eficiência de tratamento e separação água e petróleo nas instalações não é suficiente para o manejo de tais volumes de água. A produção de água que ainda está com petróleo dificulta a recuperação do próprio petróleo. Além disso, devem ser eliminados os produtos dissolvidos na água assim como microorganismos. (GOMEZ, R. M., 2006).

1.1.3. PROBLEMAS AMBIENTÁIS DAS ÁGUAS PRODUZIDAS

As enormes quantidades de água que acompanha o petróleo é o maior fluxo de resíduo gerado na extração. O volume depende dos meios e mecanismos naturais ou artificiais de produção, assim como a composição depende das rochas dos reservatórios, identificada pela sua salinidade. (GOMEZ, R. M., 2006).

Um dos motivos da sua importância são os grandes volumes de água produzida a tratar. Cada dia devem manipular-se milhões de barris, que podem inclusive condicionar a produção de petróleo. Outro dos motivos é a grande concentração de sais que contém essa água, assim como, sólidos em suspensão, metais pesados e hidrocarbonetos dispersos e dissolvidos. Com todo esse potencial contaminante está justificado o tratamento desta água. (ARPEL, 2013).

Algumas das alternativas para eliminar a água produzida são as seguintes: A água produzida é injetada nas formações subterrâneas que contenham águas não disponíveis para consumo humano ou os volumes de água utilizados para o arraste podem ser ou devolvidas ao depósito, (ARPEL, 2013). Outra alternativa é a água produzida ser simplesmente descartada no ambiente, feito em países produtores. Daí as preocupações governamentais e ONGs pela polução não controlada e irreversível. (GOMEZ, R. M., 2006).

Existem muitos métodos para o processamento e eliminação da água residual. Nos seguintes parágrafos serão descritos a água, seus diversos componentes, problemas potenciais , sugere métodos para a proteção ambiental. e tratamentos antes da eliminação.

As águas produzidas têm sólidos e restos de petróleo em suspensão e emulsidonado assim como gases e sais dissolvidos e por tanto não são aptas para o consumo. O maior problema é a contaminação de águas doces das capas freáticas pelas águas produzidas. Nos seguintes parágrafos são descritos os problemas associados às águas produzidas.

O **volume** durante a extração do petróleo vai aumentando. No inicio são pequenos mas quando a produção de petróleo avança, os volumes de águas são cada vez maiores. A idéia de tirar a água sem controle é muito tentadora e portanto a contaminação é preocupante. Não somente pelo volume mas também por causa de toda a carga contaminante.

Uma alta **concentração de sais** é tóxica para qualquer forma e vida. Por isso, a água antes de ser jogada ao mar deve ser diluída como outro caudal de água de mar, considerando a forma de dispersão,volume e concentração das sais. Porém no ponto onde é jogada terá uma concentração maior.

O cálcio é um componente presente nos depósitos em alta concentração. Tem muita facilidade para reagir como carbonatos, bicarbonatos e sulfetos formando assim precipitados insolúveis. O sódio é muito abundante na água de mar, tem uma concentração ao redor de 35000 ppm e não apresenta problemas de manejo, mas não é apta para o consumo humano. Os metais presentes em baixas concentrações são ferro, magnésio e bário. Porém o bário mesmo em baixas concentrações causa a

morte de peixes. O mercúrio é venenoso e arsênico e selênio são acumuláveis nos seres organismos. O Radio é radioativos.

Os cloretos são muito abundantes, assim como carbonatos e bicarbonatos os quais podem formar outros produtos. A presença de sulfeto produz a morte dos peixes e corrosão em processos industriais.

Os **sólidos em suspensão** são problemáticos pela tendência de entupimento dos sistemas de injeção. Utilizam-se filtros para eliminá-los. Os óleos são responsáveis também pela toxicidade e não são aptos esteticamente.

Quando as águas produzidas sobem têm a **temperatura** do depósito e quando vão ser jogadas ao mar ainda tem uma temperatura alta. Isso produz um aumento da temperatura da água do mar, reduzindo assim o oxigênio dissolvido. Alem disso, aumenta a velocidade das reações, favorece o crescimento das bactérias e um crescimento sem medida da vegetação (eutrofização).

1.1.4. MINIMIZAÇÃO DOS FLUXOS DAS ÁGUAS PRODUZIDAS.

Para minimizar a produção das águas salinas é preciso entender todo o problema das águas produzidas, estudando a origem. O tratamento e jeito de eliminá-los devem ser apropriados para a proteção ambiental.

A **redução** da quantidade de água produzida é a mais desejável. Porém, as vezes é muito difícil reduzir a produção por que é inevitável sua saída com o petróleo.

A **reutilização** considera a água produzida um subproduto. Pode ter usos alternativos, mas está muito limitado as necessidades de qualidade de água.

O **reciclado** da água produzida pode ser considerado como a injeção de água ao depósito onde foi produzida. O exemplo mais claro é a manutenção da pressão no depósito. Outras opções estão submetidas às opiniões públicas.

A **recuperação** de energia ou alguns componentes das águas produzidas é muito pouco rentável economicamente na atualidade, somente a recuperação de calor nos climas frios.

O resíduo, como hoje é considerado na prática, deve ser tratado e eliminado de um jeito o mais meio ambiental e economicamente viável.

1.1.5. TRATAMENTOS REQUERIDOS ANTES DA DISPOSIÇÃO

As águas produzidas são submetidas a um tratamento para cumprir os requerimentos da sua descarga. Dependerá da origem, características e método de descarga eleito. São realizadas para eliminar e reduzir seu potencial contaminante assim como para recuperar o petróleo que ainda poda ficar na água. Estes

tratamentos estão basicamente por separadores de água livre, separadores de três fases e tratadores para eliminar o óleo. Para realizar isso são precisos tanques desnatadores, interceptores de placas paralelas, células de flotação por gás, coalescentes e hidrociclones.

No inicio a separação de água e óleo produze-se em uma câmara por gravidade. Depois, é necessário quebrar a emulsão ainda existente entre a água e o óleo. Para isso podem ser aplicadas diferentes tratamentos, que costumam ser aplicados conjuntamente, como por exemplo aplicar calor, produtos químicos, eletricidade, dispositivos mecânicos... São realizados em um separador de "água livre" o qual proporciona o espaço preciso para quebrar a emulsão. A água é separada pela parte inferior enquanto o petróleo ou óleo pela parte superior para ser tratado.

A concentração máxima de óleo nas águas produzidas que é descarregada ao mar é de 72mg/L. Se a concentração de óleo que sai dos separadores, tratamentos adicionais devem ser considerados, além dos citados há dois parágrafos.

Também são eliminados gases como O_2, H_2S e CO_2. As plantas podem ser abertas ou fechadas, minimizando as perdas de gás dissolvido.

Outro aspecto importante é a eliminação de sólidos em suspensão. Isso é especialmente importante quando a água vai ser injetada pela possibilidade de tapar o poço. Atualmente existem muitos tipos de filtros para tirar os sólidos.

Devem ser considerados também as bactérias presentes na água. Para eliminá-los são utilizados biocidas. As bactérias podem produzir problemas por causa a seu rápido crescimento provocando problemas nos sistemas de tubulações dos depósitos. As piores são aquelas que reagem com os sulfatos produzindo corrosões nos aços.

A DISPOSIÇÃO da água produzida deve ser realizada de um jeito que cause os menores problemas ambientais possíveis. A legislação pouco a pouco vai restringindo os métodos aptos aceitáveis para a disposição da água.

1.1.6. MÉTODOS DE DISPOSIÇÃO

Existem muitos métodos para a disposição das águas, mas não todos são aceitáveis e recomendáveis meio ambientalmente. Entre os métodos recomendados e aceitados estão o Reciclado e a Disposição em poço profundo. Em ambos os casos a água produzida é injetada no poço. Porém no reciclado utiliza-se o mesmo poço da produção, enquanto na disposição em poço profundo que não seja de produção.

1.2. USINAS TERMELÉTRICAS

As usinas termelétricas são instalações industriais cuja finalidade é a geração de energia elétrica, através de um processo dividido em três etapas, a partir da combustão de algum combustível fóssil. Esses acostumam ser carvão, petróleo e gás.

1.2.1. FUNCIONAMENTO USINA TERMELÉTRICA TRADICIONAL.

Nas usinas térmicas convencionais, a primeira etapa consiste na queima do combustível transformando a água em vapor com o calor gerado na caldeira. Esse tipo de reações são exotérmicas liberando então grandes quantidades de energia calorífica.

A segunda consiste na utilização deste vapor, em alta pressão, para girar a turbina, a qual, está acoplada um gerador elétrico. É produzido uma transformação de potência mecânica a potência elétrica mediante a passagem do vapor de água através da turbina. O vapor produz o giro da turbina e como fica acoplada mecanicamente ao gerador, é produzido o giro de esse. A energia elétrica assim produzida vai desde o gerador até transformador, onde a tensão é elevada para ser adequada para a condução, por meio de linhas de transmissão, até chegar aos usuários ou centros de consumo.

Na última etapa, o vapor é condensado e sua energia térmica é transferida para um circuito de refrigeração. Essa água é retornando a água à caldeira, completando o ciclo fechado água-vapor . (FURNAS)

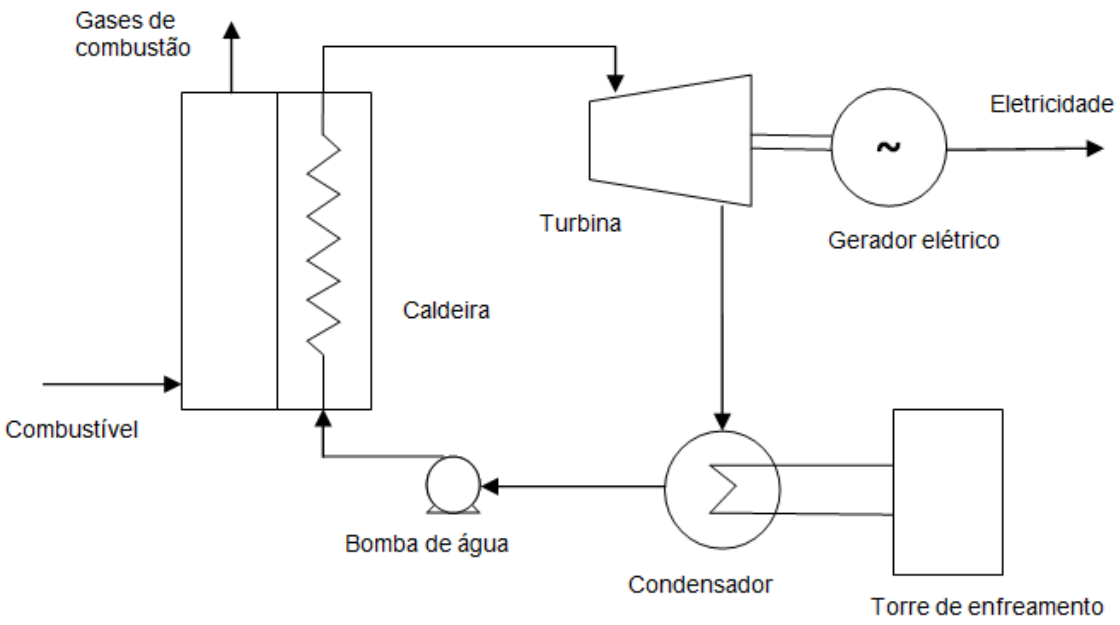


Figura 1: Esquema de geração de eletricidade em uma usina termelétrica convencional.

1.2.2. FUNCIONAMENTO USINA TERMELÉTRICA DE CICLO COMBINADO.

Uma usina termelétrica operando em ciclo combinado é uma instalação industrial para a geração de energia elétrica, através de um processo que combina a operação de uma turbina à gás, movida pela queima de gás natural ou óleo diesel, diretamente acoplada a um gerador. Neste caso, apos a queima do combustível a expansão dos gases aciona a turbina de gás. Essa encontra se diretamente acoplada ao gerador de eletricidade produzindo diretamente a transformação de potência mecânica a potência elétrica diretamente.

Os gases de escape da turbina à gás, devido a sua temperatura, produzem a transformação da água em vapor para o acionamento de uma turbina a vapor, nas mesmas condições descritas no processo de operação de uma termelétrica convencional.

O funcionamento da turbina a vapor é o mesmo do que na usina termelétrica convencional. Neste caso, a transformação da água em vapor com é feita com o gases de escapa da turbina a gás, na caldeira de recuperação de calor, aproveitando o calor de gases de escape.

O ciclo combinado apresenta um melhor rendimento térmico. Produz energia elétrica com custos mais baixos.

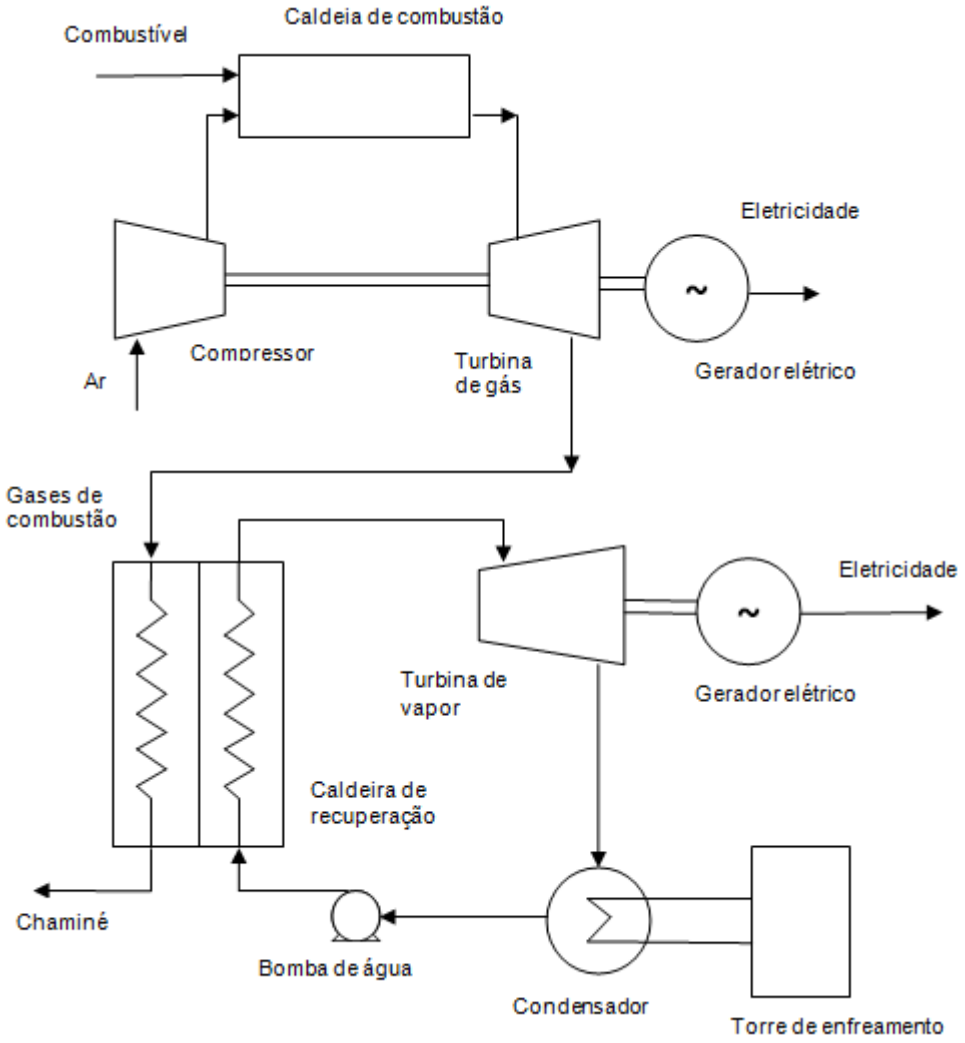
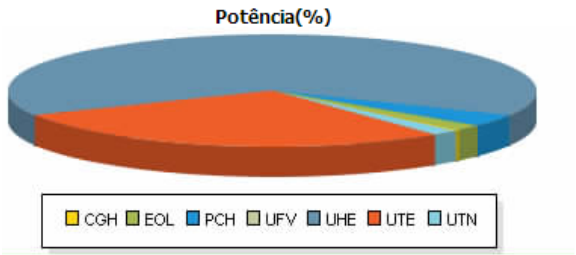


Figura 2: Esquema de geração de eletricidade em uma usina termelétrica de ciclo combinado.

1.2.3. SITUAÇÃO ATUAL DO BRASIL.

De acordo com o Banco de Informações de Geração BIG (Banco de Informações de Geração) atualizado a data 03/11/2013, da ANEEL, o Brasil conta em 2013 com 1763 usinas termelétricas em operação, que correspondem a uma capacidade instalada de 35.341.102,97 kW. Esse dado representa o 28,27% da geração de eletricidade do Brasil.



	Legenda	%
CGH	Central Geradora Hidrelétrica	0,21
EOL	Central Geradora Eólica	1,71
PCH	Pequena Central Hidrelétrica	3,65
UFV	Central Geradora Solar Fotovoltaica	0
UHE	Usina Hidrelétrica	64,57
UTE	Usina Termelétrica	28,27
UTN	Usina Termonuclear	1,59

Figura 3: Geração de eletricidade do Brasil.

O BIG também informa ainda sobre 21 empreendimentos em construção (2.575.220 w de potencia outorgada) e 131 outorgados, o que permitirá a inserção de mais 47 mil mW à capacidade instalada no país nos próximos anos 5.572.475kw.

1.2.4. CONTAMINANTES E EMISSÕES

As emissões das usinas termelétricas são produzidas durante o transporte, armazenamento, manejo de combustíveis, esvaziado de tanques, selado de bombas, falhas de válvulas, e durante a combustão. Porém, quando se fala sobre emissões somente refere se às atividades de combustão, por causa do grande volume e impacto meio ambiental na qualidade do ar.

As usinas termelétricas são das instalações industriais que produzem importantes emissões atmosféricas de gases, afetando à qualidade do ar na mesma área e contribuir ao efeito estufa.

A combustão de combustíveis nas usinas termelétricas resulta em a produção de dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), (CO_2), dióxido de carbono, material particulado, hidrocarbonetos parcialmente oxidados, ácido clorídrico (HCl), sustâncias halogendas, como dioxinas e furanos, aldeídos... Além dessas sustâncias, os combustíveis também podem conter metais, tipo mercúrio, arsênico e cádmio, por encontrar se de forma natural.

