



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA



ALDAEL RIZZO CARNEIRO

ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DA PRECIPITAÇÃO DE BICARBONATO
DE SÓDIO EM SALMOURA ($\text{NaCl}_{(aq)}$)

RIO DE JANEIRO

2013

Aldael Rizzo Carneiro

ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DA PRECIPITAÇÃO DE
BICARBONATO DE SÓDIO EM SALMOURA ($\text{NaCl}_{(\text{aq})}$)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadores: Maria Lucia Couto Corrêa Pinto
João Alfredo Medeiros

Rio de Janeiro

2013

Aos meus pais, Jucelia Rizzo Carneiro e
Aldo da Cruz Carneiro por possibilitarem e
incentivarem a realização de um sonho do qual
compartilhamos.

AGRADECIMENTOS

A minha companheira, Maiana C. Kreff Avalone por ter se tornado incentivo maior e constante nestes últimos meses; Aos amigos Jonas Oliveira, Tulio Valentim, Raoni Schroeder, Matheus Soares, Loloano Claudionor da Silva, Diego Evan Gracioso, Franco de Castro e Diego Pereira Kling pela companhia ao longo de tantos anos; Aos amigos Maykon Paiva, Ismael Roxo, Diogo Cordeiro, Carlos Eduardo de Farias Cândido, Antonio Sette, Isabelle Ingrid, Nathalia M. Lino de Moura e Luis Felipe Duarte por constituírem a primeira parte da minha nova vida.

Aos professores Roberto B. Faria, Roberto Marchiori, Marcus Vinícius A. Fonseca, David Ernest Nicodem, Pierre Mothé Esteves, Márcio J. E. M. Cardoso e João Francisco Cajaíba da Silva por cumprirem exemplarmente com seus papéis de mestres; À senhora Sônia Maria Torres Bulhões pelo auxílio inestimável.

E em especial aos meu orientadores Maria Lucia C. C. Pinto, professora competente, sempre atenciosa e presente e ao meu grande mestre, Dsc. João Alfredo Medeiros, excelente professor e exemplo de ser humano e prestador de serviços à sociedade.

RESUMO

ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DA PRECIPITAÇÃO DO BICARBONATO DE SÓDIO EM SALMOURA (NaCl)

Aldael Rizzo Carneiro

Orientadores: Maria Lúcia Couto Corrêa Pinto, DQA - Instituto de Química - UFRJ
João Alfredo Medeiros, DQA - Instituto de Química - UFRJ

Estudo envolvendo levantamento bibliográfico sobre as técnicas atuais e em desenvolvimento para captura e conversão de CO₂ e obtenção experimental de constantes físico-químicas relacionadas à sua conversão em bicarbonato de sódio. O processo estudado se utiliza de solução de alta concentração salina (NaCl), hidróxido de amônio, como agente de captura e injeção de uma mistura contendo CO₂ diluído em ar comprimido (gases de exaustão). Valores como solubilidade do bicarbonato de sódio, bem como suas constantes de dissociação em sistemas com tais composições não estão disponíveis hoje na literatura, daí a necessidade do trabalho experimental para determinação dessas propriedades.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
1. 1 - OBJETIVOS	1
2. INTRODUÇÃO	2
2.1. EMISSÕES GLOBAIS E CICLOS DO CARBONO	2
2.1.1. Protocolo de Kyoto	2
2.1.2. Emissões globais	3
2.1.3. Ciclos do carbono	8
2.2. CAPTURA PONTUAL DE CO₂	10
2.2.1. Pré-combustão	12
2.2.2. Pós-combustão	13
2.2.3. Oxyfuel combustion	14
2.3. TECNOLOGIAS DE CAPTURA EXISTENTES	15
2.3.1. Absorção	15
2.3.1.1. Absorção química	15
2.3.1.2. Absorção física	18
2.3.2. Adsorção	19
2.3.2.1. Pressure swing adsorption (PSA)	19
2.3.2.2. Temperature swing adsorption (TSA)	20
2.3.2.3. Electrical swing adsorption (ESA)	21
2.3.3. Processos criogênicos	21
2.3.4. Membranas	22
2.3.5. Resumo das tecnologias	23
2.4. CONVERSÃO E APROVEITAMENTO DO CO₂	24

2.5. CONVERSÃO EM BICARBONATO DE SÓDIO	29
3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1. VALORES DA LITERATURA	31
3.2. MATERIAIS, MÉTODOS E RESULTADOS	33
3.2.1. Método Gravimétrico	33
3.2.1.1. Solubilidade do NaHCO_3 em função da salinidade	34
3.2.1.2. Solubilidade do NaHCO_3 em função da temperatura	36
3.2.1.3. Solubilidade do NaHCO_3 em uma mistura de NaCl e NH_4Cl em função da temperatura	37
3.2.2. Método Volumétrico	39
3.2.2.1. Solubilidade do NaHCO_3 em função da salinidade	40
3.2.2.2. Solubilidade do NaHCO_3 em função da temperatura	42
4. DISCUSSÃO	46
4.1. Influência da temperatura	46
4.2. Influência da salinidade	47
5. CONCLUSÃO	51
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
ANEXO A - Curvas de titulação das soluções saturadas de NaHCO_3 em diferentes soluções de NaCl	55
ANEXO B - Curvas de titulação das soluções saturadas de NaHCO_3 em NaCl 4M em diferentes temperaturas	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissões totais de CO ₂ em 2010 por região do planeta -----	5
Figura 2 - Emissões percentuais de CO ₂ pelos principais países ----- geradores em 2010	6
Figura 3 - Emissões de CO ₂ no Brasil em 2010 por cada fonte de emissão -----	7
Figura 4 - Ciclo natural do carbono -----	9
Figura 5 - Ciclo antropogênico do carbono -----	9
Figura 6 - Sequestro de CO ₂ em pré-combustão -----	13
Figura 7 - Sequestro de CO ₂ em pós-combustão -----	13
Figura 8 - Principais demandas globais do CO ₂ -----	25
Figura 9 - Tecnologias operando em altas vs. baixas concentrações de CO ₂ -----	28
Figura 10 - Influência da temperatura nas solubilidades de alguns sais ----- em g/L de água pura	33
Figura 11 - Curva de solubilidade do NaHCO ₃ em função da concentração ----- de NaCl a 25°C	35
Figura 12 - Solubilidade do NaHCO ₃ em solução 4,0M de NaCl em função ----- da temperatura	37
Figura 13 - Solubilidade do NaHCO ₃ em solução 4,0M de NaCl e 2,0M ----- de NH ₄ Cl em função da temperatura	38
Figura 14 - Curva de solubilidade do NaHCO ₃ em função da concentração ----- de NaCl, determinada por volumetria contra HCl	42
Figura 15 - Solubilidade do NaHCO ₃ em 4,000M de NaCl, em função ----- da temperatura, determinada por volumetria	44
Figura 16 - Comparação entre as solubilidades do NaHCO ₃ teórica e experimental ---	45
Figura 17 - Comparação entre as solubilidades do bicarbonato de sódio ----- previstas pelo efeito do íon comum e as obtidas experimentalmente pelos métodos gravimétrico e volumétrico	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Emissões de CO ₂ por região do planeta em 2010 - - - - -	4
Tabela 2 - Emissões percentuais de CO ₂ por região e por fonte, em 2010 - - - - -	4
Tabela 3 - Emissões de CO ₂ pelos principais países geradores em 2010 - - - - -	5
Tabela 4 - Emissões percentuais de CO ₂ pelos principais países geradores em 2010 - - - - -	6
Tabela 5 - Situação atual das tecnologias para captura de CO ₂ - - - - -	11
Tabela 6 - Principais prós e contras das tecnologias para captura de CO ₂ - - - - -	11
Tabela 7 - Demandas atual e futura potencial por CO ₂ em usos já existentes - - - - -	26
Tabela 8 - Demandas atual e futura potencial por CO ₂ em usos já existentes - - - - -	26
Tabela 9 - Solubilidades (g/L) de alguns sais em água pura e em função da temperatura - - - - -	31
Tabela 10 - Solubilidades (mol/L) de alguns sais em água pura e em função da temperatura - - - - -	32
Tabela 11 - Preparo de soluções de cloreto de sódio - - - - -	34
Tabela 12 - solubilidade do NaHCO ₃ em diferentes concentrações de NaCl a 25°C - - - - -	35
Tabela 13 - Solubilidade do NaHCO ₃ em NaCl 4,0M em diferentes temperaturas - - - - -	36
Tabela 14 - Solubilidade do NaHCO ₃ em solução mista de NaCl 4,0M e NH ₄ Cl 2,0M, em diferentes temperaturas - - - - -	38
Tabela 15 - Preparo de soluções de cloreto de sódio para o método volumétrico - - - - -	40
Tabela 16 - Titulação de solução saturada de NaHCO ₃ em água destilada a 25°C - - - - -	40
Tabela 17 - Titulação de solução saturada de NaHCO ₃ em NaCl 1,000M a 25°C - - - - -	41
Tabela 18 - Titulação de solução saturada de NaHCO ₃ em NaCl 2,001M a 25°C - - - - -	41
Tabela 19 - Titulação de solução saturada de NaHCO ₃ em NaCl 3,000M a 25°C - - - - -	41
Tabela 20 - Titulação de solução saturada de NaHCO ₃ em NaCl 4,000M a 25°C - - - - -	41
Tabela 21 - Solubilidade do NaHCO ₃ em função da concentração de NaCl a 25°C, determinada por volumetria - - - - -	41
Tabela 22 - Titulação de solução saturada de NaHCO ₃ em NaCl 4,000M a 25°C - - - - -	43
Tabela 23 - Titulação de solução saturada de NaHCO ₃ em NaCl 4,000M a 20°C - - - - -	43
Tabela 24 - Titulação de solução saturada de NaHCO ₃ em NaCl 4,000M a 15°C - - - - -	43
Tabela 25 - Titulação de solução saturada de NaHCO ₃ em NaCl 4,000M a 10°C - - - - -	43

Tabela 26 - Titulação de solução saturada de NaHCO_3 em NaCl 4,000M a 5°C - - - - -	43
Tabela 27 - Solubilidade do NaHCO_3 em solução 4,000M de NaCl , em - - - - - função da temperatura, determinada por volumetria	44
Tabela 28 - Solubilidades teóricas do NaHCO_3 considerando o efeito - - - - - do íon comum Na^+	48

1. OBJETIVOS

O presente trabalho de conclusão de curso tem como objetivos principais um levantamento bibliográfico sobre as tecnologias atuais, em uso ou desenvolvimento, aplicadas a captura, armazenamento e conversão de CO₂ e a determinação das solubilidades do bicarbonato de sódio em diversas soluções com diferentes concentrações salinas, importantes para um processo de captura e conversão química de dióxido de carbono em bicarbonato de sódio em um meio com altas concentrações de cloreto de sódio. A intenção do estudo experimental é entender a influência da presença de íons sódio e amônio em solução sobre a solubilidade do bicarbonato de sódio. O principal efeito esperado em sistemas concentrados é o do íon comum, superando o efeito cristalino. De posse dos resultados será possível determinar algumas condições ideais para o processo, entre elas a temperatura, a salinidade e os modelos de reator mais apropriados.

2. INTRODUÇÃO

2.1. EMISSÕES GLOBAIS E CICLOS DO CARBONO

2.1.1. Protocolo de Kyoto

O dióxido de carbono tem, nos últimos anos, assumido um papel extremamente importante na economia global, muito em parte impulsionado pelas políticas ambientais adotadas na maioria dos países do mundo. Estudos realizados especialmente nas últimas duas décadas vêm apontando um excesso relevante desse gás na natureza e colocando-o como responsável por grandes mudanças climáticas ocorridas no planeta ao considerá-lo um dos principais gases intensificadores do efeito estufa - o CO₂ representa aproximadamente 80% desses gases (ANDERSON, S., 2004) - e do recente aquecimento global (CROWLEY, T.J., 2000; KARL, T.R., 2003). Evidentemente os dados divulgados e especialmente, a influência do CO₂ podem e devem ser questionados, mas o fato é que estamos em um momento em que a destinação inteligente, principalmente em se tratando de reaproveitamento, se tornam necessárias e muito vantajosas economicamente. Mesmo que não cause distúrbios em escala global, os problemas pontuais são claros. Além do programa de créditos de carbono que recompensa empresas e países que reduzem suas emissões de gás carbônico, a utilização de uma matéria-prima disponível sem custos - ou até mesmo com créditos para seu recolhimento - é, no mínimo, lógica.

O grande passo para toda a atenção recente às mudanças climáticas se deu em dezembro de 1997 com a criação do protocolo de Kyoto (UNITED NATIONS, 1998; UNITED NATIONS, 2008). Este é um acordo internacional, assinado e ratificado por 192 países membros da ONU (UNITED NATIONS, 2012), incluindo o Brasil, que tem como principal objetivo o controle de gases considerados danosos ao meio ambiente. Dentre os signatários, 37 dos principais países industrializados se comprometeram a reduzir suas

emissões de gases tidos como intensificadores do efeito estufa e tem esses dados controlados pela ONU através do IPCC. O protocolo toma como gases estufa (ou Greenhouse Gases) o dióxido de carbono (CO_2), o metanol (CH_4), o óxido nitroso (N_2O), os hidrofluorcarbonos (HFC's), os perfluorcarbonos (PFC's) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6). A grande falha aqui é a não ratificação por parte dos Estados Unidos da América, que considerou o acordo e as medidas impostas por ele prejudiciais à economia norte americana.

2.1.2. Emissões globais

Os principais levantamentos de emissões dos gases estufa, especialmente de CO_2 , levam em consideração 5 fontes principais: queima de carvão, de combustíveis fósseis líquidos, combustíveis fósseis gasosos, produção de cimento e gases residuais de processos industriais e exploratórios (da prospecção de petróleo e gás natural, por exemplo), todos relacionados à queima de combustíveis fósseis.

Esses levantamentos e estimativas são muitas vezes questionados, seja por seu teor muitas vezes político, seja por sua tendência em focar fontes específicas ou até mesmo pela dificuldade em realizar uma pesquisa que aponte valores próximos da realidade.

Estimativas dão conta de que, aproximadamente 30% do total de emissões globais de CO_2 provêm da queima de combustíveis fósseis (DAVISON, J., 2007) o que, como veremos adiante, representa não somente um risco para a sociedade como também uma grande fonte de matéria prima para outros produtos através de conversão química. Dentro desses 30% estão incluídos a queima de 85 milhões de barris de petróleo (aproximadamente 12 milhões de toneladas), 8 bilhões de m^3 de gás natural e 16 milhões de toneladas de carvão (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2008).