A concentração de cada sustância dependerá do tipo, qualidade e de como seja queimado o combustível utilizado. Vai depender também do tipo instalação, queimador, e configuração e condições de operação da caldeira. Os gases emitidos dispersam-se na atmosfera. Na dispersão influem muitos fatores y finalmente o que acontece é uma interação de todos eles.

La masa de CO_2 emitida puede ser estimada conociendo la energía producida de la instalación (GJ) y el combustible utilizado. Para ello es necesario tomar los factores de emisión de cada combustible. (ver tabela seguinte).

A massa de CO_2 emitida pelas usinas pode ser estimada sabendo a energia produzida na instalação (GJ). Para isso é preciso procurar os fatores de emissão de cada combustível. (ver tabela seguinte). A massa é determinada multiplicando a energia (GJ) produzida pela instalação pelo fator de emissão de aquele combustível utilizado.

Tabela 1: Fatores IPCC de Emissão de dióxido de carbono

Combustível	Fator de emissão Kg CO_2 / GJ
Gás natural	56.2
LPG	63.1
Nafta	69.4
Querosene	71.6
Querosene para aviação	71.6
Petróleo	73.4
Gasóleo	74.1
Fuelóleo	77.4
Betume	80.7
Carvão betuminoso	94.7
Carvão sub betuminoso	96.2
Coque e petróleo	100.9
Lignito	101.3
Turva	106.1
Coque	108.3

O volume e concentração de CO_2, assim o resto de contaminantes nos gases na saída das usinas termoelétricas está intimamente relacionado com o tipo de combustível, tecnologia utilizada na combustão, sistemas de recuperação de contaminantes... A concentração de CO_2 nos gases da saía tem valores entre 5-15%w. Essas concentrações são entre 4-10%v de CO_2.

No trabalho não foi escolhido nenhuma central termoelétrica particularmente, nem nenhum tipo de combustível. De modo que, para a realização da parte

experimental foi escolhida uma concentração de CO_2 ao redor dos dados anteriores, 5%v.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é começar a estudar a possibilidade de produzir bicarbonato e/o carbonato sódico a partir das águas produzidas e CO_2 de usinas termoelétricas.

Como a água do mar tem uma alta concentração em NaCl, começou estudando a eletrólise de NaCl em uma célula eletrolítica, para formar NaOH. Além disso, fazer uma modificação da célula para injetar CO_2 gás. A NaOH reagiria com CO_2 produzindo CO_3^{-2} e HCO_3^-. No entanto, esta via foi descartada, porque a presença de CO_2 poderia modificar o ânodo, o cátodo e as reações eletrolíticas. A presença de CO_3^{-2} e HCO_3^- poderiam aumentar a resistência ôhmica do sistema, gastando energia demais.

Em seguida, foi pensado o processo de três etapas da figura seguinte. Na primeira etapa é produzida una solução de NaOH(aq), além do Cl_2(g) e H_2(g), a partir de águas salinas. A eletrólise seria feita numa célula eletrolítica comum. A concentração de NaOH na saída pode variar entre 32-50%w, dependendo o tipo de célula utilizada, de membrana, diafragma ou de mercúrio. A primeira atinge concentrações de NaOH de 32-35%w, a segunda, 33.5%w e a terceira 50%w. (ZUBIZARRERA, I., 2012).

Reação no cátodo: $$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2(OH)^-$$

Reação no ânodo: $$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2(OH)^- + H_2 + Cl_2$$

No seguinte estagio, é feita a carbonatação de NaOH(aq) por meio de um fluxo gasoso de CO_2 e ar, como baixo teor de CO_2. Foi realizado em uma coluna de absorção preenchida como anéis raschig. E na última etapa, é produzido $NaHCO_3$(aq) e precipitado, para obter, $NaHCO_3$(s).

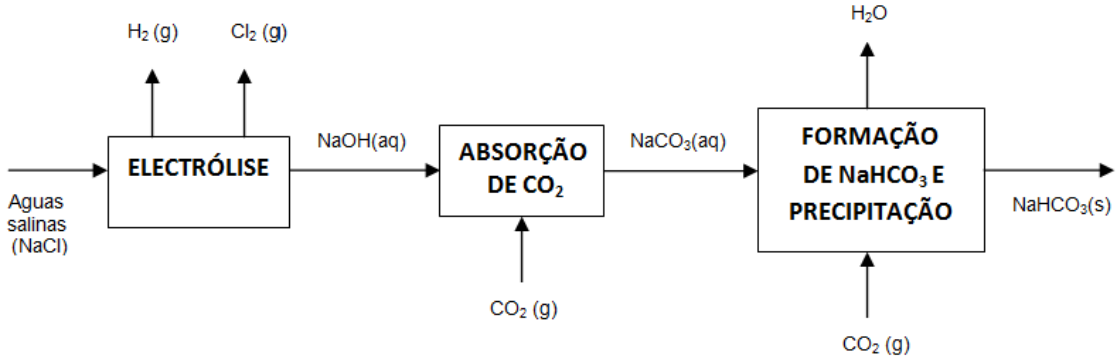


Figura 4: Esquema processo de reciclagem de CO_2 para a produção de bicarbonato de sódio utilizando águas salinas.

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Estudar em reator cilíndrico de laboratório, a absorção de CO_2 de fluxo de ar contendo baixo teor de CO_2 em solução de NaOH, que corresponde à segunda etapa do processo de reciclagem dos gases de exaustão, para produzir solução de Na_2CO_3.

Neste trabalho, foi estudado a segunda etapa. Na coluna foi introduzido um volume de 4 litros de solução de NaOH 2M e foi injetado no CO_2 e ar de forma continua para estudar a absorção de CO_2 em NaOH. A esta concentração, não tem problemas de dependência de solubilidade, dado que a concentração do produto formado, Na_2CO_3 não vai atingir a saturação. A concentração utilizada é menor do que a concentração na saída de uma célula eletrolítica. Foi escolhido aquela concentração por ser uns dos primeiros testes, para conferir o adequado funcionamento de toda a instalação e instrumentos utilizados.

3. BASE TEÓRICA

3.1. ABSORÇÃO

A absorção é uma operação unitária dentro das operações de separação por transferência de massa, baseadas no fenômeno da difusão. Na absorção o objetivo é separar um ou mais componentes de uma fase gasosa por meio de uma fase líquida, onde o soluto é solúvel. As fases são imiscíveis. A operação unitária contraria à absorção é "stripping", na qual um componente é arrastado por um gás inerte.

O deslocamento do soluto é conseguido pela força impulsora na absorção, um gradiente através da interfase gás-liquido **(**DIXON, D., et al., 2012**).** A absorção consiste em pôr em contato um gás com um líquido para que ao menos um componente da fase gás vá para a fase líquida. Na absorção de gases, o componente difunde-se através da fase gasosa à interfase e da interfase à fase líquida. **(**McCABE, W. L., 1998**).**

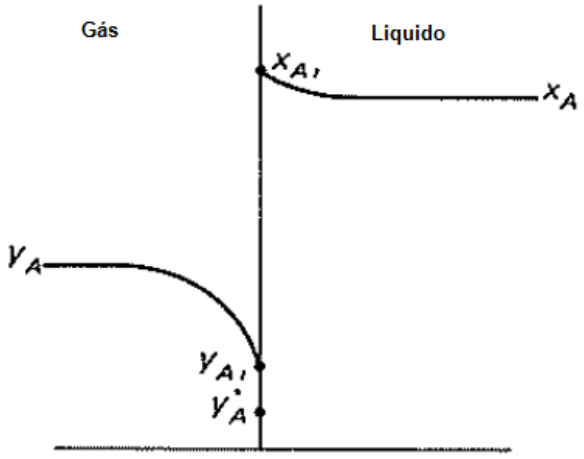


Figura 5: Gradientes de concentração perto da interfase liquido-gás: Absorção de um gás muito solúvel. (McCABE, W. L., 1998).

A absorção pode ser física ou química, dependendo das interações do gás com o absorvente. Se forem interações fracas, atuam forças de Van der Waals, London,... ou se forem fortes, atuam forças iônicas ou covalentes, acontecendo uma reação para formar outro composto químico.

3.1.1. CONSIDERAÇÕES DE DESENHO

Durante o desenho de uma coluna de absorção são considerados muitos aspectos com o fim de alcançar uma máxima transferência de componentes com um mínimo custo, consumo de energia e menor tamanho da coluna, para assim obter a

separação de componentes desejada. Neste trabalho, a coluna e o enchimento são conhecidos previamente e o que se quer conhecer é a separação de componentes que se produz com certas condições. Essas são o volume e concentração de NaOH, fluxo de ar e a concentração de CO_2 a temperatura ambiente.

É importante conhecer, ao menos, os parâmetros de desenho que são utilizados para este tipo de operações. Esses parâmetros são o diâmetro da coluna, fluxos das fases e tipo de enchimento. Os dados que normalmente são conhecidos são as condições de operação, pressão, temperatura, fluxo de saída, composição do gás na saída operando em contracorrente.

3.1.2. COLUNAS, CONTATO ENTRE FASES E ENCHIMENTO

O tipo de colunas utilizadas podem ser colunas de pratos (contato descontínuo ou por etapas), ou, colunas preenchidas (contato descontínuo) de um material inerte ou também podem trabalhar vazias. Nos dois casos, utiliza-se a força gravitacional para a fase líquida e o gás em contracorrente, **(**McCABE, W. L., 1998**).**

Nas colunas, o gás é introduzido pela parte inferior enquanto a fase liquida é introduzida pela parte superior. A fase liquida a introduzir pode ser um dissolvente puro, ou uma solução, a qual distribui-se sobre o enchimento inerte por meio de um distribuidor ideal para ficar molhando a superfície do enchimento. A fase gasosa que contem o soluto é introduzida por baixo do enchimento e assim pode ascender através do enchimento. **(**McCABE, W. L., 1998**)** A absorção de CO_2 costuma ser realizada em uma coluna de contato em fluxo em contracorrente. (WILSON, I. D., 2004)**.**

O liquido aumenta a sua concentração em soluto, neste trabalho CO_2, à medida que desce pela coluna e o liquido concentrado sai pela parte inferior da coluna. O soluto contido no gás é absorvido pelo liquido, o qual vai descendo pela coluna aumentando assim sua concentração em soluto. Ao mesmo tempo, o gás ascende e vai diminuindo sua concentração de soluto, **(**McCABE, W. L., 1998**)**.

A absorção de CO_2 em uma coluna enchida com anéis depende do contato entre o gás e o liquido absorvente. Enquanto a concentração de CO_2 na parte inferior é alta, devido a que nesse ponto é onde é introduzido, na parte superior a concentração é menor por causa do que já foi absorvido durante a subida, (WILSON, I. D., 2004).

3.1.3. ENCHIMENTO DA COLUNA

Um aspeto a cuidar deve ser minimizar as perdas de pressão assim como maximizar a transferência de massa. Por isso, preferem-se as colunas preenchidas de anéis às colunas de spray ou de bandejas, **(**WILSON, I. D., 2004).

O enchimento pode ser classificado em dois tipos, aleatório e estruturado. O enchimento, inserido de jeito aleatório, são peças cuja dimensão maior vai desde 1/4 a 3 polegadas. O enchimento de tamanho menor são utilizadas em colunas de laboratório **(**McCABE, W. L., 1998**)**. O material dependerá das propriedades físicas e químicas das sustâncias no interior da coluna. E, além do material, as diferentes formas podem modificar a absorção, **(**WILSON, I. D., 2004).

O enchimento da coluna tem que proporcionar uma grande superfície de contato entre o gás e o liquido, favorecendo o contato entre as fases. As principais características precisas para um enchimento são:

- ✓ Quimicamente inerte em relação aos compostos no interior da coluna.
- ✓ Ser mecanicamente resistente, sem ter um peso excessivo.
- ✓ Permitir a passagem das fases sem excessiva retenção do liquido ou queda de pressão.
- ✓ Proporcionar um bom contato entre a fase gasosa e a fase liquida.
- ✓ Custo baixo.

Por todos esses motivos, o enchimento das colunas é feito com materiais baratos, ligeiros, como argila, porcelana ou plásticos, (McCABE, W. L., 1998**).**

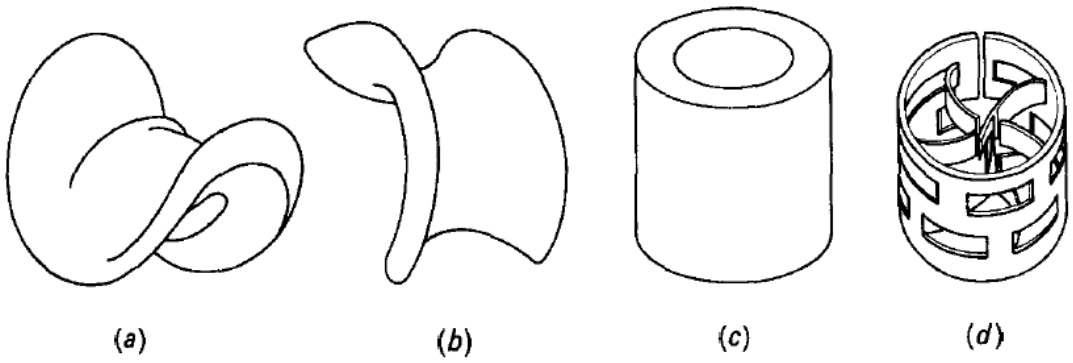


Figura 6: Enchimento típicos: (a) Berl; (b) Intalox; (c) anel Raschig; (d) anel Pall. (McCABE, W. L., 1998)

As colunas enchidas com anéis Raschig são preferidas por causa de uma baixa perda de pressão, custo baixo do material, uma alta superfície específica e são de muito fácil instalação. **(**WILSON, I. D., 2004). Por isso, esse tipo de anéis vai ser utilizado em esse trabalho.

Os custos do equipamento dependerão do tipo de enchimento e dos custos operacionais, **(**McCABE, W. L., 1998**).**

3.1.4. APLICAÇÕES

Essa operação unitária utiliza-se para recuperar produtos de correntes gasosas com fins de produção, Normalmente usa-se para a produção industrial de soluções ácidas ou básicas em água, ou recuperar gases ácidos (H_2O, SO_2, mercaptanos, CO_2...).

Além da recuperação para produção, utiliza-se a absorção para o controle de emissões contaminantes da atmosfera, retendo assim, as sustâncias contaminantes (compostos de SO_2, Clorados, fluorados).

Neste trabalho vai se recuperar CO_2 de uma corrente gasosa para produzir Na_2CO_3 em solução.

3.1.5. ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUIMICA

Muitos processos industriais de absorção acontecem com uma reação química, como por exemplo para eliminar gases ácidos tipo H_2O, CO_2 ou SO_2, com água, soluções de hidróxidos alcalinos o etanolamidas. Outro uso é para o secado gases, por meio da eliminação de vapor d'água.

A absorção seguida de uma reação química na fase liquida utiliza-se com freqüência para obter uma separação ou recuperação ainda mais completa de um soluto. **(**McCABE, W. L., 1998**).**

A absorção acontece quando em um ponto da coluna produz-se o contato de um gás com um liquido nas condições de não-equilíbrio. Isso favorece a transferência de matéria em contra do gradiente de pressões existentes. Nas absorções como reação química a transferência de massa é maior do que as absorções sem reação. Isso acontece por causa do aumento da superfície da área interfacial, aqui a reação pode acontecer nas regiões estática e dinâmica do liquido. A reação na fase liquida reduz a pressão parcial no equilíbrio do soluto na solução, acontecendo um grande aumento da força impulsora da transferência de massa, **(**McCABE, W. L., 1998**).**

Neste trabalho, uma corrente de ar que contém CO_2 atravessa uma solução de NaOH. A fase liquida fica na coluna, e a fase gasosa introduze-se pela parte inferior da coluna atravessando toda a coluna. A rápida reação consome uma grande parte do CO_2, muito perto da interfase gás-liquido e assim faz com que o gradiente seja maior, aumentando a transferência de massa. **(**McCABE, W. L., 1998**).** O gradiente de concentração existirá, entre CO_2 gás e absorvente, enquanto o equilíbrio não seja alcançado. **(**DIXON, D., et al., 2012**).**

3.2. ABSORÇÃO QUÍMICA: ABSORÇÃO DE CO_2 EM UMA SOLUÇÃO DE NaOH

3.2.1. REAÇÕES ENVOLVIDAS

A absorção de CO_2 em soluções de hidróxido de sódio foi extensamente estudada. As reações que acontecem para a absorção de CO_2 em soluções de NaOH pode ser explicado da seguinte forma.

No inicio, tem que ser considerado que a solução de NaOH está ionizada na água, Na^+ y OH^-, porque é uma espécie química fortemente alcalina (A). **(**YOO, M., et al., 2013)

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^- (aq) \qquad (A)$$

Depois, quando alimenta-se CO_2 gás na solução de NaOH, o CO_2 é físicamente absorvido se formando CO_2 aquoso, como se mostra: **(**YOO, M., et al., 2013**).**

$$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq) \qquad (B)$$

$$CO_2(aq) + H2O(l) \leftrightarrow H_2CO_3(aq) \qquad (B')$$

Para estudar o sistema é importante considerar todas as reações que podem ocorrer: (YINCHENG, G. et al., 2011)**, (**YOO, M., et al., 2013**),** (FLEISCHER, C. et al., 1996)

$$CO_2(aq) + H_2O\ (l) \rightarrow HCO_3^-\ (aq) + H^+(aq) \qquad (C)$$

$$CO_2(aq) + OH^-(aq) \leftrightarrow HCO_3^-(aq) \qquad (D)$$

$$HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \leftrightarrow CO_3^{-2}(aq) + H_2O(l) \qquad (E)$$

A reação (C), entre CO_2 e água para produzir íons HCO_3^- e H^+, tem que ser considerada enquanto trabalhar em baixos valores de pH, (FLEISCHER, C. et al., 1996). A reação (C) tem uma efeito depreciável na absorção de CO_2 em soluções alcalinas com pH>10 (YINCHENG, G. et al., 2011)**.** Por isso, neste caso como somente se trabalha com valores acima de 9,5 de pH, a reação (C) vai ser desprezada.