Tomemos como fonte de dados para esse tipo de emissão o Carbon Dioxide Information Center (CDIAC, 2012), entidade ligada ao Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) e ativo desde 1982. As tabelas de 1 a 4 e os gráficos de 1 a 3 têm como fonte de dados o CDIAC e levam em conta somente as emissões provenientes de combustíveis fósseis.

Tabela 1 - Emissões de CO₂ por região do planeta em 2010*

Região	Carvão	Combustíveis Líquidos	Combustíveis Gasosos	Cimento	Gases Residuais	Total
América do Norte	2081765	2710310	1588789	52985	38555	6472403
América Latina	94958	745836	283185	58761	30028	1212767
Europa e Euroasia	1993275	2161016	2313511	169479	46942	6684224
Oriente Médio	36676	934278	677675	84931	61874	1795433
África	415997	440753	201959	67201	68443	1194353
Ásia e Oceania	9037344	3038139	1063012	1163851	20915	14323261
Global	13660014	10030331	6128130	1597208	266757	31682440

* Todos os valores descritos em milhares de tonelada métrica de CO₂ por ano.

Tabela 2 - Emissões percentuais de CO₂ por região e por fonte, em 2010

Região	Carvão	Combustíveis Líquidos	Combustíveis Gasosos	Cimento	Gases Residuais	Total
América do Norte	15,2	27,0	25,9	3,3	14,5	20,4
América Latina	0,7	7,4	4,6	3,7	11,3	3,8
Europa e Euroasia	14,6	21,5	37,8	10,6	17,6	21,1
Oriente Médio	0,3	9,3	11,1	5,3	23,2	5,7
África	3,0	4,4	3,3	4,2	25,7	3,8
Ásia e Oceania	66,2	30,3	17,3	72,9	7,8	45,2

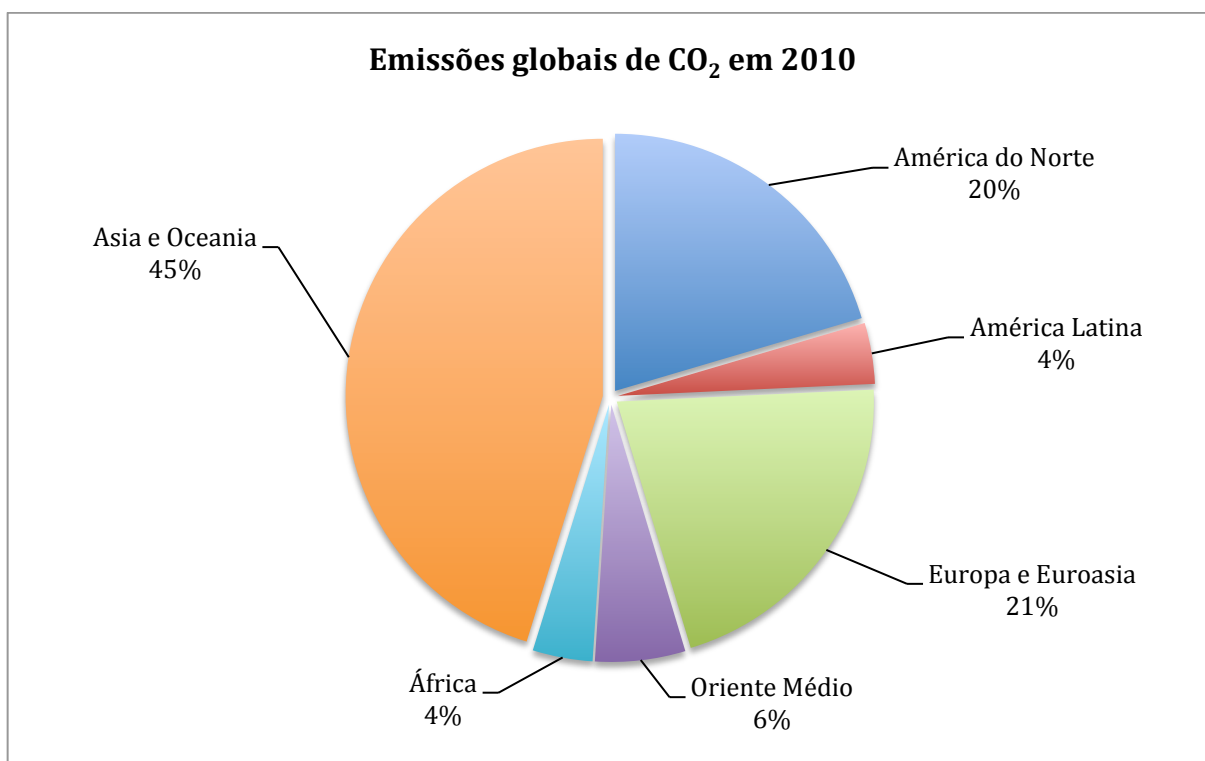


Figura 1 - Emissões totais de CO₂ em 2010 por região do planeta

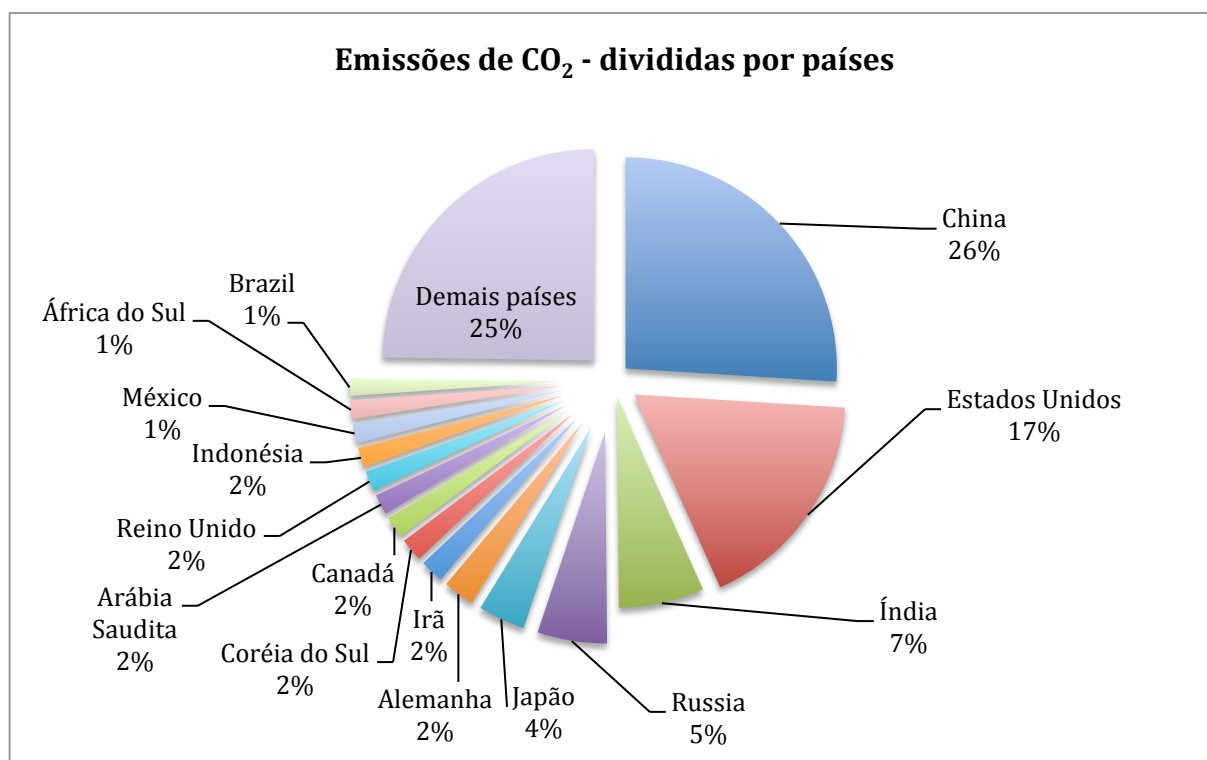
Tabela 3 - Emissões de CO₂ pelos principais países geradores em 2010*

País	Carvão	Combustíveis		Cimento	Gases Residuais	Total
		Líquidos	Gasosos			
China	5964013	1180957	200874	889550	0	8235394
Estados Unidos	1963346	2185458	1299040	31644	8974	5488462
Índia	1492281	383174	85879	104892	2114	2068340
Rússia	424658	378630	834484	24420	25356	1687548
Japão	413627	502921	193209	27906	0	1137663
Alemanha	299127	269885	175321	15448	2246	762028
Irã	7594	245447	261502	27406	32340	574289
Coreia do Sul	274838	175855	88135	23919	0	562746
Canadá	83025	253490	173248	4397	3965	518125
Arábia Saudita	0	325854	145114	22425	0	493393
Reino Unido	119033	173876	193322	3396	3199	492826
Indonésia	226606	149863	72964	21511	5291	476235
México	35393	271362	116501	16944	25616	465816
África do Sul	386103	50741	9751	4939	0	451534
Brasil	51501	282099	52136	29344	4174	419253
Total dos 15 países	11741146	6829610	3901480	1248141	113275	23833652
Total mundial	13660013	10030331	6128129	1597206	266757	31682439
% dos 15 países	86,0	68,1	63,7	78,1	42,5	75,2

* Todos os valores descritos em milhares de tonelada métrica de CO₂ por ano.

Tabela 4 - Emissões percentuais de CO₂ pelos principais países geradores em 2010

País	Carvão	Combustíveis	Combustíveis	Cimento	Gases	Total
		Líquidos	Gasosos		Residuais	
China	43,7	11,8	3,3	55,7	0,0	26,0
Estados Unidos	14,4	21,8	21,2	2,0	3,4	17,3
Índia	10,9	3,8	1,4	6,6	0,8	6,5
Rússia	3,1	3,8	13,6	1,5	9,5	5,3
Japão	3,0	5,0	3,2	1,7	0,0	3,6
Alemanha	2,2	2,7	2,9	1,0	0,8	2,4
Irã	0,1	2,4	4,3	1,7	12,1	1,8
Coréia do Sul	2,0	1,8	1,4	1,5	0,0	1,8
Canadá	0,6	2,5	2,8	0,3	1,5	1,6
Arábia Saudita	0,0	3,2	2,4	1,4	0,0	1,6
Reino Unido	0,9	1,7	3,2	0,2	1,2	1,6
Indonésia	1,7	1,5	1,2	1,3	2,0	1,5
México	0,3	2,7	1,9	1,1	9,6	1,5
África do Sul	2,8	0,5	0,2	0,3	0,0	1,4
Brazil	0,4	2,8	0,9	1,8	1,6	1,3
Demais	14,0	31,9	36,3	21,9	57,5	24,8

Figura 2 - Emissões percentuais de CO₂ pelos principais países geradores em 2010.

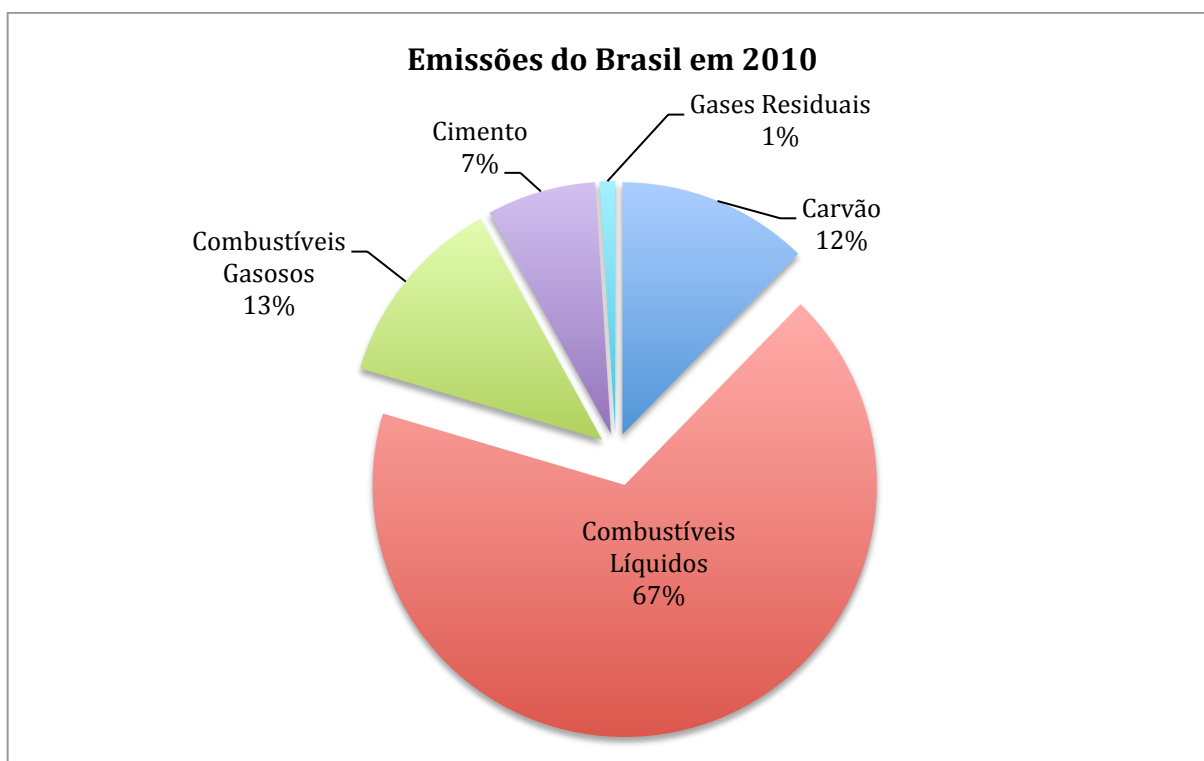


Figura 3 - Emissões de CO₂ no Brasil em 2010 por cada fonte de emissão.

Podemos perceber, através das tabelas 1,2,3 e 4 e das figuras 1 e 2 que os países considerados desenvolvidos (América do Norte, Europa e Ilhas do Pacífico) contribuem com a maior parte das emissões anuais de CO₂. Além destes, destacam-se especialmente a China, maior geradora atual, e a Índia, países em pleno desenvolvimento industrial e que ainda não apresentam políticas de controle e fiscalização ambiental muito eficazes. O papel do Brasil também merece destaque, com apenas 1,3%, que representa cerca de 420 milhões de toneladas de dióxido de carbono no ano de 2010, o que o coloca na 15ª posição no ranking de países poluidores. Para esse caso específico e dentro das fontes avaliadas, é interessante destacar a contribuição dos combustíveis fósseis líquidos (gasolina, óleo diesel, querosene, etc.) que representam 67% de nossas emissões enquanto gases residuais apenas 1%. Esse último provavelmente é um dado não muito preciso haja visto as dificuldades de sua contabilização e a quantidade de indústrias que fazem uso da queima de gás em seus processos. Um exemplo próximo é a Reduc, Refinaria de Duque de Caxias que, notavelmente,

queima gás natural durante suas 24 horas de operação diárias (**MARIANO, J. B., 2005**). As outras duas grandes contribuições, combustíveis gasosos e carvão, vem principalmente das termoelétricas e de processos metalúrgicos.