Seguidamente, o CO_2 aquoso reage com OH^- para produzir HCO_3^- e CO_3^{-2}, como expressam as equações (D) y (E). A reação (C) acontece imediatamente depois da reação (D) **(**YOO, M., et al., 2013**)** (YINCHENG, G. et al., 2011)**.** Essas são reversíveis e bastante rápidas em baixos valores de pH. **(**YOO, M., et al., 2013**)** (FLEISCHER, C. et al., 1996)

Na verdade, o $CO_2(aq)$ não existe na solução na reação global porque no instante que é gerado reage com OH^-, como mostram as reações (D) e (E). **(**YOO, M., et al., 2013**)** (FLEISCHER, C. et al., 1996)

A reação (D) é seguida por a reação (E). A reação global entre CO_2 e soluções de NaOH podem ser expressadas como:

$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad (F)$$

Esta reação (F) pôde ser considerada praticamente irreversível. (YINCHENG, G. et al., 2011)**.**

Se manter uma solução com alta alcalinidade, vai acontecer que a reação (E) seja a equação dominante. Isto vai aumentar o concentração de CO_3^{-2} a respeito da concentração de HCO_3^-. **(**YOO, M., et al., 2013**).** (FLEISCHER, C. et al., 1996)

Alem disso, a concentração de OH^- decresce rapidamente com as reações (D) e (E). Por tanto, enquanto o valor de pH desce rapidamente, o concentração de CO_3^{2-} aumenta. **(**YOO, M., et al., 2013**)**

Baseado em todos os fenômenos citados, a reação global que ocorre é a seguinte (G).

$$NaOH\ (aq) + CO_2(aq) \rightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l) \qquad (G)$$

Embora seja produzido Na_2CO_3, o Na^+ e CO_3^{-2} ficam dissociados no absorvente. Seguidamente, como o CO_2 é introduzido de forma continua na solução de NaOH, o CO_2 é absorvido, acontecendo a diminuição de OH^- assim como a acumulação de CO_3^{-2}, como mostram as reações (D) e (E). Porém, o concentração de CO_3^{-2} produz a reação (E) no sentido contrario por ser mais favorável. Isto faz que a reação (D) seja no sentido direto. Por tanto, a concentração de HCO_3^- e pH vão diminuir nesse intervalo. A reação global no segundo estágio pode ser expressada pela equação (H). **(**YOO, M., et al., 2013**)**

$$Na_2CO_3(aq) + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2NaHCO_3(aq) \qquad (H)$$

Após que a reação (H) seja completada no equilíbrio, uma certa quantidade de CO_2 pôde ser absorvido fisicamente. Finalmente, quando o NaOH vira a reativo limitante, a reação global de absorção de CO_2 com NaOH em solução aquosa pode ser resumida com a seguinte equação (I), a qual é a reação global das reações (G) y (H). **(**YOO, M., et al., 2013**).**

$$NaOH(aq) + CO_2 \rightarrow NaHCO_3(aq) \qquad (I)$$

3.2.2. EVOLUÇÃO DO VALOR DE pH DURANTE A ABSORÇÃO

A medida do valor de pH vai permitir conhecer o que acontece no reator. Sua amostragem é fácil e rápido e proporciona muita informação importante. Sabendo o valor de pH pode ser calculado as frações molares de CO_3^{-2} e HCO_3^-.

Os equilíbrios entre as espécies presentes podem ser representadas por meio das equações seguintes com suas respectivas constantes de equilíbrio:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \;\; ; \;\; Ka_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{-2} \;\; ; \; Ka_2 = \frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]}$$

É possível calcular a fração molar de cada espécie. O cálculo da fração molar de CO_3^{-2} é feito por meio da relação entre a concentração de CO_3^{-2}, respeito a concentração de todas as espécies.

$$\alpha_{CO_3^{-2}} = \frac{[CO_3^{-2}]}{[CO_3^{-2}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]}$$

Essa relação pode ser mudada para trabalhar com dados mais fáceis de manejar, em função dos valores pKa_1, pKa_2 e pH. É preciso fazer alguns cálculos a partir das constantes de equilíbrio anteriores.

O produto das constantes: Ka_1 y Ka_2 é de:

$$Ka_1 \cdot Ka_2 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H^+]^2[CO_3^{-2}]}{[H_2CO_3]}$$

Fazendo algumas mudanças:

$$Ka_2 = \frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} \rightarrow \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{-2}]} = \frac{[H^+]}{Ka_2}$$

$$Ka_1 \cdot Ka_2 = \frac{[H^+]^2[CO_3^{-2}]}{[H_2CO_3]} \rightarrow \frac{[H_2CO_3]}{[CO_3^{-2}]} = \frac{[H^+]^2}{Ka_1 \cdot Ka_2}$$

Calculo da fração molar de CO_3^{-2}:

$$\alpha_{CO_3^{-2}} = \frac{[CO_3^{-2}]}{[CO_3^{-2}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]} = \frac{1}{\frac{[CO_3^{-2}]}{[CO_3^{-2}]} + \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{-2}]} + \frac{[H_2CO_3]}{[CO_3^{-2}]}}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_2} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1 \cdot Ka_2}} = \frac{Ka_1 \cdot Ka_2}{Ka_1 \cdot Ka_2 + Ka_1 \cdot [H^+] + [H^+]^2}$$

Analogamente se calcula para HCO_3^- e H_2CO_3

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[H^+] \cdot Ka_1}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot Ka_1 + Ka_1 \cdot Ka_2}$$

$$\alpha_{H_2CO_3} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot Ka_1 + Ka_1 \cdot Ka_2}$$

As frações molares podem ser representadas em função do valor de pH para perceber o comportamento de cada espécie, como amostra a gráfica seguinte, feita experimentalmente por (RIZZO, A., 2012).

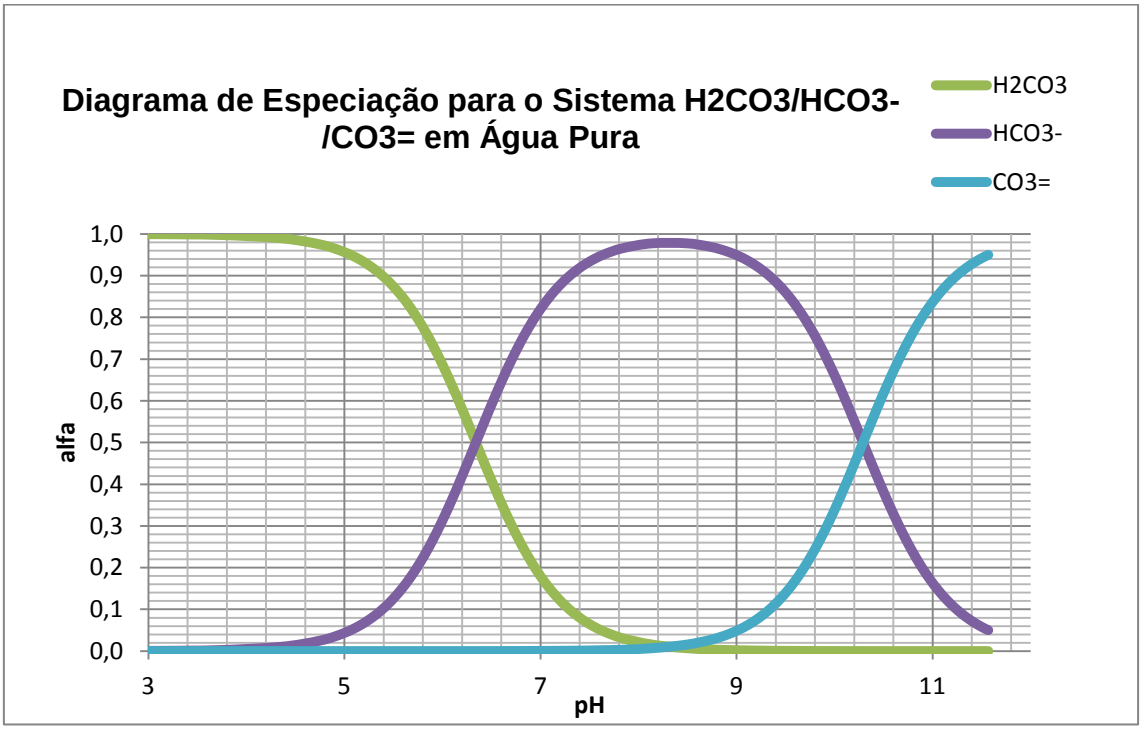


Figura 7: Diagrama de Especiação para o Sistema $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^=$ em Água Pura. (RIZZO, A. 2012)

O autor determinou os valores pKa_1 y pKa_2 para o sistema $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^=$ em água pura, que serão utilizados posteriormente. Esses valores e as constante de equilibrio são de:

pKa_1=6.30 → Ka_1 =4.99·10^{-7}.

pKa_2=10.31 → Ka_2 =4.89·10^{-11}.

Durante a absorção, o CO_2 introduzido reage com NaOH, produzindo-se uma diminuição da concentração dos íons OH^-, formando-se CO_3^{-2} e HCO_3^-, assim como diminuindo o valor de pH. A concentração das espécies dependerá do valor de pH do meio. E o valor de pH ao mesmo tempo dependerá do CO_2 introduzido.

A seguinte figura representa o mesmo do que a anterior, só que agora, está representado em escala logarítmica.

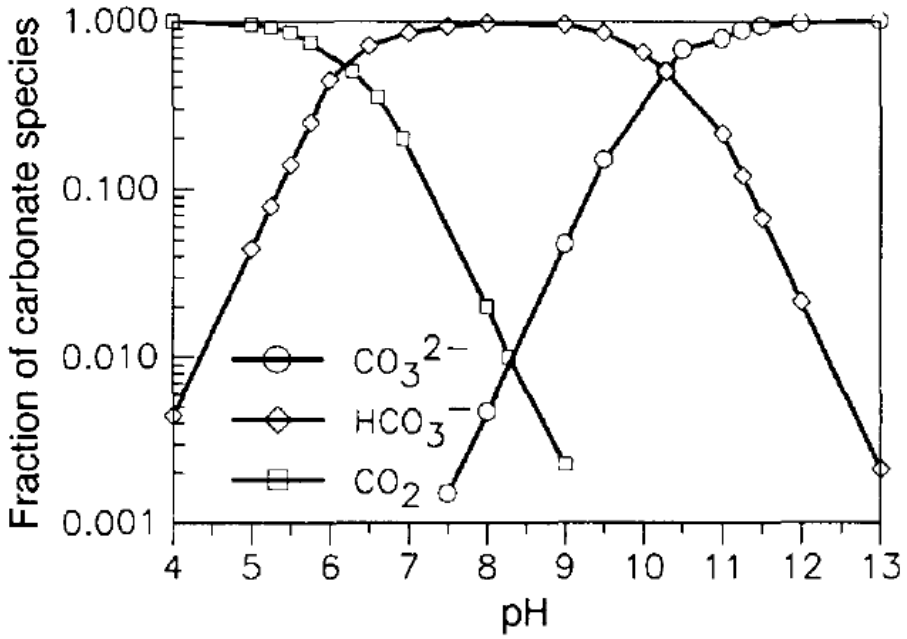


Figura 8: Frações de diferentes espécies de carbonato no equilíbrio químico. (FLEISCHER, C. et al., 1996)

Quando o pH da solução tem um valor muito alto, mais de 12, a espécie presente na solução é carbonato. Se baixar o pH, a fração de carbonato diminui enquanto a fração de bicarbonato aumenta. Quando o pH tem um valor, aproximadamente, de 10.3 os íons de carbonato e bicarbonato estão na mesma proporção. Se ainda descer mais o valor de pH, só estão presentes íons bicarbonato, próximo a pH 8.5. Depois, para pH abaixo de 7 a absorção física começa a ser muito mais importante.

O comportamento do equilíbrio das reações pode ser observado no progresso da reação. A seguinte figura mostra os perfis de concentração e de pH da absorção de CO_2 na solução de NaOH no tempo.

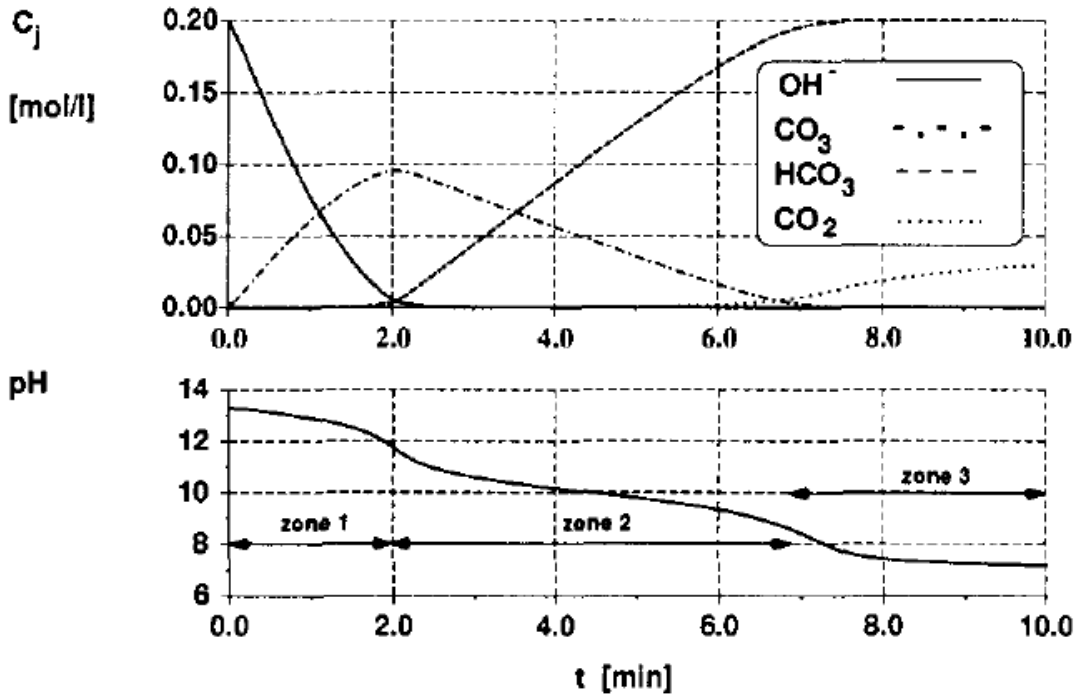


Figura 9: Exemplo de progresso da reação de absorção química de CO_2 em uma solução de NaOH. (FLEISCHER, C. et al., 1996).

Quando é medido o CO_2 absorvido e o valor de pH durante a absorção, consegue-se muita informação sobre o comportamento da reação, o tempo e o grau da reação. Além disso, pode-se predizer a concentração de cada íon presente na solução. A absorção então pode ser dividida em três zonas. **(**YOO, M., et al., 2013**)**

ZONA 1:

Em valores altos de pH, o CO_2 reage na capa limite para mudar a carbonato. (FLEISCHER, C. et al., 1996). Nesta área é quando é absorvido o CO_2 com a maior velocidade de reação. **(**YOO, M., et al., 2013**)** consumindo os íons OH^- e assim, diminuindo o pH da solução.

$$OH^- + H^+ \leftrightarrow H_2O$$

$$CO_3^{-2} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$$

ZONA 2:

Nesta área a quantidade de íons OH^- já é menor. Acontece a formação de íons bicarbonato enquanto os íons carbonato são consumidos. Por isso, a concentração de CO_3^{2-} diminui desde o ponto mais alto e aumenta a concentração de HCO_3^-. Durante isso, produz-se a dissociação de HCO_3^-, liberando-se H^+ e assim diminuindo o pH, chegando assim ao segundo ponto de inflexão. Acontece que a velocidade de absorção nesta zona é menor do que a primeira. **(**YOO, M., et al., 2013**)** (FLEISCHER, C. et al., 1996).

$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$

ZONA 3:

Após o segundo ponto de inflexão, a concentração de íons OH^- é muito pequena, terminando assim a absorção química. É então que acontece a solubilidade do CO_2 em água.

Nestes equilíbrios, o íon sódio é aponto muito pouco porque apenas muda de carbonato a bicarbonato. **(**YOO, M., et al., 2013**)**

Depois de ter falado sobre tudo isso, resulta importante considerar uma medida de pH ao longo da absorção. Poderá se determinar a concentração de cada íon no meio no tempo, de modo que, no final do experimento poderá ser estimada a concentração de íons Carbonato e Bicarbonato. O dado de pH é muito fácil de coletar e proporciona muita información.

3.3. TERMOQUÍMICA E CINÉTICA

A termoquímica das reações que acontecem deve ser considerada, ao menos inicialmente. O cálculo do calor de reação foi feito com as reações que vão a produzir o carbonato de sódio diretamente: A solução de CO2 gás na água e a formação de carbonato de sódio a partir de NaOH e CO_2(aq). O resto das reações que acontecem não é preciso considerar no cálculo devido a que somente são precisos os reativos iniciais e os produtos finais, não os produtos intermediários. Neste caso os reativos encontram-se à temperatura de 25ºC assim como a temperatura ambiente.

$CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq)$

ΔH^o_r (KJ/mol) **=** ΔH^o_f(produtos) - ΔH^o_f(reativos) **=** $\Delta H^o_f(CO_{2(aq)}) + \Delta H^o_f(CO_{2(g)})$

$= -412{,}9 + (-393{,}5) = -19.4$ KJ/mol

$2NaOH(aq) + CO_2(aq) \rightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$

ΔH^o_r (KJ/mol) **=** ΔH^o_f(produtos) - ΔH^o_f(reativos) =

$= \Delta H^o_f(H_2O_{(l)}) + \Delta H^o_f(Na_2CO_{3(aq)}) - [2\cdot\Delta H^o_f(NaOH_{(aq)}) - \Delta H^o_f(CO_{2(aq)})] =$

$= -285{,}8 + (-275{,}1) - [2\cdot(-112{,}2) - (-412{,}9)] = 76.3$ KJ/mol

A suma das duas reações: ΔH^o_r (KJ/mol) = -19.4 + 76.3 = 56.9 KJ/mol, ligeiramente endotérmica.

A cinética das reações não foi estudado em profundidade, devido a que esse campo não é o objetivo do trabalho e a dificuldade de obter dados a partir por causa

das reações que acontecem. Somente foi considerado que a cinética da reação (a primeira) é muito rápida, mas a segunda reação é tão rápida, como afirma **(**YOO, M., et al., 2013**).**

3.4. CONSIDERAÇÕES DE SOLUBILIDADE

A reação de NaOH com CO_2 produz Na_2CO_3 e $NaHCO_3$. Essas espécies quando alcançam uma certa concentração precipitam de acordo com a solubilidade deles no meio. Neste caso, não é desejável a precipitação por produzir a obstrução da coluna. A precipitação pode se realizar em outro equipe.

É preciso fazer ao menos uma estimação da possibilidade de formação dos precipitados durante a absorção com a concentração de NaOH utilizada.

Na tabela em baixo, aparecem a solubilidade de $NaHCO_3$ e Na_2CO_3 assim como seus pesos moleculares. (FISHER SCITIFIC, 2013)

Tabela 2: Solubilidade e Peso molecular Na_2CO_3 e $NaHCO_3$.