2.1.3. Ciclos do carbono

Com números tão elevados de emissões no mundo - cerca de 32 milhões de toneladas (32Gton) anuais - é necessário que a captura e conversão dessa molécula também seja grande ou poderemos chegar a sérios problemas ambientais, especialmente próximo a grande atividade industrial. Algumas formas de captura e conversão são naturais e dão conta de boa parte do trabalho, mas as absorções naturais não podem ser tão levadas em conta, uma vez que 70% das emissões não tem origem nos combustíveis fósseis e corresponderiam a um ciclo natural do planeta, que emite e absorve continuamente. Nesse ciclo natural do carbono, a natureza utiliza energia solar para reciclar o gás carbônico liberado naturalmente através de fotossíntese. Essa captura é realizada pelas plantas, plânctons, algas, etc., o que leva à formação de novos organismos que, no futuro, irão liberar mais CO₂ para a atmosfera, podendo inclusive se transformar em combustíveis fósseis. Uma ilustração desse ciclo está apresentada na figura 4. Outras fontes naturais de emissão e reciclagem de carbono são as reservas minerais e os mares (**GEORGE, A., 2011**). O papel do homem nesse ciclo é dramático, uma vez que nos utilizamos de biomassa e combustíveis fósseis em grande escala, aumentando as emissões e reduzindo as possíveis fontes absorvedoras. O ciclo do carbono sob influência humana é chamado de ciclo antropogênico.

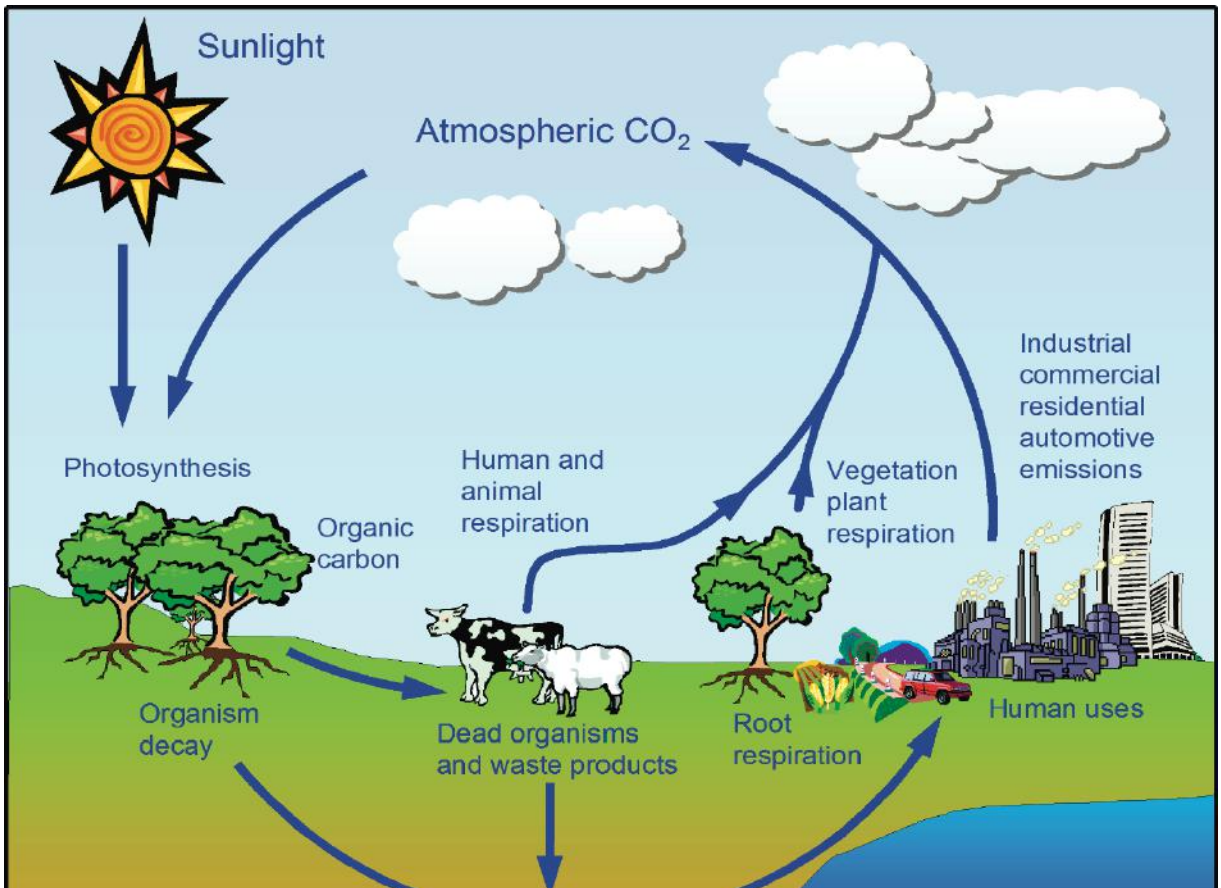


Figura 4 - Ciclo natural do carbono.

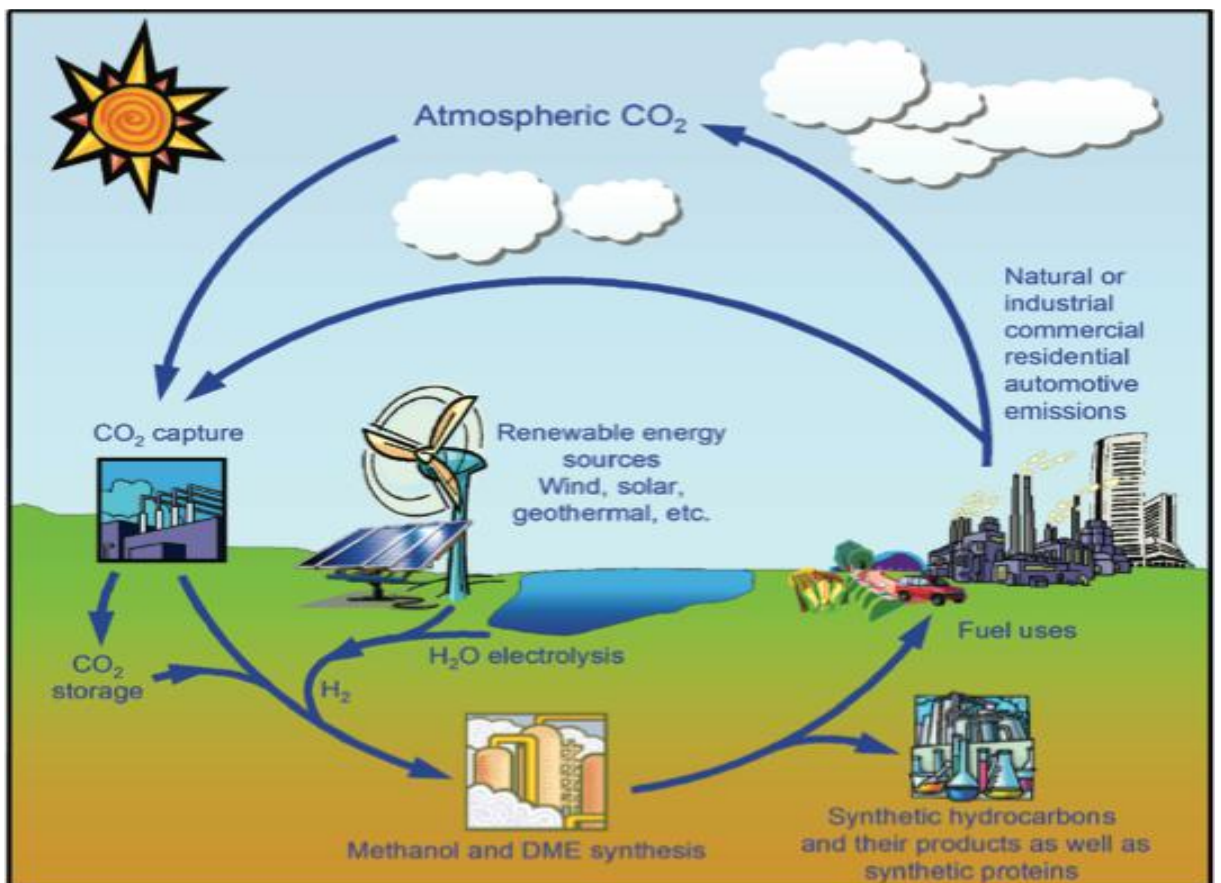


Figura 5 - Ciclo antropogênico do carbono

2.2. CAPTURA PONTUAL DE CO₂

As reduções esperadas e propostas por acordos como o Protocolo de Kyoto passam por duas etapas diferentes: a geração e a captura do CO₂. Ambas devem vir com o desenvolvimento de processos mais inteligentes que visem a diminuição nas emissões e a captura eficiente do que ainda for emitido, ou ao menos parte dele. Também ambas devem ser mais rapidamente e facilmente implantadas em fontes pontuais. Incluem-se aqui plantas industriais potencialmente poluidoras e processos exploratórios de petróleo e gás natural, atividades antropogênicas e principais fontes geradoras de gases do efeito estufa.

Dentre todas as fontes geradoras de CO₂ no planeta, as que vem assumindo um papel especial quando o assunto é captura e conversão, são as termoelétricas. Atualmente, 85% da demanda global de energia elétrica é suprida por termoelétricas, que incluem queima de óleo, carvão e gás. Essas, por sua vez, são responsáveis por 40% de todo o CO₂ emitido anualmente de forma antropogênica e o carvão é o principal combustível usado. A captura do CO₂ oriundo dos gases de combustão gerados nessas fontes utiliza três quartos de todo o investimento atual em CCS (Carbon Capture and Storage), o que mostra a sua importância (MONDAL, M.K., 2012). Por outro lado, a captura utilizando os métodos já existentes e aplicados, pode aumentar em até 50% o custo de produção de eletricidade, o que evidentemente é um sério entrave. A busca por tecnologias que reduzam os custos em CCS é fundamental para que sua aplicação em larga escala na indústria energética seja considerada aceitável (ABASS, A., 2010).

As tecnologias de captura do CO₂ em atividades industriais podem ser aplicadas em três tipos de processos ou etapas distintas: na pré-combustão, na pós-combustão e na chamada oxyfuel combustion. Cada uma destas tem suas peculiaridades e dependem fundamentalmente do tipo de planta onde serão implantadas. Uma quadro resumido da situação atual de cada

tecnologia para captura está apresentado na tabela 5. Seus prós e contras estão resumidos na tabela 6 (ABASS, A., 2010).

Tabela 5 - situação atual das tecnologias para captura de CO₂

Captura em pós-combustão	Captura em pré-combustão	Oxyfuel combustion
Extração com amônia se encontra bem estabelecida para gás natural. Degradação do solvente é um problema. Muitas pequenas plantas energéticas operando atualmente.	Ciclo combinado de gasificação combinada (IGCC) e produção de amônia estão bem estabelecidas. Separação física por solvente está bem estabelecida. Turbinas a gás devem ser capazes de operar com combustível hidrogênio.	Produção de oxigênio está bem estabelecida. Operando somente em pequenas escalas de teste.

Tabela 6 - principais prós e contras das tecnologias para captura de CO₂

Tecnologia	Prós	Contras
Pós-combustão	Tecnologia existente. Adaptável aos desenhos de plantas já existentes. Remoção extra de NO _x e SO _x .	Perda de energia para regeneração do solvente. Perda de solvente.
Pré-combustão	Tecnologia existente. Baixos níveis de emissão.	Necessário resfriamento do gás para captura. Perda de eficiência na interface gás/líquido.
Oxyfuel combustion	Tecnologia existente. Ausência de nitrogênio elimina emissões de NO _x . Ausência de nitrogênio leva a menores volumes de gás e tamanho reduzido de todo o processo.	Alto gasto de energia para purificação do ar. Combustão com oxigênio puro é mais complicada.

2.2.1. Pré-combustão

Processos em pré-combustão são aplicados especialmente no tratamento em indústrias de gases de síntese (syngas), misturas compostas principalmente por CO e H₂.

A produção desses gases passa pela combustão incompleta de combustíveis fósseis, através da adição de O₂ em quantidades não estequiométricas e tem por objetivo o isolamento de hidrogênio como produto final. Essa combustão irá gerar, além do gás hidrogênio, uma mistura de monóxido e dióxido de carbono, entre outros em menor concentração (NO_x, SO_x, etc.). Essa mistura de CO e CO₂ precisa ser removida do syngas para a obtenção de um combustível gasoso final de alta eficiência - lembrando que a combustão de H₂ puro produz energia e apenas vapor de água como rejeito. A remoção passa primeiro por conversão do monóxido em dióxido de carbono, através de processos catalisados e posteriormente pelo sequestro do CO₂ usando solventes físicos ou químicos. O uso desses solventes será discutido mais detalhadamente no tópico 1.3.1. A grande vantagem desses processos é o baixo custo e a facilidade de regeneração do solvente, especialmente os físicos. A desvantagem mais notável é a necessidade de implantação de uma planta química anterior ao processo de combustão, o que nem sempre é possível ou viável (MONDAL, M.K., 2012; NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2012). Uma ilustração do processo é apresentada na figura 6.