	CAS	**Mm (g/mol)**	**Solubilidade na água (T=20ºC)**
Na_2CO_3	497-19-8	105.99	220g/L
$NaHCO_3$	144-55-8	84.01	90gr/L

O dado de solubilidade de $NaHCO_3$ foi tomado do trabalho (RIZZO, A., 2012). A representação da curva de solubilidade do $NaHCO_3$ em função da concentração de NaCl a 25ºC. Para uma concentração de NaCl de 0 gr/L, a solubilidade de $NaHCO_3$ 98gr/L.

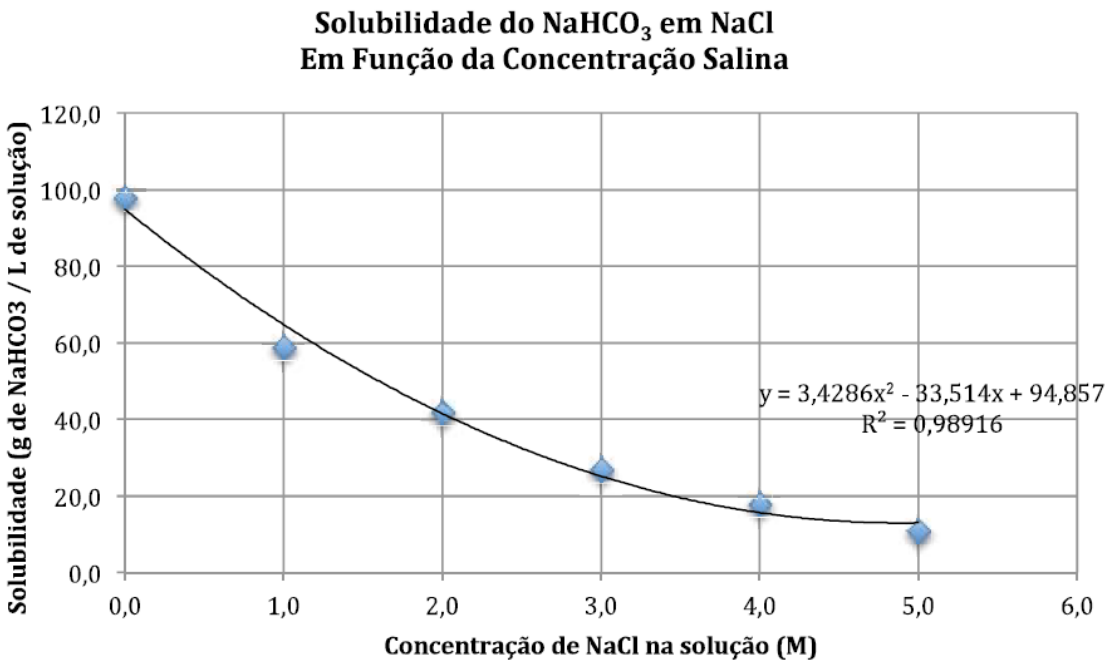


Figura 10: Curva de solubilidade do $NaHCO_3$ em função da concentração de NaCl a 25ºC.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMETAL

4.1. DESCRIÇÃO DO REATOR

O reator é una coluna tradicional de acrílico, compacta, preenchida de anéis raschig, cujas dimensões são de 185 centímetros de altura e 4 polegadas de diâmetro interior. A forma do reator foi achado para ocupar a menor superfície possível numa planta, evitando assim problemas de espaço. Isso é especialmente desejável quando o m^2 tem preços muito altos, como acontece em estações de petróleo.

Além do motivo espaço, outro motivo da forma do reator cilíndrico são os esperados altos rendimentos de absorção. A injeção da fase gasosa é feita pela parte inferior, de modo que, esteja obrigada a atravessar toda a solução. Os anéis favorecem o contato entre a fase gasosa e a fase líquida e assim conseguir que a absorção seja realizada com maior sucesso.

O volume da coluna vazia é de 15 litros e com anéis 9 litros, determinado experimentalmente.

A coluna encontra-se flanqueado pelos dois extremos, vedado por 8 parafusos. A coluna tem duas saídas na parte superior e duas na parte inferior, as quais, duas delas na parte central e as outras duas na lateral.

Os anéis raschig são de PVC e suas dimensões são de 3 centímetros de comprimento e meia polegada de diâmetro. Os anéis ficam em cima de um suporte com furos para permitir distribuição do gás na coluna. A coluna com os anéis no interior tem um volume de 9 litros, determinado experimentalmente.

Foi preciso conferir que o material da coluna e dos anéis fosse compatível com a solução de NaOH 2M. A coluna feita de acrílico (PMMA) resiste às bases fortes, podendo aparecer algum efeito após 7 dias de exposição constante (FISHER SCITIFIC, 2013). Neste caso, só foi utilizada durante 4 horas. Além disso, não é recomendável utilizar acrílico quando trabalhar com soluções de NaOH de 60%w. Porém, a solução utilizada tinha uma concentração 2M, de modo que não haverá problemas. (FISHER SCITIFIC, 2013). No caso dos anéis de PVC não existe dano até 30 dias de exposição constante. (FISHER SCITIFIC, 2013)

4.2. DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO

A coluna descrita anteriormente é o núcleo da instalação. Nela são conectadas diferentes entradas e saídas dos fluxos de gás e liquido. Seguidamente se explica como se realizam as conexões com o exterior.

A fase líquida fica dentro da coluna enquanto a fase gasosa é introduzida pela parte inferior da coluna e sai pela parte de cima. A fase gasosa é uma mistura de CO_2

e ar. O CO_2 procede de uma bala e passa através de um rotâmetro para regular o fluxo desejado de entrada na coluna. O ar é introduzido por meio de um compressor e seu fluxo é regulado também com um rotâmetro. Ambas correntes se encontram em uma T para imediatamente depois passar por uma espiral, que garanta uma ótima mistura. Na saída da espiral há uma bifurcação. Uma das correntes vai diretamente à coluna e a outra vai a uma válvula. É aqui onde vai se realizar amostragem das amostras de gás na entrada da coluna. A válvula ficará fechada sempre, salvo quando seja realizada a amostragem de gás.

A entrada de gás na coluna é realizada pela parte inferior lateral da coluna, atravessando toda a solução e produzindo-se a absorção de CO_2 na NaOH. A saída de gás é feita pela parte superior central da coluna. Na saída há uma mangueira com outra bifurcação. Duas correntes vão à atmosfera. O motivo da bifurcação é por causa de evitar aumentos da pressão na coluna durante amostragem de gás na saída da coluna. Deve existir sempre uma saída à atmosfera.

A solução de NaOH é introduzida pela parte superior lateral da coluna fechando esta tubulação enquanto na parte central inferior tem uma válvula de bola. Essa ficará fechada durante o experimento, exceto para amostragem de pH.

O rango de trabalho do rotâmetro de CO_2 é de: 0-15 litros gás / min. E o rango de trabalho do rotâmetro de ar é de: 0-1.5Nm3/h. Será preciso transformar as unidades de litros/min a Nm3/h, porque são as utilizadas no rotâmetro. Esta mudança é feita na parte de **CÁLCULOS PRÉVIOS**. Primeiro transforma-se de litros/min a m3/h. Depois devem ser consideradas as condições normais (P=1atm, T=273.15K) e de trabalho usando-se a equação dos gases ideais: PV=nRT.

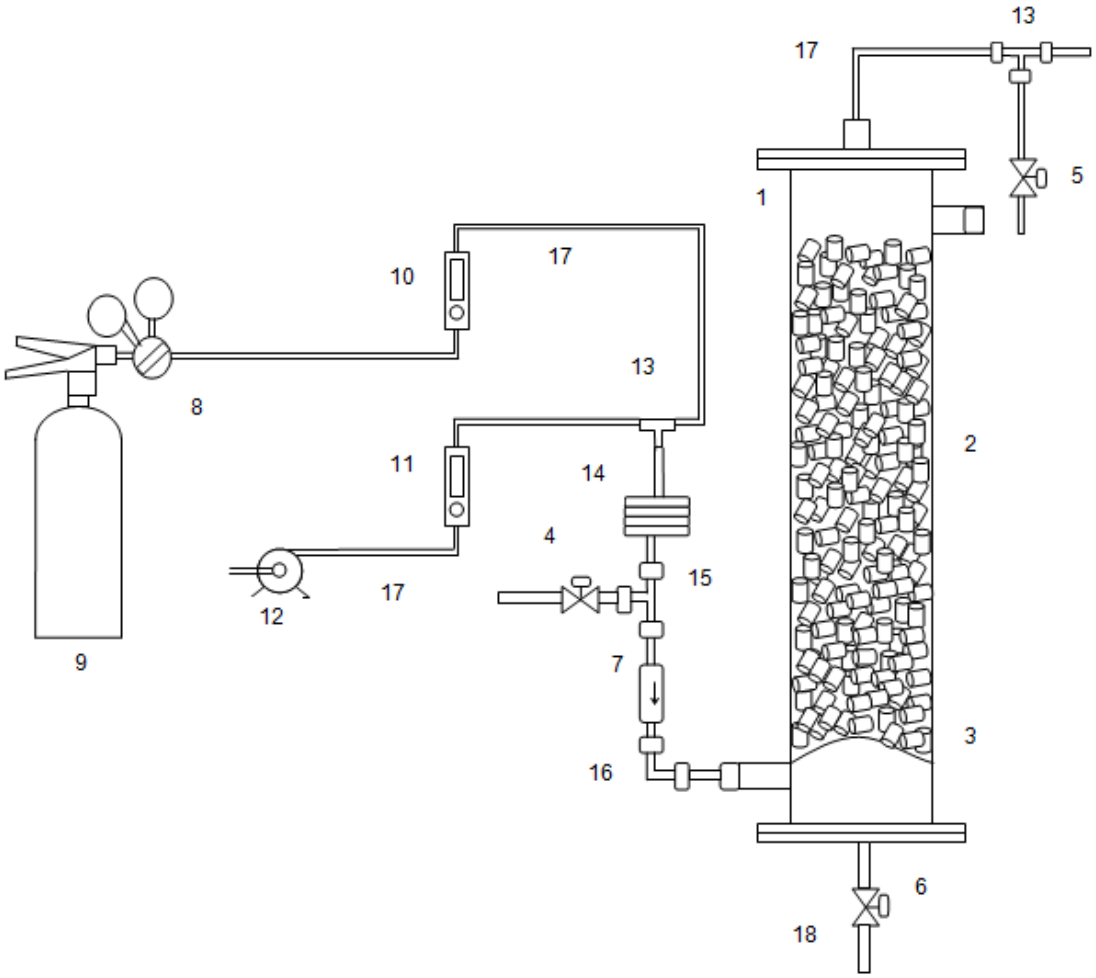


Figura 11: Esquema da instalação

ELEMENTO	NÚMERO
Coluna de acrílico: h=185 cm, Φ=4polegadas	1
Anéis raschig: h=3cm, Φ=0.5polegadas	2
Base perfurada, Φ=4polegadas	3
Válvula amostragem gás entrada: Φ=1cm	4
Válvula amostragem gás saída: Φ=1cm	5
Válvula de bola para descarregar coluna: Φ=2cm	6
Válvula de retenção Φ=1cm	7
Válvula bala de CO_2	8
Bala de CO_2: 12.6 MPa, NBR NORMATEC de Sao Cristoval Ltda	9
Rotâmetro de CO_2: 1-15l/min.	10
Rotâmetro de ar: 1-1.5 Nm^3/h.	11
Compressor: PRATIC AIR. 125 $lbf/pulg^2$, 100 litros, 26gal, 2.0hp.	12
União de correntes em T: Φ=1cm	13
Misturador espiral de polipropileno, Φ=1cm	14
Separador de correntes em T: Φ=1cm	15
Joelho, Φ=1cm	16
Tubulação de polipropileno: Φ=1cm	17
Tubulação de polipropileno: Φ=2cm	18

Tabela 3: Descrição materiais da instalação

Figura 12: Fotografia da instalação.

4.3. DESCRIÇÃO D FLUXO DE GÁS, MISTURA DE AR COM DIÓXIDO DE CARBONO

Como trata se de uma simulação da saída dos gases de uma usina termelétrica, foi feita uma mistura somente com ar. É sabido que o fluxo de gases de uma usina tem outros gases dióxido enxofre, dióxidos de nitrogênio... mas não foram considerados no experimento.

A concentração de CO_2 nos gases da saía de uma usina termelétrica atinge valores entre 5-15%w, dependendo tipo de combustível utilizado. Essas concentrações são aproximadamente entre 4-10%v de CO_2. Como o trabalho não se refere a nenhuma usina em concreto, para realizar a simulação foi escolhido uma concentração de CO_2 de 5%v.

O fluxo de gás utilizado foi escolhido em base a outras experiências previas feitas no laboratório, 10 litros gás por minuto, a qual podia ser realizada com os aparelhos disponíveis.

Um fluxo com essas características, 10 litros/min, 5%v CO_2, é mas difícil de operar, além de precisar mais tempo, para realizar a absorção por causa do volume tão alto de ar.

4.4. DESCRIÇÃO SOLUÇÃO DE NaOH

A concentração da solução de NaOH procedente de uma eletrólise de água salina atinge valores de 32-50%w, dependendo o tipo de célula utilizada, de membrana, diafragma ou de mercúrio. A primeira atinge concentrações de NaOH de 32-35%w, a segunda, 33.5%w e a terceira 50%w. No trabalho foi escolhido uma concentração de NaOH 2M, aproximadamente, 8%w.

O motivo de utilizar uma concentração menor foi por tratar se de uns dos primeiros experimentos nesse tipo de reator. Trabalhar com uma concentração 2M mais baixa, vai permitir também testar e conferir o correto funcionamento da instalação e instrumentos e conhecer melhor o sistema. Além disso, com essa concentração, provavelmente não se formarão precipitados dentro da coluna.

O volume inserido é de 4 litros de solução, os quais não ocuparam todo o volume da coluna. Foi escolhido o volume conforme a estequiometria da reação e o fluxo de CO_2, de modo que, o experimento fosse realizado em 2-3 horas.

4.5. COLTETA DAS AMOSTRAS

No ANEXO A são descritas montagem e preparação da instalação para iniciar a absorção assim como a descrição do procedimento para a coletas das amostras de CO_2 e valor de pH ao longo do tempo.

A medida do valor de pH vai permitir conhecer o que acontece no reator. Sua amostragem, fácil e rápido, proporciona muita informação importante. Sabendo o valor de pH será calculado as frações molares de CO_3^{-2} e HCO_3^-, durante a absorção no reator.

A partir das amostras de gás, será determinado o CO_2 na entrada e na saída da coluna, e assim determinar o CO_2 absorvido pela solução de NaOH.

4.6. MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE CO_2 DAS AMOSTRAS

A determinação de CO_2 foi feita a partir de uma solução de $Ca(OH)_2$. A escolhia de esse método foi por causa de ser rápido, fácil e mais baratos do que outras alternativas o qual podia ser feito com os meios disponíveis no laboratório.

Outra forma para fazer a determinação de CO_2 é a utilização de $Ba(OH)_2$. Por meio desta alternativa a amplitude de concentração é maior do que utilizando $Ca(OH)_2$. Porém o bário é mais pesado e para medir a turvação é necessário glicerina, a qual produz um erro maior do que pelo método de $Ca(OH)_2$. Além disso, o bário é tóxico e precisaria de ser tratado após de como resíduo.

Outra forma de ter conhecido a concentração de CO_2 na saída da coluna é por meio de uma célula de infravermelho. Porém, trabalho foi realizado conforme o material disponível no laboratório.

Metodologia para a determinação de CO_2 por meio do $Ca(OH)_2$ é a seguinte. O método é utilizado para conhecer o carbono total de amostras. Neste caso, vai ser considerado que somente o carbono presente procede do CO_2.

O CO_2 das amostras reage com uma solução saturada e filtrada de $Ca(OH)_2$. Todo o carbono das amostras converte-se em $CaCO_3$, cuja solubilidade é muito baixa, 0.00015 g/100 mL a 25 °C, considerando-se na pratica insolúvel, formando-se uma suspensão $CaCO_3$.

A técnica utilizada para a determinação de $CaCO_3$ é a turbidimetria. As amostras são submetidas a leitura de transmitancia em um espectrofotômetro. O comprimento de onda utilizado é de 890nm, ao qual somente é medida a dispersão da luz incidente, A esse valor de comprimento de onda não se produz a absorção de nenhuma sustância.

Para a determinação da concentração de $CaCO_3$, é preciso construir uma curva de calibração. A explicação de como foi feita e o resultado, pode ser lido no ANEXO B.

Por ultimo, para conhecer o CO_2 das amostras, é preciso realizar unos cálculos considerando o volume de gás extraído de cada amostra e volume de solução de Ca(OH)2 adicionado a cada uma delas. Os cálculos podem ser conferidos no apartado de CALCULOS.

4.7. BALANÇO DE CO_2 NA COLUNA

Para determinar a quantidade de CO_2 absorvido é preciso fazer um balaço de CO_2 na coluna. Para realizá-lo devem-se conhecer quanto CO2 entra e sai da coluna e calcular por diferença a quantidade que é absorvida.

$$CO_2(\text{introduzido}) + CO_2(\text{produzido}) = CO_2(\text{consumido}) + CO_2(\text{saída})$$

Neste caso, o termo CO_2(consumido) é o CO_2 que é absorvido na solução de NaOH, enquanto o termo CO_2(produzido) é nulo porque não se produz CO_2.

O fluxo de gás na entrada da coluna é 10 litros/min, com uma concentração do 5% de CO_2 aproximadamente. Porém, a concentração de CO_2 vai ser determinada experimentalmente.

À saída, espera-se que se tenha absorvido CO_2, de modo que o fluxo de gás na saída será ligeiramente menor do que na entrada. É importante perceber que o

fluxo de ar na entrada é o mesmo da saída, o número de moles de ar é o mesmo. A diferença de fluxo entre a entrada e a saída vai ser muito pequeno, de 10 litros/ min a 9.5L/min caso o CO_2 seja absorvido completamente.