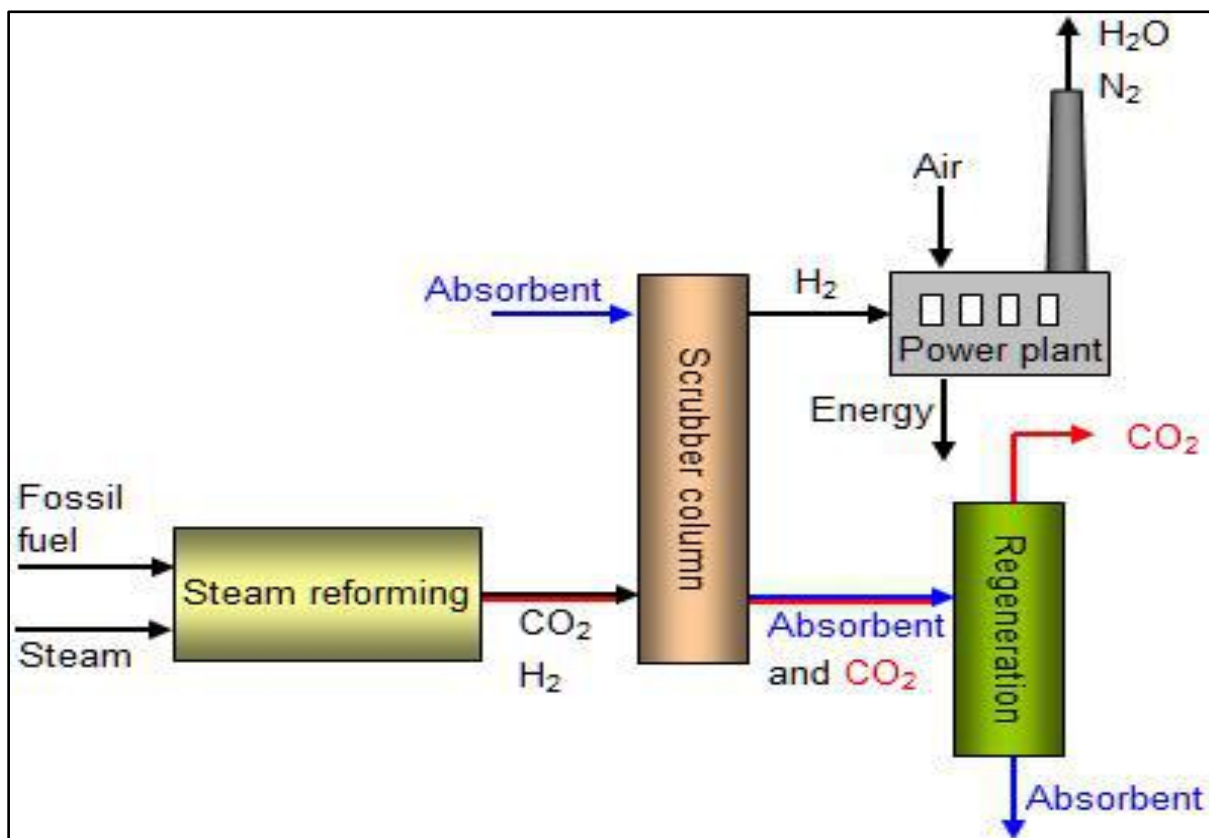


Figura 6 - Sequestro de CO₂ em pré-combustão (THE BELLONA FOUNDATION, 2012).

2.2.2. Pós-combustão

Processos aplicados em pós-combustão são relativamente mais complicados, exigem estruturas maiores e muito mais investimentos se comparados com pré-combustão. A principal razão é a menor fração de CO₂ contida nos gases de combustão das termoelétricas. As movidas a carvão, por exemplo, geram de 13 a 15% deste gás enquanto as que operam com gás natural apresentam de 7 a 8% de CO₂ na mistura final, o que leva a necessidade de se trabalhar com volumes muito maiores de gás. As tecnologias de absorção química são as mais vantajosas nesses processos. Adsorção, criogenia e membranas são outras opções, mas muito mais dispendiosas até o momento. Dois grandes desafios aqui são a alta temperatura de saída dos gases de combustão e a necessidade de um solvente químico de alta capacidade de absorção e de fácil regeneração. Uma ilustração deste processo é apresentada na figura 7.

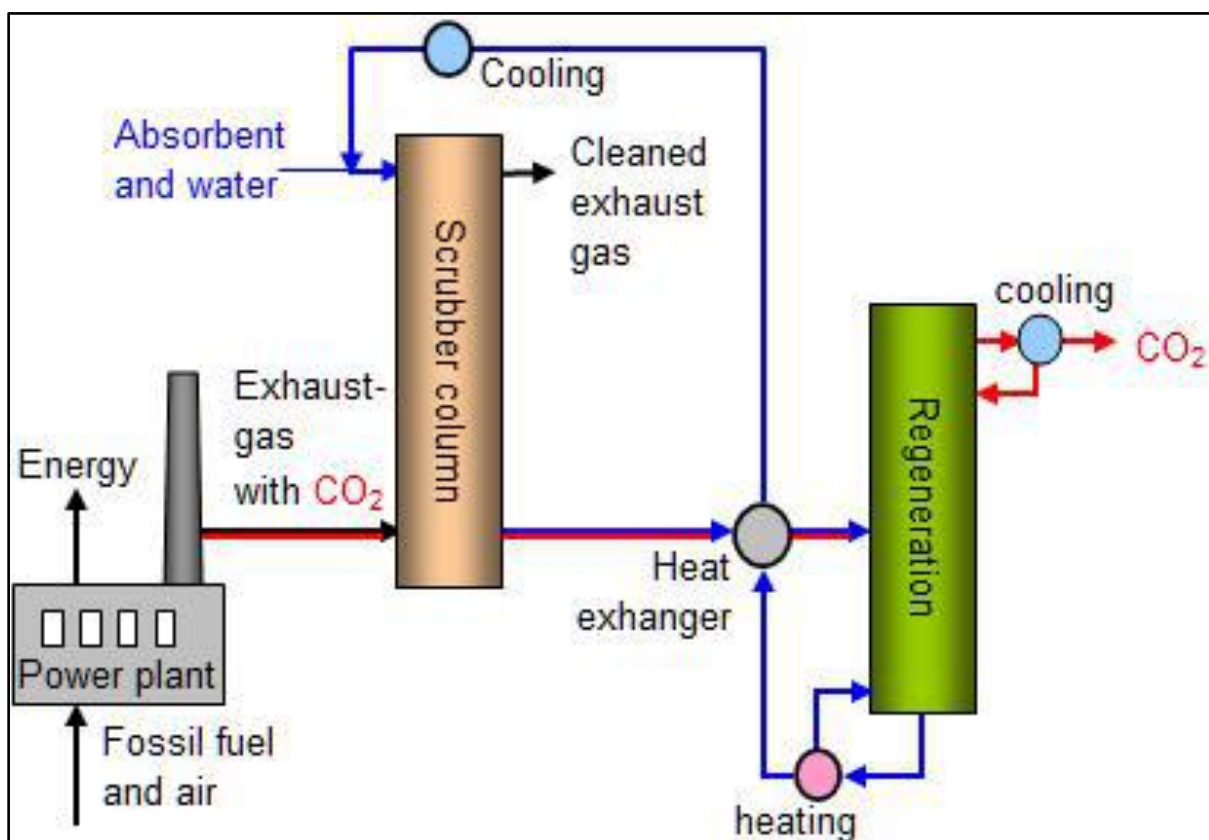


Figura 7 - Sequestro de CO₂ em pós-combustão (THE BELLONA FOUNDATION, 2012)

2.2.3. Oxyfuel combustion

Captura em processos de oxyfuel combustion nada mais é do que uma forma facilitada de captura em pós-combustão. Essa é uma tecnologia que otimiza a combustão e gera uma gás com alta concentração de CO₂. Nesse processo, O₂ quase puro (>95%) é usado na queima como oxidante, no lugar de ar ambiente e o gás de exaustão é recirculado nos fornos para melhorar a eficiência da queima. Através desse tipo da combustão, os gases de exaustão finais conterão prioritariamente CO₂ e vapor de água. O alto teor de dióxido de carbono facilita enormemente o trabalho de captura e além disso, existe uma redução de até 79% dos NO_x, gases muito danosos ao meio ambiente e que constituem um grande problema nos processos de queima com ar puro tradicionais. Por essa razões, a oxyfuel combustion é tida como uma

tecnologia a ser implantada em larga escala no futuro. Os maiores empecilhos a essa tecnologia são o alto investimento na etapa de purificação de O₂ e a necessidade de adaptação dos fornos para operar a temperaturas mais altas (BLOMEN, E., 2009).