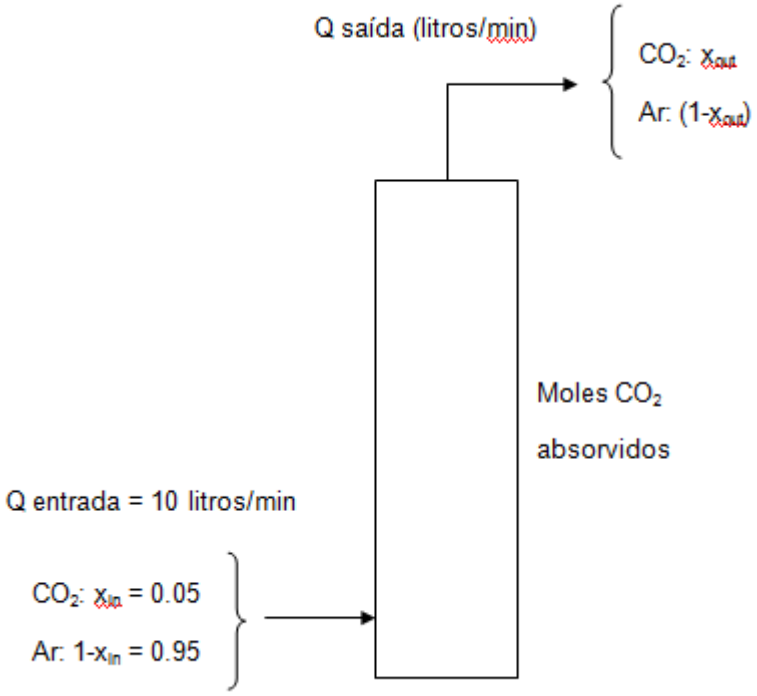


Figura 13: Esquema do balanço de CO_2 na coluna.

Sendo x_{in} a fração molar de CO_2 no gás da entrada, assim como x_{out}, a fração molar de CO_2 no gás de saída.

Entrada: (Q entrada=10 litros/min)
Ar: 10 litros/min * 0.95 = 9.5 litros CO_2 / min.
CO_2 :10 litros/min * 0.05 = 0.5 litros CO_2 / min.

Saída: (Q saída)
Ar: 9.5 litros CO_2 / min.
CO_2: somente é conhecida sua concentração.

Devido à variação de gás entre a entrada e a saída ser muito fraca, de 10 a 9.5 litros/min vai se aproximar o fluxo de gás na saída ao fluxo de ar na entrada. Então, Qsalida ≈ 9.5 litros/min.

Balanço de moles de CO_2:

$$10\ \text{litros gas} \cdot 0.05 \cdot \frac{1\ \text{mol}}{25\ \text{litros gas}} = \text{Moles absorvidos} + \mathrm{x_{out}} \cdot 9.5\ \text{litros gas} \frac{1\ \text{mol}}{25\ \text{litros gas}}$$

$$\text{Moles absorvidos} = 10\ \text{litros gas} \cdot 0.05 \cdot \frac{1\ \text{mol}}{25\ \text{litros gas}} - \mathrm{x_{out}} \cdot 9.5\ \text{litros gas} \frac{1\ \text{mol}}{25\ \text{litros gas}}$$

Essa operação vai ser realizada para cada concentração coletada de gás durante a absorção.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Neste apartado são mostrados os resultados obtidos experimentalmente no laboratório. Previamente foram feitos uns cálculos que podem ser conferidos no ANEXO C

As condições de operação são as seguintes:

- T = 25ºC, P =1 atm.
- Absorvente: Solução aquosa de NaOH, 2M. Volume: 4 litros.
- Fluxo de gás: 10litros/min, 6.6% CO_2.
- Tempo da experiência: 217min.
- pH no final da experiência: 9.45
- pH final solução: 12.1

O último valor de pH foi realizado da forma seguinte. Após terminar de introduzir CO_2 na coluna, toda a solução foi descarregada em uma garrafa e feita uma medida de pH.

Foi estimado um tempo de 200 minutos para produzir a reação escrita, supondo uma conversão completa e cinética muito rápida. Porém o experimento durou 217 min. A diferencia entre o tempo estimado e o experimental deu-se por causa de uma menor absorção de CO_2 na solução de NaOH nos últimos minutos.

5.1. AMOSTRAS DE GÁS NA ENTRADA DA COLUNA

A seguinte tabela apresenta os resultados de transmitância das 4 amostra de gás que foram coletadas á entrada da coluna. São indicados os volumes de gás coletados e volume da solução utilizado. Na última coluna aparece o dato da transmitância de cada amostra. Para essas provas não foi anotado o instante de amostragem.

Foram tomadas para conhecer a concentração de gás na entrada. Esse valor tem que se aproximar a 5% de CO_2.

Tabela 4: Resultados experimentais de gás na entrada da coluna.

Amostra	Volume gás coletado (mL)	Volume $Ca(OH)_2$ coletado (mL)	Transmitância (%)
E1	10	10	81,5
E2	10	10	81,3
E3	10	10	80,3
E4	10	10	79,0

5.2. AMOSTRAS DE GÁS NA SAÍDA DA COLUNA

A tabela abaixo mostra os dados de pH, volume de gás coletado, volume da solução de $CaCO_3$ e Transmitância (%) para cada tempo para as amostras de gás na mesma saída da coluna. As amostras foram tomadas cada 10-15 minutos aproximadamente.

Tabela 5: Resultados experimentais de gás na saída da coluna.

Amostra	Tempo (min)	pH	Volume de gás coletado (mL)	Volume $Ca(OH)_2$ coletado (mL)	Transmitância (%)
1	15	13,50	40	10	99,4
2	28	13,20	40	10	98,9
3	43	13,04	40	10	99,5
4	49	13,00	40	10	99,4
5	62	12,95	40	10	99,4
6	77	12,77	40	10	99,0
7	89	11,52	30	10	98,0
8	100	10,64	30	10	98,1
9	112	10,36	50	10	96,1
10	126	10,19	50	10	92,5
11	145	9,99	60	10	65,9
12	153	9,89	50	10	69,0
13	163	9,74	40	10	71,0

14	177	9,65	50	10	43,3
15	192	9,51	50	10	41,0
16	204	9,45	50	10	40,4
17	217	9,37	50	10	40,6
18	223	9,27	40	10	25,4

A amostra n° 18 foi removida porque o seu sinal de transmissão ficou fora da faixa do trabalho, da curva de calibração. Por isso, daqui em diante não será considerada em outros cálculos.

6. CALCULOS

6.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CO_2, NA ENTRADA DA COLUNA:

A tabela a seguir estabelece o cálculo para o número de moles de CO_2 presente em cada litro de gás na entrada e a porcentagem de CO_2 no gás de entrada.

Tabela 6: Calculo concentração de CO_2 na entrada da coluna.

Amostra	Transmitância (%)	Concentração na amostra (mmol $CaCO_3$/L)	% CO_2 no fluxo de gás de entrada	Concentração CO_2 na entrada (mmoles de CO_2/litro gás)
E1	81,5	2,52	6,3	2,52
E2	81,3	2,55	6,4	2,55
E3	80,3	2,69	6,7	2,69
E4	79,0	2,87	7,2	2,87

<u>Exemplo de calculo para a amostra E1:</u>

Foram tomados 10 ml de gás na seringa y 10 de solução de $Ca(OH)_2$ na outra seringa. Após do contato forma-se $CaCO_3$. A transmitância da amostra é de 75.0%.

Usando a curva de calibração de Transmitância (%) - Concentração de $CaCO_3$, a concentração resultante é de: 2.52 mmol $CaCO_3$/ L. A curva de calibração pode ser conferida no **ANEXO I**.

y = -11Ln(x) + 50.93

y = Concentração $CaCO_3$ (mmol/L)

x = Transmitância (%)

x = -11Ln(x) + 50.93 = -11Ln(81.5) + 50.93 = 2.52 mmol $CaCO_3$/L

A concentração de uma amostra ficava em um volume de 10 ml, por isso, o numero de moles na amostra é de: 0,025 mmol $CaCO_3$.

$$\frac{2.52\ mmol\ CaCO_3}{L} \cdot 10mL \cdot \frac{1L}{1000mL} = 0.025 mmol CaCO_3$$

O $CaCO_3$ é produzido por meio da reação de CO_2 com o $Ca(OH)_2$, $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$, de modo que a amostra tinha no inicio 0,025 mmol CO_2.

Os moles de CO_2 estavam contidos em uma amostra de 10mL de gás.

$$\frac{0.025 mmol CaCO_3}{10 mL\ gás} \cdot \frac{1000 mL}{L} = \frac{2.52\ mmol\ CO2}{\text{litro gás na entrada}}$$

A concentração de CO_2 também pode ser expressa como a percentagem de CO_2 no gás.

$$\frac{0.025 mmol CaCO_3}{10 mL\ gás} \cdot \frac{25\ ml}{\text{mmol}} = 6.3\ \%\ \text{CO}_2 \text{ no gás na entrada.}$$

Para facilitar os cálculos a seguir, vai se tomar a concentração de CO_2 à entrada como a média das 4 amostras.

$$\frac{\text{mmol CO}_2}{\text{litro de gás}} = \frac{(2.52\ +\ 2.55\ +\ 2.69\ +\ 2.87)}{4} = 2.66\ \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{litro de gás}}$$

$$\%\text{ de CO}_2 = \frac{(6.3\ +\ 6.4\ +\ 6.7\ +\ 7.2)}{4} = 6.6\ \%\ \text{CO}_2 \text{ no gás de entrada.}$$

O valor experimental obtido está relacionado com a mistura de ar + CO_2 (CO_2 a 5% + 95% de ar) introduzido na coluna através dos medidores de fluxo.

6.2. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CO_2 NA SAÍDA DA COLUNA

A tabela a seguir mostra os cálculos para as moles do CO_2 presente em cada litro de gás na saída e a percentagem de CO_2 no gás de saída, a partir dos valores de Transmitância (%) para cada amostra.

Tabela 7: Cálculo concentração de CO_2 na saída da coluna.

Nº Amostra	Tempo (min)	Transmitância (%)	Concentração amostra (mmol $CaCO_3$/L)	% CO_2 na corrente de gás na saída	Concentração CO_2 na saída (mmoles de CO_2/litro gás)
1	15	99,4	0,34	0,2	0,08
2	28	98,9	0,39	0,2	0,10
3	43	99,5	0,33	0,2	0,08
4	49	99,4	0,34	0,2	0,08
5	62	99,4	0,34	0,2	0,08

6	77	99,0	0,38	0,2	0,10
7	89	98,0	0,50	0,4	0,17
8	100	98,1	0,48	0,4	0,16
9	112	96,1	0,71	0,4	0,14
10	126	92,5	1,13	0,6	0,23
11	145	65,9	4,86	2,0	0,81
12	153	69,0	4,35	2,2	0,87
13	163	71,0	4,04	2,5	1,01
14	177	43,3	9,48	4,7	1,90
15	192	41,0	10,08	5,0	2,02
16	204	40,4	10,24	5,1	2,05
17	217	40,6	10,19	5,1	2,04

Exemplo de cálculo para amostra 10

Foram tomados 50mL de gás na seringa e 10 ml de solução de $Ca(OH)_2$ na outra seringa. Após do forma-se $CaCO_3$. A transmitância da amostra é de 80.5%. Usando a curva de calibração de Transmitância (%) - Concentração de $CaCO_3$, a concentração resultante é de: 1.13 mmol $CaCO_3$/L. A curva de calibração pode ser conferida no **ANEXO I**.

y = -11Ln(x) + 50.93
y = Concentração $CaCO_3$ (mmol/L)
x = Transmitância (%)
x = -11Ln(x) + 50.93 = -11Ln(92.5) + 50.93 = 1.13 mmol $CaCO_3$/L

A concentração de uma amostra ficava em um volume de 50 ml, por isso, o numero de moles na amostra é de: 0,011mol $CaCO_3$.

$$\frac{1.13 mmol\ CaCO3}{L} \cdot 10ml * \frac{1L}{1000mL} = 0{,}011\ mmol\ CaCO3.$$

O $CaCO_3$ é produzido por meio da reação de CO_2 com o $Ca(OH)_2$,
$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$, de modo que a amostra tinha no inicio 0,011 mmol CO_2.

A concentração de CO_2 também pode ser expressa como a percentagem de CO_2 no gás.

$$\frac{0.011 mmolCaCO_3}{50mL\ gás} \cdot \frac{25\ ml}{\text{mmol}} \cdot 100 = 0.6\ \%\ \text{CO}_2 \text{ no gás na saída.}$$

Os moles de CO_2 estavam contidos em uma amostra de 50mL de gás.

$$\frac{0.011 mmolCaCO_3}{50mL\ gás} \cdot \frac{1000mL}{L} = \frac{0.23\ mmol\ CO2}{\text{litro gás na saída}}$$

6.3. BALANÇO DE CO_2 NA COLUNA, DETERMINAÇÃO DAS MOLES DE CO_2 ABSORVIDOS.

Sabendo o número de moles de CO_2 que entra e sai da coluna, o CO_2 absorvido pode ser determinado utilizando-se um balanço de moles de CO_2.

Tabela 8: Balaço de moles CO_2. Moles de CO_2 absorvido.

Nº amostra	ΔTempo (min)	mmoles de CO_2/litro gás	Balanço CO_2 absorvido (mmoles CO_2/min)	CO_2 absorvido (moles)
1	15	0,08	25,8	386
2	13	0,10	25,6	333
3	15	0,08	25,8	387
4	6	0,08	25,8	155
5	13	0,08	25,8	335
6	15	0,10	25,6	385
7	12	0,17	25,0	300
8	11	0,16	25,0	275
9	12	0,14	25,2	302
10	14	0,23	24,4	342
11	19	0,81	18,9	358
12	8	0,87	18,3	146
13	10	1,01	17,0	170
14	14	1,90	8,5	120
15	15	2,02	7,4	111
16	12	2,05	7,1	85
17	13	2,04	7,2	94

Exemplo de Amostra 10

- Na entrada

    - Concentração: 2.66 mmol entrada CO_2/litro gás.

    - Fluxo: 10 litros gás / min.

- Na saída:

    - Concentração: 0,23 mmol CO_2/litro gás de saída.

    - Fluxo: O fluxo de gás na saída não é a mesma que na entrada. Parte do CO_2 é absorvido, diminuindo o fluxo na saída.

É importante ressaltar que o fluxo de ar mantém-se constante, de modo que o fluxo de ar na entrada é o mesmo que à saída: 9.5 litros ar / min.

Para fazer o balanço é preciso conhecer o fluxo de gás na saída, para então multiplicar pela concentração de CO_2 e assim conhecer o fluxo de moles de CO_2, que sairão pela coluna. Porém, o fluxo na saída da coluna não foi medido. Não foi instalado um indicador de fluxo na saída por dois motivos. O primeiro deles, por causa da alta absorção de CO_2. A maior parte do CO_2 é absorvido, de modo que na saída haverá muito pouco de CO_2, quase todo será o ar da entrada. Por isso, se poderia aproximar o fluxo de gás na saída da coluna com o fluxo de ar introduzido na coluna, 9,5litros/min. O segundo motivo é a leitura difícil no indicador de fluxo. É difícil diferenciar um valor entre 9.5 e 10 litros por minuto, porque as variações são muito fracas.

Apesar da realização desta aproximação, os resultados reproduzem o comportamento do CO_2 absorvido.

Balanço CO_2:

A equação geral para realizar um balanço é a seguinte:

$$\text{ENTRADA } (CO_2) + \text{ PRODUÇÃO}(CO_2) = \text{SAÍDA } (CO_2) + \text{ CONSUMO } (CO_2)$$

Neste caso, não existe Produção(CO_2) e o consumo é a Absorção (CO_2) em NaOH na coluna. Explicitando o término de consumo de CO_2, determina-se o seu valor.

$$\text{ABSORÇÃO } (CO_2) = \text{ ENTRADA } (CO_2) - \text{ SAÍDA } (CO_2)$$

O fluxo de CO_2 (moles/min) na entrada e na saída da coluna são os seguintes:

- ENTRADA:

$$\frac{2.66 \text{ mmoles } CO_2}{\text{L gás entrada}} \cdot \frac{10\text{litros gás entrada}}{\text{min}} = \frac{26.6 \text{ mmol } CO_2}{\text{min}}$$

- SAÍDA:

$$\frac{0.23 \text{ mmoles } CO_2}{\text{L gás saída}} \cdot \frac{9.5\text{litros gás saída}}{\text{min}} = \frac{2.2 \text{ mmol } CO_2}{\text{min}}$$

em esse ponto é feita a aproximação de litros gás saída ≈ litros aire saída = litros aire entrada= 9litros ar/min

$$\text{ABSORÇÃO } (CO_2) = \text{ ENTRADA } (CO_2) - \text{ SAÍDA } (CO_2) = 26.6 - 2.2 = \frac{24.4 \text{ mmol } CO_2}{\text{min}}$$

<u>- CO_2 total absorvido:</u>

Para conhecer o CO_2 absorvido, é preciso multiplicar o intervalo de tempo pelo o CO_2 que está sendo absorvido nesse mesmo intervalo.

$$\frac{24.4\text{mmol}CO_2}{\text{min}} \cdot (126 - 112)\text{min} = 342 \text{ mmol}CO_2$$

6.4. CALCULO CÁLCULO DA PORCENTAGEM DO CO_2 A DA COLUNA

Neste apartado é determinado a porcentagem do CO_2 que está sendo absorvida nesse instante. Para isso, somente é preciso tomar os resultados de CO_2 absorvidos da parte anterior e calcular o numero de moles introduzidos para cada intervalo de tempo.

Tabela 9: Cálculo da porcentagem de CO_2 absorvido no tempo.

Amostra	Tempo (min)	CO_2 absorvido (mmoles)	CO_2 introduzido (mmoles)	% de CO_2 que está sendo absorvido nesse tempo	CO_2 não absorvido (mmoles)
1	15	386	398	97	12
2	28	333	345	96	12
3	43	387	398	97	12
4	49	155	159	97	5
5	62	335	345	97	10
6	77	385	398	97	14

7	89	300	319	94	19
8	100	275	292	94	17
9	112	302	319	95	16
10	126	342	372	92	30
11	145	358	505	71	146
12	153	146	212	69	66
13	163	170	266	64	96
14	177	120	372	32	252
15	192	111	398	28	287
16	204	85	319	27	234
17	217	143	487	29	252

Exemplo de cálculo para a amostra 10:

- O CO_2 introduzido é de:

$$\frac{2.66\ \text{mmoles CO}_2}{\text{L gás entrada}} \cdot \frac{10\text{litros gás entrada}}{\text{min}} \cdot (126-112)\text{min} = 398\ \text{mmolCO}_2$$

- O CO_2 absorvido é de:372 mmol CO_2.
- A porcentagem do CO_2 a da coluna:

$$\%\text{CO}_2\ \text{na salida coluna} = \frac{372\ \text{mmolCO}_2}{398\ \text{mmolCO}_2} \cdot 100 = 92\%$$

- CO_2 não absorvido é de:

372 - 342=30 mmoles CO_2

As perdas total de CO_2 são 1.48 moles.

6.5. CO_2 ACUMULADO ABSORVIDO Y ACUMULADO INTRODUZIDO

A partir da tabela anterior, são calculados os moles de CO_2 absorvidos e introduzidos na coluna desde o inicio até o tempo indicado na segunda coluna da tabela.

É calculado também a porcentagem de CO_2 que é absorvido respeito o CO_2 total introduzido.

Tabela 10: Moles de CO_2 absorvidos e introduzidos acumulados. Porcentagem de CO_2 absorvido ao longo to tempo.

Nº Amostra	Tempo (min)	CO_2 absorvido acumulado	CO_2 introduzido acumulado	% CO_2 absorvido
1	15	386	398	97
2	28	719	744	97
3	43	1106	1142	97
4	49	1261	1301	97
5	62	1595	1647	97
6	77	1980	2045	97
7	89	2280	2364	96
8	100	2555	2656	96
9	112	2858	2974	96
10	126	3199	3346	96
11	145	3558	3851	92
12	153	3704	4063	91
13	163	3874	4329	89
14	177	3993	4701	85
15	192	4104	5099	80
16	204	4189	5418	77
17	217	4283	5763	74

O moles do CO_2 absorvidos pela coluna no final do experimento são 4.28, enquanto os moles introduzidos são 5.76. Então a porcentagem de CO_2 absorvida total é de:

$$\%\mathrm{CO_2}\ \text{absovido} = \frac{4.28\ \mathrm{molCO_2}}{5.76\ \mathrm{molCO_2}} \cdot 100 = 74\%$$

6.6. RELAÇÃO DE MOLES DE CO_2 ABSORVIDOS POR MOL NAOH:

Calcula-se o numero de mol CO_2 absorvido em relação ao numero de moles de NaOH iniciais. O numero de moles de NaOH é de 8 e são precisos 4 de CO_2 para produzir carbonato de sódio e 8 para formar-se bicarbonato de sódio, por estequiometria.

A relação entre o número de moles CO_2 absorvido respeito o numero de moles na solução pode ser expressar:

$$\frac{\text{número moles de } CO_2}{\text{número de moles de NaOH}} \cdot 100$$

Então, para formar-se $NaCO_3$ esta relação deve ter um valor de 50%.

Tabela 11: Moles de CO2 absorvidos e introduzidos acumulados. Porcentagem de CO2 absorvida ao longo to tempo.

Nº Amostra	Tempo (min)	CO_2 absorvido acumulado (mmol)	Relação moles CO_2 absorvidos repeito moles NaOH
1	15	398	5
2	28	744	9
3	43	1142	14
4	49	1301	16
5	62	1647	20
6	77	2045	25
7	89	2364	28
8	100	2656	32
9	112	2974	36
10	126	3346	40
11	145	3851	44
12	153	4063	46
13	163	4329	48
14	177	4701	50
15	192	5099	51
16	204	5418	52
17	217	5763	54

<u>Exemplo de cálculo para a amostra 10:</u>

$$\frac{3{,}346 \text{ moles } CO_2}{8 \text{ moles NaOH}} \cdot 100 = 40\%$$

7. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS E DISCUSSÃO

Durante a absorção de CO_2 na solução de NaOH, aconteceram variações do valor de pH e da concentração na corrente gasosa da saída, as quais vão ser estudadas.

7.1. pH e % CO_2 NO FLUXO DE GÁS NA SAÍDA

Para estudar o que está acontecendo na coluna ao longo do tempo, relaciona-se o pH com a concentração de CO_2 nos gases exaustos na saída da coluna.

Tabela 12: pH e % CO_2 no fluxo de gás saída

Amostra	Tempo (min)	pH	% CO_2 no fluxo de gás na saída
1	15	13,50	0,2
2	28	13,20	0,2
3	43	13,04	0,2
4	49	13,00	0,2
5	62	12,95	0,2
6	77	12,77	0,2
7	89	11,52	0,4
8	100	10,64	0,4
9	112	10,36	0,4
10	126	10,19	0,6
11	145	9,99	2,0
12	153	9,89	2,2
13	163	9,74	2,5
14	177	9,65	4,7
15	192	9,51	5,0
16	204	9,45	5,1
17	217	9,37	5,1

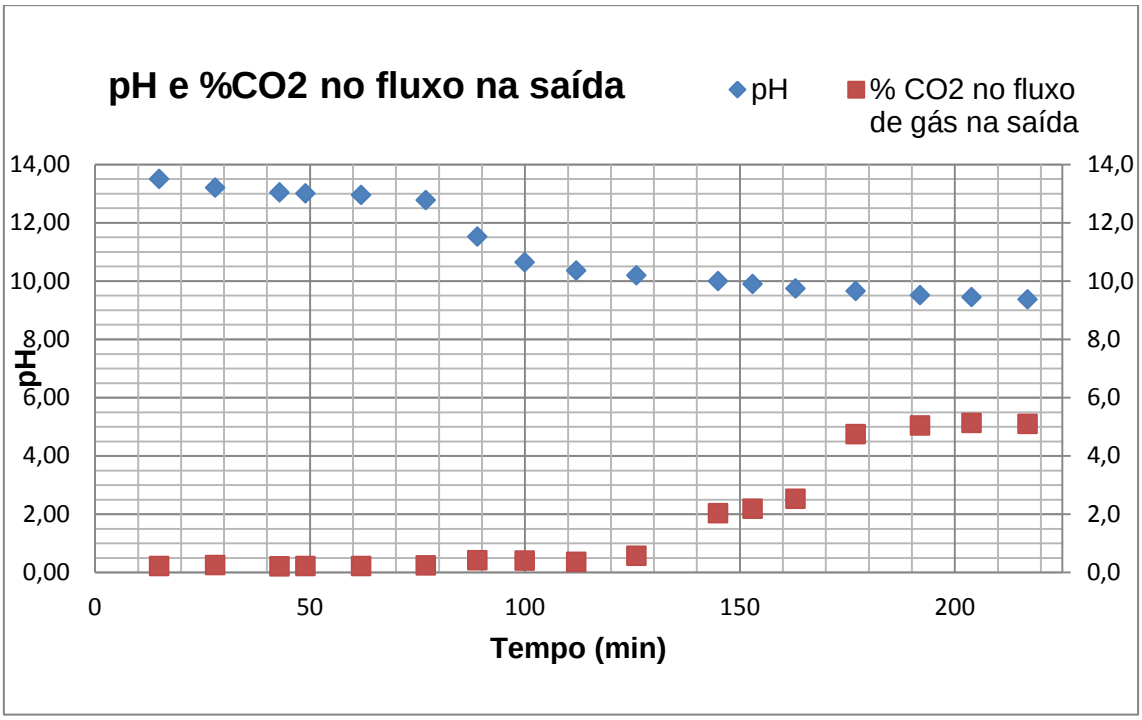


Figura 14: pH e porcentagem CO_2 no fluxo na saída.

A figura representa a evolução do valor do pH durante a absorção de CO_2 na solução de NaOH, assim como, a porcentagem de CO_2 na fluxo de gás na saída da coluna. A curva de pH a respeito do tempo tem um ponto de inflexão pela diminuição da concentração de OH^-

O experimento teve duração de 217 minutos. O tempo de absorção depende da concentração dos reativos. Neste caso, como a concentração de NaOH inicial são de 8 moles, a duração vai depender do fluxo e da concentração de CO_2 que é introduzido na coluna.

Após fazer a amostragem, o conteúdo da coluna foi descarregado em uma garrafa,homogeneizando e também medido o pH. O valor de pH foi 12.1. Enquanto, o último valor de pH da absorção coletado foi de 9.37. Esses valores deviam ser iguais, porém, são muito diferentes. Pode ser explicado em razão de onde foi coletado o valor do pH, durante a amostragem.

A composição na parte inferior é diferente da parte superior. Isso acontece porque a introdução do CO_2 é feita pela parte inferior, muito perto de onde é coletado o pH. Nessa parte, o CO_2 reage como o NaOH da parte inferior, resultado em um valor de pH menor do que a da parte superior da coluna.

Após descarregar o conteúdo da coluna, o valor medido parece ser mais confiável do que a ultima amostra de absorção. Com o valor de pH 12.1, pode ser estimado a concentração das espécies (CO_3^{-2} e HCO_3^-) na solução no final do experimento com a figura 7. Esse valor pode ser encontrado perto do ponto de inflexão

já falado. Outros autores o situam, em seus trabalhos experimentais, entre 12.24 e 10.91 (YOO, M., et al, 2013) e de 11.8 na publicação (FLEISCHER, C. et al, 1996).

Desde o inicio até o minuto 125, aproximadamente, a porcentagem de CO_2 no gás na saída é muito baixo. O CO_2 é introduzido pela parte inferior, reagindo com o NaOH da coluna faz com que a concentração de CO_2 no gás seja muito baixa. A partir desse momento, a porcentagem de CO_2 aumenta até o minuto 175, mais ou menos, para depois chegar a um valor de 5.1%CO_2 e ficar constante. A reação que acontece nos primeros minutos tem uma cinética maior como disse (YOO, M., et al, 2013).

Esse comportamento pode ser observado em outros trabalhos experimentais. Acontece um aumento muito acentuado da porcentagem de CO_2 nos gases na saída, durante a diminuição do pH até o ponto de inflexão. Após o valor de CO_2 fica constante, ligeiramente inferior à porcentagem de CO_2 na entrada. (YOO, M., et al, 2013)

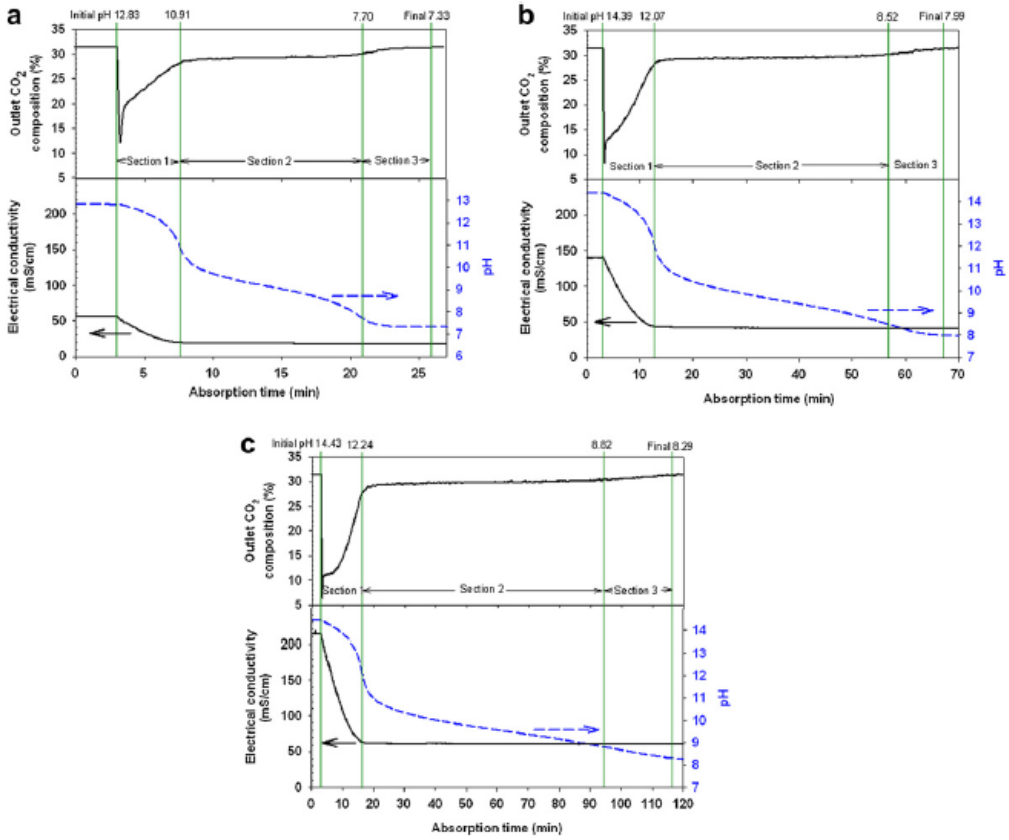


Figura 15: Resultados experimentáis (MIRAN YOO)

Conforme outros autores, o primeiro ponto de inflexão coincide no tempo com aumento da concentração da saía dos gases exaustos de CO_2.

Nos resultados experimentais, pode se observar como o pH diminui e se aumenta o CO_2 nos gases na saída. Porém, não acontece ao mesmo tempo. Uma explicação possível pode ser que o dado de pH somente representa o que acontece

na parte inferior da coluna, por causa de que coincidem no mesmo ponto a introdução de CO_2 com o lugar de amostragem de pH.

7.2. CO_2 INTRODUZIDO Y ABSORVIDO

Na tabela abaixo mostram-se os resultados do balanço de CO_2 feito na coluna. Aparecem o número de moles de CO_2 que foram absorvidos e introduzidos na coluna, de forma acumulativa. O numero de moles absorvidos já foi calculado anteriormente. Isso significa, por exemplo, que até o minuto 43, foram introduzidos 878 moles de CO_2, dos quais 846 foram absorvidos pela solução de NaOH.

Tabela 13: CO_2 absorvido acumulado e CO_2 introduzido acumulado no tempo.

Tempo (min)	CO_2 absorvido acumulado (mmol)	CO_2 introduzido acumulado (mmol)
15	386	398
28	719	744
43	1106	1142
49	1261	1301
62	1595	1647
77	1980	2045
89	2280	2364
100	2555	2656
112	2858	2974
126	3199	3346
145	3558	3851
153	3704	4063
163	3874	4329
177	3993	4701
192	4104	5099
204	4189	5418
217	4283	5763

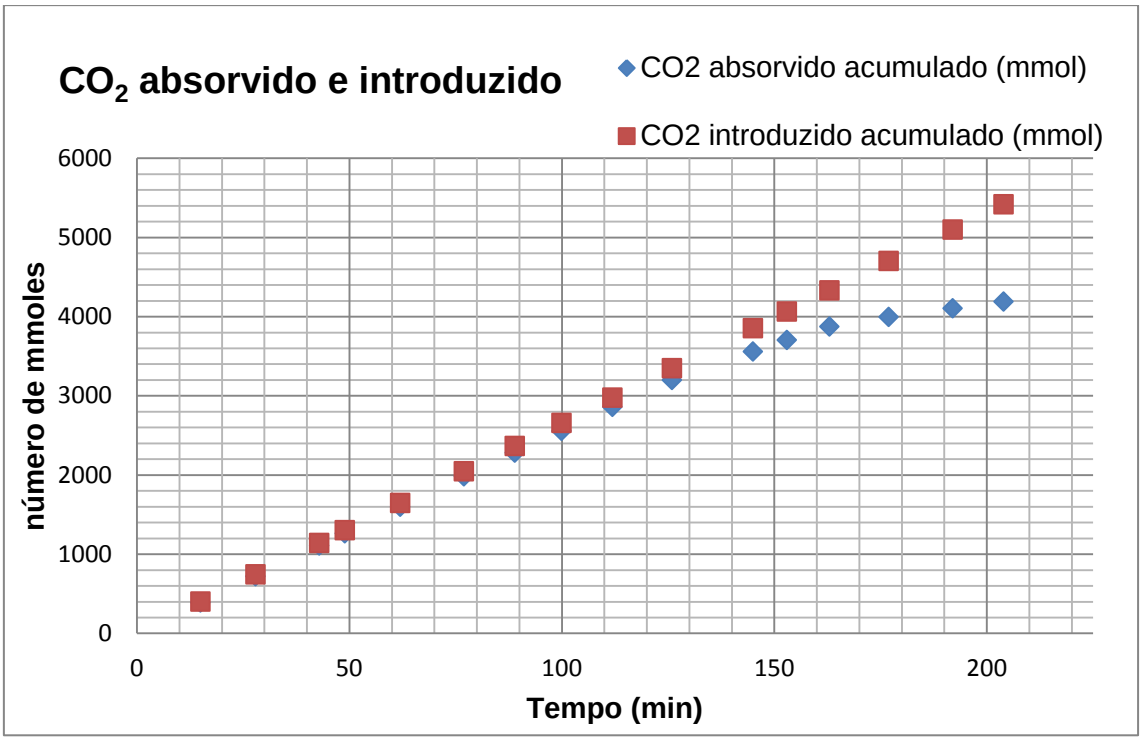


Figura 16: CO_2 absorvido acumulado e CO_2 introduzido acumulado no tempo.

Até o minuto 125, aproximadamente, quase todos os moles de CO_2 introduzidos foram absorvidos, uns 3.5moles. Desta parte em diante, a diferencia dos moles introduzidos e absorvidos é cada vez maior. Nos momentos finais, essa diferença alcança um valor de 1.5 mol de CO_2.

7.3. A PORCENTAGEM DE CO_2 QUE ESTÁ SENDO ABSORVDO E RENDIMENTO DE ABSORÇÃO DA COLUNA. RELAÇÃO ENTRE CO_2 ABSORVIDO E MOLES DE NaOH

A seguinte tabela tem os resultados da porcentagem de CO_2 que está sendo absorvida nesse instante. O rendimento da absorção da coluna e a relação entre os número de moles absorvidos de CO_2 com relação ao numero de moles de NaOH iniciais.

Tabela 14: Porcentagem de CO_2 que está sendo absorvido e Rendimento de absorção na coluna. Relação entre CO_2 absorvido e moles de NaOH.

Tempo (min)	% de CO_2 que está sendo absorvido nesse instante	Rendimiento de la columna (%)	moles CO_2 absorvidos /moles NaOH)*100
15	97	97	5
28	96	97	9
43	97	97	14
49	97	97	16
62	97	97	20
77	97	97	25
89	94	96	28
100	94	96	32
112	95	96	36
126	92	96	40
145	71	92	44
153	69	91	46
163	64	89	48
177	32	85	50
192	28	80	51
204	27	77	52
217	27	74	54

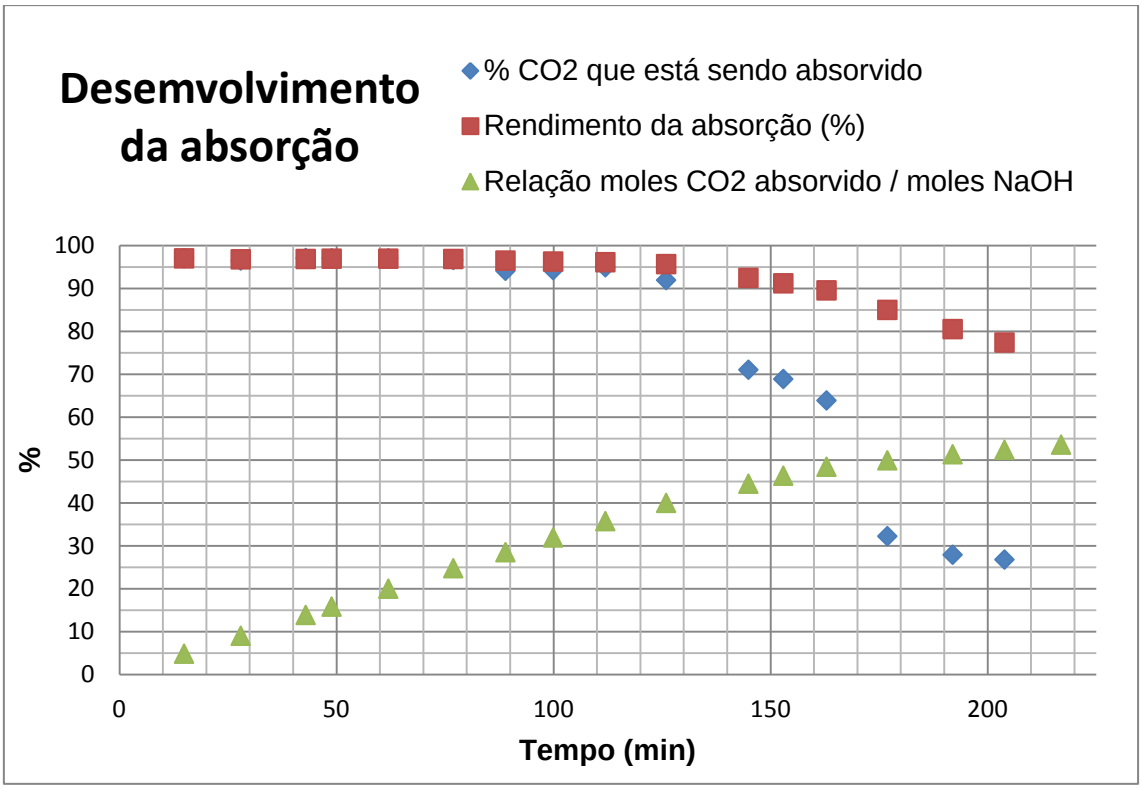


Figura 17: Porcentagem de CO_2 que está sendo absorvido e Rendimento de absorção na coluna. Relação entre CO_2 absorvido e moles de NaOH.

A Medida que avança a absorção no tempo, a quantidade de CO_2 que é possível ser absorvida é menor, como é representado. No inicio são absorvidos 96% de CO_2 introduzido, até que no minuto 125, aproximadamente, ainda é menos absorvido, até chegar a um valor de 27%. O rendimento da reação até o minuto 125 é 97%, apos vai caindo até 74%.

Pode ser estudado também como é aproveitado o NaOH, por meio da relação moles de CO_2 absorvidos respeito NaOH introduzido. (FLEISCHER, C. et al, 1996). Quando todo o NaOH reage, a concentração de CO_3^{-2} é máxima, como pode ser conferido na seguinte figura. Para que isso acontecer, deve ser introduzido a metade de moles de CO_2, respeito NaOH. Essa relação foi procurada nos resultados experimentais.

O instante que reproduz estas condições é aquele do minuto 177. Nesse momento, as perdas de CO_2 são de 0.707 moles de CO_2. Porém não pode ser determinado a fração molar dos íons na solução por causa de não ter o dado de pH correto respeito o tempo.

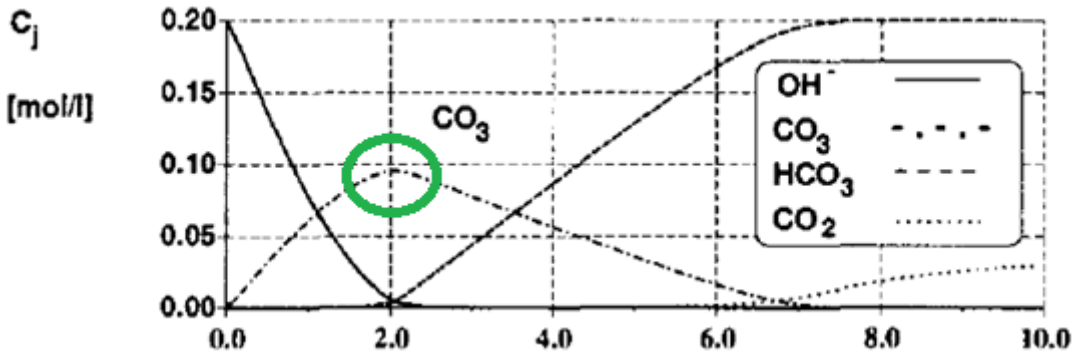


Figura 18: Concentração das espécies respeito o tempo.

7.4. DETERMINAÇÃO FRAÇÕES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CO_3^{-2} e HCO_3^-. PRODUÇÃO DE Na_2CO_3.

Após fazer a absorção, o conteúdo da coluna foi vertido em uma garrafa, homogeneizado e medido o pH. O valor foi de 12.1 e agora é possível determinar a fração de carbonato como as relações seguintes, ou, graficamente a partir da figura que sigue.

$$\alpha_{CO_3^{-2}} = \frac{Ka_1 \cdot Ka_2}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot Ka_1 + Ka_1 \cdot Ka_2}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[H^+] \cdot Ka_1}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot Ka_1 + Ka_1 \cdot Ka_2}$$

Os valores de pKa_1 e pKa_2 são conhecidos foram tomamos do trabalho experimental de (RIZZO, A., 2012). A partir do dado de pH, calcula-se concentração de $[H^+]$, o valor é de: $7.94 \cdot 10^{-13}$.

pKa_1=6.30 → Ka_1 =$4.99 \cdot 10^{-7}$.

pKa_2=10.31 → Ka_2 =$4.89 \cdot 10^{-11}$.

Cálculo da fração do íon carbonato:

$$\alpha_{CO_3^{-2}} = \frac{Ka_1 \cdot Ka_2}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot Ka_1 + Ka_1 \cdot Ka_2}$$

$$= \frac{4{,}99 \cdot 10^{-7} \cdot 4{,}89 \cdot 10^{-11}}{(7.94 \cdot 10^{-13})^2 + 7.94 \cdot 10^{-13} \cdot 4{,}99 \cdot 10^{-7} + 4{,}99 \cdot 10^{-7} \cdot 4{,}89 \cdot 10^{-11}}$$

$$= 0.984$$

Cálculo da fração de íon bicarbonato:

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[H^+] \cdot Ka_1}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot Ka_1 + Ka_1 \cdot Ka_2}$$

$$= \frac{7.94 \cdot 10^{-13} \cdot 4{,}99 \cdot 10^{-7}}{(7.94 \cdot 10^{-13})^2 + 7.94 \cdot 10^{-13} \cdot 4{,}99 \cdot 10^{-7} + 4{,}99 \cdot 10^{-7} \cdot 4{,}89 \cdot 10^{-11}}$$

$$= 0.016$$

A fração molar de CO_3^{-2} é de 0.984 e por tanto a concentração é de 0.984 M Na_2CO_3.

A concentração total, C_T, é 1M, conforme à solução NaOH 2M, e a estequiometria da reação produzida.

$$CO_2(aq) + 2OH^-(aq) \leftrightarrow CO_3^{-2}(aq)$$

$$C_{CO_3^{-2}} = C_T \cdot \alpha_{CO_3^{-2}} = 1M \cdot 0.984 = 0.984M = C_{Na_2CO_3}$$

$$C_{HCO_3^-} = C_T \cdot \alpha_{HCO_3^-} = 1M \cdot 0.016 = 0.016M = C_{NaHCO_3}$$

A massa produzida de cada espécie é de:

$$0.984 \frac{molNa_2CO_3}{L} \cdot 4L \cdot \frac{105.99\ gr}{molNa_2CO_3} = 417 gNa_2CO_3$$

$$0.016 \frac{molNaHCO_3}{L} \cdot 4L \cdot \frac{84.1\ gr}{molNaHCO_3} = 5 gNaHCO_3$$

Produção de Na_2CO_3 é a seguinte.

$$417 \frac{gNa_2CO_3}{carga\ do\ reator}$$

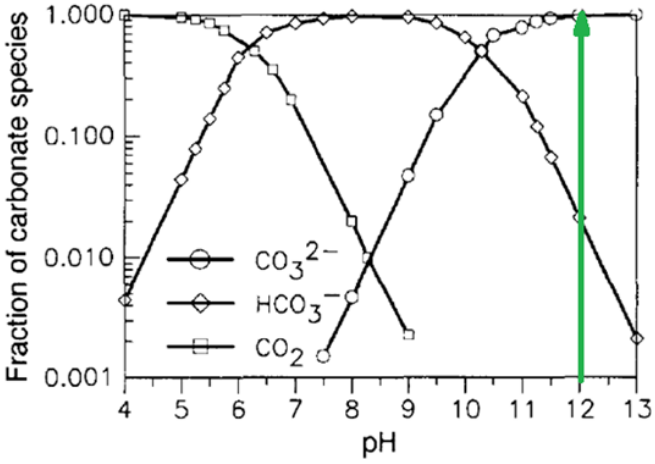


Figura 19: Fração das espécies de carbonato vs pH.

Seria interessante estudar o aproveitamento de CO_2 nos gases exaustos, na saída da coluna e assim evitar a sua emissão no ar.

8. CONCLUSÃO

- ✓ No início pretendia-se trabalhar com um fluxo de gás de 10 litros/min com um teor de CO_2 de 5%. Porém, foi difícil regular corretamente os fluxos de CO_2 e de ar com a instrumentação disponível. A medida de concentração de gás introduzido foi de 6.6% CO_2.
- ✓ O valor de pH ao longo da absorção não representa o que está acontecendo no interior de toda a coluna. Não se esperava que o ponto de inflexão acontecesse no minuto 80, mas sim mais tarde, coincidindo como o aumento de concentração de CO_2 no fluxo da saída. O motivo é a coincidência da introdução de CO_2 com o amostragem do pH no mesmo ponto.
- ✓ Como conseqüência, as frações molares de cada espécie são diferentes na parte superior do que na parte inferior. Para que isso não aconteça deveria se homogeneizar o conteúdo dentro da coluna. Isso pode ser feito por meio de uma recirculação da solução desde a parte inferior à parte superior com uma bomba.
- ✓ Além disso, poderiam ser amostrado o pH em vários ponto a longe da coluna, e não somente pela parte inferior, adaptando a coluna para a amostragem. Outra opção que poderia ser estudada é a medida de pH de forma continua.
- ✓ A partir do valor de pH 12.1 na solução final homogeneizada indica que, após a absorção, as frações molares dos íons CO_3^{-2} e HCO_3^- e a concentrações e massa de Na_2CO_3 e $NaHCO_3$ são as seguintes:

$$\alpha_{CO_3^{-2}} = 0.984 \qquad \alpha_{HCO_3^-} = 0.016$$

$$C_{Na_2CO_3} = 0.984M \qquad C_{NaHCO_3} = 0.016M$$

$$m_{Na_2CO_3} = 417gNa_2CO_3 \qquad m_{NaHCO_3} = 5gNaHCO_3$$

A produção de carbonato de sódio é de:

$$417\frac{gNa_2CO_3}{carga\ do\ reator}$$

- ✓ A coluna preenchida de anéis parece ser sistema aceitável para realizar esse tipo de absorções. A absorção de CO_2 em uma solução de 4 litros de NaOH 2M, consegue-se absorver o 96% de CO_2 introduzido até o minuto 125 do experimento. Porém, após do minuto 125, a porcentagem de CO_2 absorvido diminui, chegando a um valor de 74% no final, minuto 217. Ate esse instante,

- ✓ os moles de CO_2 que entraram na coluna foram 5.8, dos quais, 4.3 foram absorvidos e 1.5 escaparam da coluna.
- ✓ A máxima concentração de CO_3^{-2} é conseguida no minuto 177, quando tem reagido 4 moles de CO_2 como 8 moles de NaOH. Ate esse instante, foi absorvido um 85% do CO_2 total introduzido na coluna. As perdas de CO^2 são de 0.7 moles.
- ✓ Não foram observados a formação de precipitados no interior da coluna.
- ✓ A coluna preenchida de anéis parece ser um sistema aceitável para realizar esse tipo de absorções. O contato entre as fases proporcionado pelos anéis foi bom, mas seria interessante repetir o experimento, com outro tipo ou tamanho de anéis e tentar melhorar a absorção.
- ✓ Outros trabalhos seriam variar o teor de CO_2 no gás mantendo o fluxo de gás constante ou variar o fluxo de gás introduzido, mantendo o mesmo teor de CO_2, respeito este trabalho para melhorar a absorção.
- ✓ Em trabalhos futuros deve se operar em contínuo, com soluções de NaOH mais concentradas. No caso de precipitar carbonato, seria transferido para um segundo reator.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEEL, Banco de informações de geração, Disponível em <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm> Acessado: Novembro de 2013.

ARPEL, DISPOSIÓN Y TRATAMIENTO DEL AGUA PRODUCIDA. Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural en Latinoamérica y El Caribe. Disponível em: <http://www.arpel.org> Acessado em: junho de 2013

BANYOPADHYAY, A., et at., 2012, "CO_2 capture in a spray column a critial flow atomizer", ***Separation and Purification Tecnology***, v. 94, pp. 104-114.

CARVALHO, F., 2012, *Estudo de metodologias para determinação de iodeto em águas produzidas de reservatórios de petróleo para sua utilização como traçador.* Tese de D.Sc., Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

CHEMICAL BOOK: Disponível em:
<http://www.chemicalbook.com/CASEN_144-55-8.htm> Acesso: Setembro de 2013
<http://www.chemicalbook.com/CASEN_497-19-8.htm> Acesso: Setembro de 2013

DIXON, D., et al., 2012, *Gas Absorption into a Liquid in a Packed Column.* CHE 4002, CEAT Labs, Oklahoma State Universitiy.

FISHER SCITIFIC, Chemical Stockroom Handbook, Disponível em <http://filestore.fishersci.com/cmsassets/downloads/segment/Scientific/pdf/Chemicals/Stockroom/Chemical_Stockroom_Handbook.pdf> Acessado: Setembro de 2013.

FLEISCHER, C. et al., 1996, "Detailed modeling of the chemisorption of CO_2 into NaOH in a buble column", ***Chemical Engineering Science***, v. 51, n.10 pp. 1715-1724.

FRENEDA, A.R., 2010, *Emissão de CO_2 na geração de energia oriunda de termelétricas movidas a combustível fóssil: considerações a respeito da instrução normativa ibama n°. 7*. Monografia, Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.

GOMEZ, R.M., 2006, *Remoção de amônia em águas produzidas na exploração do petróleo em áreas offshore*. Tese de D.S. IQ/UFRJ, Universidad Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HENRY J., 1940, "Absorption of Carbon Dioxide in Aqueous Alkalies", ***Ind. Eng. Chem.*** 1940, *32* (7), pp. 970-972.

HIKITA, S. et al., 1976, "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Sodium Hydroxide and Sodium Carbonate-Bicarbonate Solutions", ***The Chemical Engineering Journal***, v. 11, pp.131-141.

KIANPOUR, M., 2012, "Experimental and modeling of CO_2 capture by dry sodium hydroxide carbonation", ***Chemical Engineering Reseach and Desing***, v. 90, pp. 2041-2050.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P, 1998, Operaciones Unitárias en Ingeniería Química. **4 ed. McGraw Hill.**

RIZZO, A, 2013, *Absorção de CO_2 e perda de NH_3*, Instituto de química, LAM - UFRJ.

RIZZO, A, 2012, *Estudo físico-químico da precipitação do bicarbonato de sódio em salmoura (NaCl),* Instituto de química, LAM - UFRJ.

RIZZO, A, 2012, *Método de turbidimetría para determinação de CO_2 em gases de exaustão do reator de produção de $NaHCO_3$,* Instituto de química, LAM - UFRJ.

WILSON, I. D., 2004, *Gas-Liquid Contact Area of Random and Structured Packing.* Thesis, Master of Science in Engineering, University of Texas at Austing,

YINCHENG, G. et al., 2011, “Compation of removal efficiencies of carbon dioxide between aqueous ammonia and NaOH solution in a fine spray column”, **Energy Procedia** v.4, pp. 512-518.

YOO, M., et al., 2013, “Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueos solution”, **Journal of Environmental Management**, v. 114, pp. 512-519

ZUBIZARRETA, I., 2013, "Apuntes de la asignatura de Tecnología Química Industrial", Universidad Politécnica de Madrid.

ANEXO A: CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Os reativos utilizados foram $NaHCO_3$ em pó, uma solução 12mM saturada y filtrada de $Ca(OH)_2$ e água destilada.

DESCRIPÇÃO DO PROCEDIMIENTO:

Para construir a curva de calibração é preciso preparar uma solução de $CaCO_3$ 10mM a partir de uma solução de $Ca(OH)_2$ e $NaHCO_3$ em pó. A faixa de trabalho da curva de calibração é de 1 a 10mM de $CaCO_3$.

500mL da solução de $Ca(OH)_2$ foram colocados no globo volumétrico onde foi adicionado $NaHCO_3$ para, assim, formar $CaCO_3$.

É preciso utilizar uma massa de $NaHCO_3$ para formar 5mmol de $CaCO_3$.

$$5mmol * \frac{1mol}{1000mmol} \cdot \frac{84{,}01g}{mol} = 0{,}4200g$$

para que em 500mL o concentração final seja de,

$$\frac{5mmol}{0{,}5L} = 10mmol/L = 10mM\ de\ CaCO_3.$$

Moles de $Ca(OH)_2$ estão em excesso

$$500mL * \frac{12mmol}{litro} L * \frac{1L}{1000mL} = 6mmolCa(OH)_2$$

A reação de $NaHCO_3$ e $Ca(OH)_2$ é produzida mol a mol. Isso significa que na solução somente ficará $Ca(OH)_2$.

0,4247g $NaHCO_3$ foram pesados na balança para depois obter uma solução com a seguinte concentração de $CaCO_3$.

$$0{,}4247gNaHCO_3 \cdot \frac{1mol}{84.01gNaHCO_3} \cdot \frac{1000mmol}{1mol} = 5{,}055mmolNaHCO_3$$

$$\frac{5{,}055mmolNaHCO_3}{0{,}5L} = 10{,}11mM = 0{,}01011M\ NaHCO_3 \rightarrow\ 0{,}01011M\ CaCO_3.$$

A partir dessa solução 0,01011M $CaCO_3$ foram preparadas soluções com diferentes concentrações, as quais serão cada um dos pontos da curva. Para isso, foram pegados volumes de 5 a 50 mL de solução $CaCO_3$ e diluídos em globos volumétricos de 50 ml, volumando com água destilada. As soluções têm aproximadamente as concentrações seguintes: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10mM e foram submetidas à leitura da Transmitância(%). Os resultados aparecem no apartado de Resultados experimentais.

CURVA DE CALIBRAÇÃO $CaCO_3$

A tabela e o gráfico abaixo são os resultados experimentais da curva de calibração. Na coluna do meio aparece a concentração dessas soluções e na terceira coluna os resultados da medida de transmitancia no espectrofotômetro a que foram submetidas as soluções.

Volume de solução $CaCO_3$ (mL)	**Concentração $CaCO_3$ (mmol/L)**	**Transmitância (%)**
50	10,1	40,7
45	9,1	43,8
40	8,1	46,5
35	7,1	52,8
30	6,1	58,4
25	5,1	62,6
20	4,0	68,2
15	3,0	74,5
10	2,0	83,6
5	1,0	91,6

Tabela 15: Dados curva de calibração

Como foi explicado na base teórica, os resultados de concentração de $CaCO_3$ (mmol/l) vs. Transmitancia (%) são relacionados mediante uma função logarítmica. Essa foi feita em EXCEL.

A equação que relaciona a concentração de $CaCO_3$ (mmol/l) com a Transmitancia (%) é a seguinte:

$$y = -11 \cdot Ln(x) + 50,93$$

O eixo "y" representa a concentração de $CaCO_3$ (mmol/L) e o eixo "x" a Transmitância (%). Foi escolhido assim para introduzir o valor da transmitancia (%) e obter o resultado da concentração para cada amostra, de um jeito mais fácil e rápido.

O ajuste matemático é bom, pode se conferir com o valor R=0.996, próximo a 1.

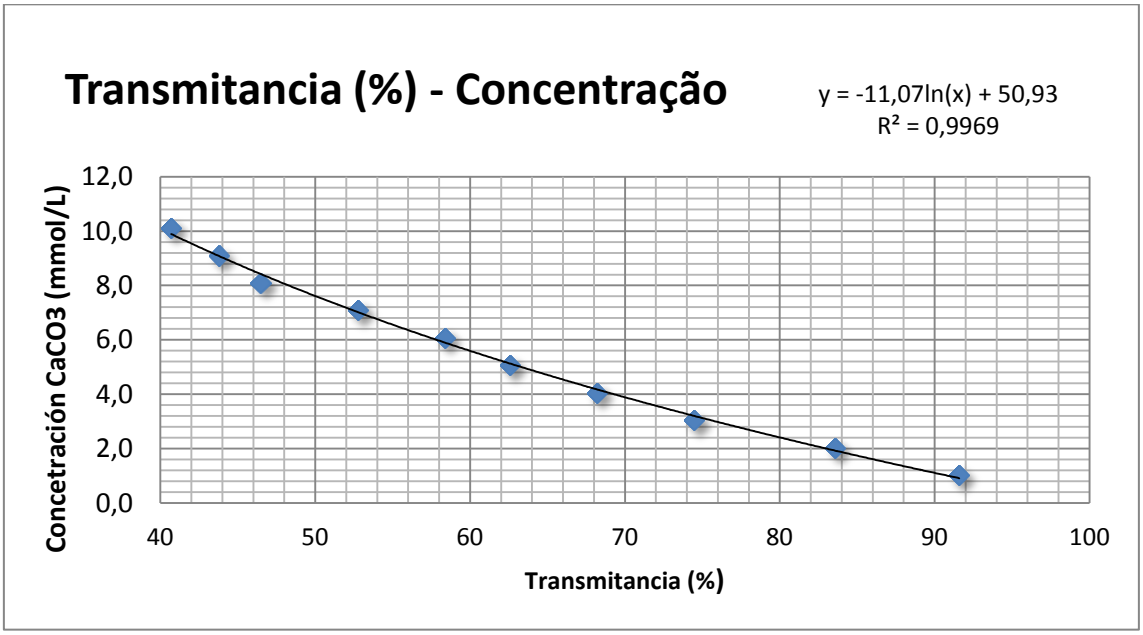


Figura 20: Curva de calibração, concentração $CaCO_3$ - Transmitancia.

ANEXO B – COLETA DAS AMOSTRAS

PREPARAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA INICIAR A ABSORÇÃO:

Ter a certeza que a válvula inferior da coluna está fechada e introduzir os 4 litros da solução de NaOH 2M pela parte superior e fechar a coluna. Manter abertas as válvulas para colher amostras no fluxo de entrada de gás até conseguir regular os fluxos de ar e de CO_2 nos respectivos rotâmetros.

Ao ligar o compressor, manter aberta a válvula de agulha. Pelo rotâmetro de ar introduzem-se 9,5 litros/min. Abre-se a válvula da bala de CO_2 e introduz-se 0.5litros/min. O fluxo dos gases têm uma relação volumétrica próxima a 5% de CO_2.

No caso da vazão de ar, é usado um rotâmetro cujo alcance é de 0 a 1,5 Nm^3/h. Como têm que ser introduzidos 9 litros ar/min, torna-se necessário conduzir a uma transformação de litros/min a Nm^3/h. Primeiro mudar para as unidades m^3/h, para depois considerar as condições normais.

$$\frac{9.5\ \text{litros de ar}}{\text{min}} \cdot \frac{1\text{m}^3}{1000\ \text{litros}} \frac{60\text{min}}{\text{h}} = 0.57 \frac{\text{m}^3}{h}$$

É preciso considerar, pelo menos inicialmente, a seguinte correção do volume. É necessário transformar o volume de entrada desejado, $0.57m^3/h$, ao volume de entrada que tem que ser indicado no rotâmetro, o qual trabalha em Nm^3/h.

Para realizar a correção, utiliza-se a equação dos gases ideais, PV=nRT, e estabelecem-se as condições normais e de trabalho que seguem.

-Condições normais (P=1atm, T=0ºC=273,15K):

$$\text{PV} = \text{nRT} \ \rightarrow 1\text{atm} \cdot \text{V}\left(\frac{\text{N}m^3}{\text{h}}\right) = \text{nR} \cdot 273.15\text{K}$$

- Condições de operação (P=1atm, T=25ºC, V=0.54m3/h):

$$\text{PV} = \text{nRT} \ \rightarrow 1\text{atm} \cdot 0.57\left(\frac{m^3}{\text{h}}\right) = \text{nR} \cdot (273.15 + 25)\text{K}$$

Dividindo as expressões

$$\frac{1\text{atm} \cdot \text{V}\left(\frac{\text{N}m^3}{\text{h}}\right)}{1\text{atm} \cdot 0.57\left(\frac{m^3}{\text{h}}\right)} = \frac{\text{nR} \cdot 273.15\text{K}}{\text{nR} \cdot (273.15 + 25)\text{K}} \rightarrow \text{V}\left(\frac{\text{N}m^3}{\text{h}}\right) = 0.57 \frac{273.15\text{K}}{(273.15 + 25)\text{K}} = 0.52 \frac{\text{N}m^3}{\text{h}}$$

A diferença entre os valores 0.57 m^3/h e 0.52 Nm^3/h não é muito grande. Porém, no rotâmetro foi indicado o valor 0.52 Nm^3/h para a vazão de ar. Durante o

experimento, foi indicado esse valor no rotâmetro, sendo difícil ter a certeza de indicar o valor exato devido à escala do rotâmetro.

DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO PARA A COLETA DAS AMOSTRAS DE GÁS

Após regular o fluxo de CO_2 e ar na entrada da coluna, a válvula de perto da zona para o amostragem dos gases na entrada é fechada. Nesse momento, começa a entrar o gás na coluna e começa-se a contagem do tempo.

Os gases de entrada e saída são amostrados em seringa de injeção e depois reagidos com a solução saturada de $Ca(OH)_2$ 12mM no interior da mesma seringa, estando totalmente isolado. Essa amostragem deve ser feita com ajuda de agulhas ligadas à seringa de injeção espetadas nas tubulações de entrada e saída de gases. O procedimento é explicado em vários passos:

A seringa com a válvula encaixada é espetada na tubulação durante a amostragem. A válvula da seringa é aberta e a válvula da tubulação também é aberta para possibilitar a retirada de gases, na entrada ou na saída da coluna. Após da amostragem a válvula é fechada para não perder gás, assim como a válvula na tubulação de extração da amostra para evitar vazamentos no reator. A quantidade de gás e solução de $Ca(OH)_2$ vai depender da concentração estimada de CO_2 nos gases. Vai ser explicado abaixo.

A pressão no interior da seringa é maior do que a pressão ambiente, de modo que, é preciso equilibrá-las. Coloca-se a seringa em posição vertical e abre-se a válvula da seringa. É agora quando pode ser excluído parte dos gases até conseguir o volume desejado destes, por exemplo 40mL. O volume de cada amostra de gás e de solução de $Ca(OH)_2$ aparecem na tabela nos resultados experimentais.

Um volume de solução de $Ca(OH)_2$ é sugada, por exemplo 10 mL, para o interior da seringa com a válvula, a qual é fechada. Para facilitar o contato entre os reagentes deve-se agitar a seringa durante um 1 minuto.

Da mistura resultante, obtém-se uma solução $CaCO_3$ precipitado que é transferido para um frasco numerado. Este procedimento foi repetido a cada 10-15 minutos aproximadamente para o gás de saída e 4 vezes na entrada de gás na coluna, para conferir a quantidade de CO_2 que na verdade está sendo introduzida, apesar de ter selecionado um valor no rotâmetro. Após terminar a experiência, todas as amostras foram submetidas à leitura de transmitância (%) no espectrofotômetro.

O volume de gás amostrado foi previamente estimado para que tivesse uma quantidade de CO_2 suficiente, mas não excessiva, que após de reagir com $Ca(OH)_2$, o concentração de $CaCO_3$ fique dentro da faixa de trabalho da curva de calibração.

Exemplo: 10ml de solução $Ca(OH)_2$ e 40ml de gás.

$$40\text{ml gas entrada} \cdot \frac{5\text{ml}CO_2}{100\text{ml gas entrada}} \cdot \frac{1\text{mmol } CO_2}{25\text{ml}CO_2} = 0.08\text{mmol}CO_2$$

$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

$$0.08\text{mmol}CO_2 \cdot \frac{1\text{mmol}CaCO_3}{1\text{mmol } CO_2} = 0.08\text{mmol}CaCO_3$$

As moles de $Ca(OH)_2$ devem estar em excesso respeito o CO_2.

$$12\frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 10\text{ml} \cdot \frac{1\text{L}}{1000\text{ml}} = 0.12\text{mmol } Ca(OH)_2$$

Os 0.08mmol$CaCO_3$ num volume de 10ml tem o concentração seguinte.

$$\frac{0.08mmol\text{CaCO}_3}{10ml} \cdot \frac{1000mL}{L} = 8\frac{\text{mmol}}{\text{L}} = 8mM$$

que fica dentro do intervalo 1-10mM da faixa de trabalho da curva de calibração.

DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO PARA A COLETA DAS AMOSTRAS DE pH

A amostragem do pH foi realizada imediatamente depois da amostragem de gás, a cada 10-15 minutos aproximadamente. Abria-se a válvula da coluna e tomava-se 20mL de solução em um becker. Esse volume era submetido à leitura de pH no pH-metro. Após era introduzido na coluna pela parte superior da tubulação lateral da coluna.

ANEXO C - CÁLCULOS PREVIOS Á ABSORÇÃO

REATIVOS

A solução de absorvente foi introduzida na coluna: quatro litros de solução de NaOH 2M, ou seja, 8 moles de NaOH.

A fase gasosa consiste em um fluxo: 10 litros gás/min. O teor de CO_2 na corrente de gás deve ter uma baixa concentração no ar, cerca de 5-20%. Por isso, é escolhido 0.5 litrosCO_2 / min e 9.5 litros ar / min. Neste caso, as condições e os meios disponíveis, para a concentração de CO_2 na entrada é a seguinte:

$$\frac{0.5 \text{ litro } CO_2/\text{min}}{0.5 \text{ litro } CO_2/\text{ min} + 9.5 \text{ litros de ar / min}} \cdot 100 = 5\%\text{v } CO_2$$

Este valor é teórico, porém, foram coletadas amostras de gás na entrada da coluna para conhecer exatamente o CO_2 que era inserido na coluna. Estas amostras são designadas pelos nomes de E1, E2, E3 e E4.

UNIDADES DOS ROTÁMETROS REATIVOS

No caso do rotâmetro de CO_2 não existe nenhum problema porque trabalha nas unidades de litros gás/min. Este rotâmetro tem um alcance de trabalho de 0 a 15 litros gás/min.

No caso da vazão de ar, é usado um rotâmetro cujo alcance é de 0 a 1,5 Nm3/h . Como devem ser introduzidos 9.5 litros ar/min, tornou-se necessário transformar de litros/min a Nm^3/h. Primeiro transformou-se as unidades m^3/h, para depois considerar as condições normais. Primeiro á unidades m^3/h, para depois considerar as condições normais.

$$\frac{9.5 \text{ litros de ar}}{\text{min}} \cdot \frac{1\text{m}^3}{1000 \text{ litros}} \frac{60\text{min}}{\text{h}} = 0.57 \frac{\text{m}^3}{h}$$

É preciso considerar, pelo menos inicialmente, a seguinte a correção do volume. É necessário transformar o volume de entrada desejado, 0.57 m^3/h, ao volume de entrada que tem que ser indicado no rotâmetro, o qual trabalha em Nm^3/h.

Para realizar a correção, utiliza-se a equação dos gases ideais, PV=nRT, e estabelecem-se as condições normais e de trabalho que seguem.

-Condições de normais (P=1atm, T=0ºC=273,15K):

$$\text{PV} = \text{nRT} \rightarrow 1\text{atm} \cdot \text{V}\left(\frac{\text{N}m^3}{\text{h}}\right) = \text{nR} \cdot 273.15\text{K}$$

- Condições de operação (P=1atm, T=25ºC, V=0.54m^3/h):

$$\mathrm{PV = nRT} \rightarrow \mathrm{1atm} \cdot 0.57\left(\frac{m^3}{\mathrm{h}}\right) = \mathrm{nR} \cdot (273.15 + 25)\mathrm{K}$$

Dividindo as expressões

$$\frac{\mathrm{1atm} \cdot \mathrm{V}\left(\frac{\mathrm{N}m^3}{\mathrm{h}}\right)}{\mathrm{1atm} \cdot 0.54\left(\frac{m^3}{\mathrm{h}}\right)} = \frac{\mathrm{nR} \cdot 273.15\mathrm{K}}{\mathrm{nR} \cdot (273.15 + 25)\mathrm{K}} \rightarrow \mathrm{V}\left(\frac{\mathrm{N}m^3}{\mathrm{h}}\right) = 0.57\frac{273.15\mathrm{K}}{(273.15 + 25)\mathrm{K}} = 0.52\frac{\mathrm{N}m^3}{\mathrm{h}}$$

A diferença entre os valores 0.57 m^3/h e 0.52 Nm^3/h não é muito grande. Porém, no rotâmetro foi indicado o valor 0.52Nm^3/h para a vazão de ar. Durante o experimento, foi indicado esse valor no rotâmetro. Sendo difícil saber com certeza o valor exato do ar que entra por causa da escala do rotâmetro.

TEMPO ESTIMADO

Por estequiometria, para produzir o carbonato de sódio em solução, é preciso introduzir 4 moles de CO_2,

$$\mathrm{2NaOH(aq) + CO_2\ (aq) \rightarrow Na_2CO_3\ (aq)}$$

Foi feito um calculo estimativo do tempo para produzir a reação, só para ter uma pequena idéia da duração, sem ter em conta outros aspeto como a cinética da reação ou se tiver um bom contato entre as fases líquido e gás.

$$8\ \mathrm{moles\ NaOH} \cdot \frac{1\ \mathrm{mol\ CO_2}}{2\ \mathrm{mol\ NaOH}} \cdot \frac{25\ \mathrm{litros\ CO_2}}{\mathrm{mol\ CO_2}} \cdot \frac{\mathrm{min}}{0.5\ \mathrm{litro\ CO_2}} = 200\ \mathrm{min}$$

FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS.

O número de moles de NaOH é de 8 na coluna. Se formar todo o NaOH em Na_2CO_3, formar-se-iam 424,0 g Na_2CO_3.

2NaOH + CO_2 --> Na_2CO_3 + H_2O

$$8\ \mathrm{moles\ NaOH} \cdot \frac{1\mathrm{mol}\ Na_2CO_3}{2\mathrm{mol\ NaOH}} \cdot \frac{105.99gNa_2CO_3}{\mathrm{mol}\ Na_2CO_3} = 424.0\mathrm{g}Na_2CO_3$$

em um volume de 4 litros, a concentração é de:

$$\frac{424.0\mathrm{g}Na_2CO_3}{4\mathrm{Litros}} = 106\mathrm{g/L}$$

Não se produz precipitação de Na_2CO_3 por causa de tiver uma concentração menor a 220g/L na coluna.

Se seguir introduzindo CO_2 na solução, o carbonato transforma-se em bicarbonato e formar-se-iam:

$CO_3^{2-}(aq) + CO_2(aq) + H_2O(aq) \leftrightarrow 2HCO_3^-(aq)$

$CO_3^{2-}(aq) + H_2CO_3(aq) \leftrightarrow 2HCO_3^-(aq)$

$NaOH(aq) + CO_2(aq) \rightarrow NaHCO_3(aq)$

$$8 \text{ moles NaOH} \cdot \frac{1\text{mol } Na\text{H}CO_3}{\text{mol NaOH}} \cdot \frac{84.01 g Na\text{H}CO_3}{\text{mol } Na\text{H}CO_3} = 672.1\text{g}Na\text{H}CO_3$$

em um volume de 4 litros, a concentração é de:

$$\frac{672.1\text{g}Na\text{H}CO_3}{4\text{Litros}} = 168\text{g}Na\text{H}CO_3/\text{L}$$

Se alcançar esta concentração formar-se-ia o precipitado de esta espécie por ser maior do que 90g/L.

Na vista dos cálculos, utilizando-se uma solução NaOH 2M não se formaram precipitados na coluna para obter Na_2CO_3 em solução, mas sim para $NaHCO_3$