2.3. TECNOLOGIAS DE CAPTURA EXISTENTES

Atualmente existem diversas tecnologias plenamente desenvolvidas e aplicadas ou em desenvolvimento para captura de CO₂. Essas podem ser separadas em 4 categorias distintas: processos de absorção, adsorção, criogênico e de membranas. As características, vantagens e desvantagens serão discutidas a seguir.

2.3.1. Absorção

2.3.1.1. Absorção química

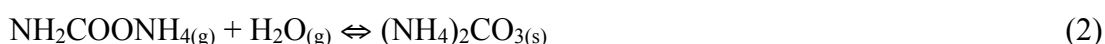
Os métodos de absorção química são hoje os mais usados e bem desenvolvidos para extração de CO₂ em diversos processos industriais diferentes. Eles são baseados na reação entre o CO₂ e um solvente químico, mono-, di- e tri-aminas, por exemplo. Normalmente o método de baseia na introdução do solvente no topo de um reator e a mistura de gases na sua parte inferior, operando assim em contracorrente. Após passar pelo reator e absorver CO₂ da mistura, o solvente é regenerado através da liberação do CO₂ absorvido (como gás ou sob a forma de um sal) e ele pode novamente ser utilizado no processo. A possibilidade de se operar com absorção e regeneração do solvente continuamente é uma das grandes vantagens desse método.

Teoricamente, qualquer agente alcalinizante pode ser aplicado em absorção química de CO₂. Os mais usados atualmente são algumas aminas (MEA, TEA, MDEA, etc) - puras ou

em um blend - NaOH, NH₃ (NH₄OH), KOH, CaO, entre outros. A amônia merece um destaque especial pois vem sendo sistematicamente testada como substituta das aminas, de longe as mais usadas nos processos já existentes (DIAO, Y. 2004; ZHU, D., 2011; ZHENQI, N., 2010; LI, X., 2003; BAI, H., 1997; BANDYOPADHYAY, A. 2011).

Por ser importante e fazer parte do sistema investigado neste trabalho, as etapas químicas da absorção com NH₃ são apresentadas abaixo nas reações de 1 a 8 (DIAO, Y. 2004). O principal produto primário da reação entre NH₃ e CO₂ é o carbamato de amônio NH₂COONH₄ (1), que hidratado vai a carbonato de amônio, (NH₄)₂CO₃ (2) ou bicarbonato de amônio, NH₄HCO₃ (3), muito solúveis em condições ambientes.

As reações (1) e (2) ocorrem quando se utiliza os reagentes em meio gasoso no reator:



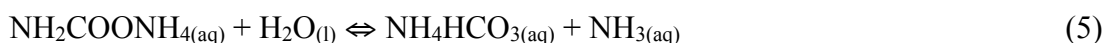
A captura também pode ser processada em meio aquoso, levando principalmente à formação de bicarbonato de sódio, NH₄HCO₃ (3):



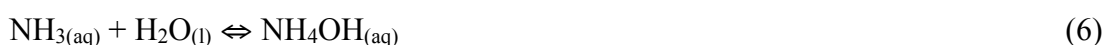
A formação do bicarbonato entretanto, passa por algumas etapas intermediárias: Primeiro temos a formação do carbamato de amônio:



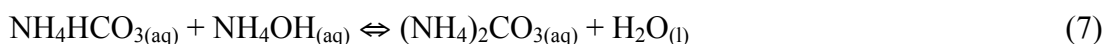
Esse carbamato formado em (4) é então hidrolisado a bicarbonato:



A amônia formada em (5) é dissolvida no meio e permanece em solução como uma pequena fração de hidróxido de amônio (aproximadamente 1%) e como NH₃ solvatado:



O bicarbonato formado em (5) reage com o amônio em solução e forma carbonato de sódio:



Finalmente, o carbonato de amônio formado (alto pH), absorve CO₂, que o converte em bicarbonato de amônio:



O bicarbonato de amônio formado é bastante solúvel em meio aquoso e sob condições normais de temperatura, pressão e salinidade, mesmo sendo o menos solúvel dos sais citados. Entretanto ele pode ser precipitado pela adição de um cátion que leve à formação de um sal menos solúvel e que pode ser separado da solução (Na⁺ provindo de NaCl, por exemplo). Com a solução livre do bicarbonato, a amônia pode então ser recuperada e reutilizada. A solução contendo dióxido de carbono dissolvido também pode passar por uma dessorção, liberando CO₂ puro para que este seja armazenado e utilizado em diversas aplicações.

Métodos de absorção químicos normalmente absorvem mais que 90% do CO₂ contido nos gases de exaustão injetados nos reatores, podendo chegar a 99% sob algumas condições. A capacidade extração de CO₂ por aminas primárias, MEA, por exemplo, gira em torno de 0,5mol de CO₂/mol de amina. Uma situação melhorada ocorre para o caso de aminas terciárias, podendo chegar a 1mol de CO₂/mol de amina com a utilização de substâncias ativadoras. Essa diferença é atribuída a alta estabilidade do carbamato e a sua lenta hidrólise a bicarbonato. Quando se utiliza aminas terciárias, não há a formação desse composto, aumentando portanto a conversão à bicarbonato. No caso de utilização de amônia, a conversão também é muito próxima de 1mol de CO₂/mol de NH₃ sem a necessidade de ativadores (**BANDYOPADHYAY, A. 2011**).

Quando o agente alcalinizante usado é uma amina, existe o problema do valor de regeneração deste solvente, normalmente entre 70 e 80% do custo de todo o processo. Além disso, tem-se uma grande ocorrência de corrosão nos reatores, tubulações e conexões utilizadas. Essas são, entre outras, as principais razões pela recente preferência em se utilizar

amônia em substituição às aminas. A amônia tem menor custo de regeneração, causa menos corrosão no sistema e se degrada mais lentamente que as aminas, embora ainda apresente todas essas características negativas.

2.3.1.2. Absorção física

A absorção física acontece quando o CO_2 é retido pelo solvente de acordo com a lei de Henry, sendo dependente da temperatura e da pressão do sistema. Essa absorção é baseada na solubilidade do gás no solvente e varia com a pressão parcial e com a temperatura do gás de entrada. Alta pressão parcial e baixas temperaturas favorecem a solubilidade do CO_2 . Dessa forma, a regeneração do solvente pode ser feita por redução da pressão do sistema ou por aumento de temperatura. A interação entre o gás carbônico e o absorvente é muito mais fraca, se comparada com os solventes químicos, o que reduz enormemente a quantidade de energia gasta na regeneração.

Solventes físicos estão hoje disponíveis comercialmente e são usados principalmente na remoção de gás ácido ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) do gás natural e para remoção de CO_2 na produção de gás de síntese. Entre os principais estão o Selexol (polietileno glycol dimetil éter) Rectisol (metanol em baixa temperatura), FLUOR (carbonato de propileno) e Purisol (N-metil-2-pirrolidona). O mais antigo destes é o processo que utiliza Selexol, produzido pela Union Carbide e em uso desde 1969. A absorção se dá em baixas temperaturas e a dessorção pelo abaixamento da pressão ou pelo uso de um gás inerte de arraste. Sua grande desvantagem é a necessidade de altas pressões para que o processo seja bastante eficiente; Rectisol é muito usado no tratamento de gás de síntese e opera principalmente quando há baixos teores de etano e componentes pesados. O metanol é completamente miscível em água, bastante estável, não causa corrosão e é facilmente regenerado. Suas principais desvantagens são a

possível absorção de traços de metal, mercúrio por exemplo e a necessidade de refrigeração; O FLUOR é muito utilizado quando os gases de alimentação estão em altas pressões (acima de 60 psig) e/ou apresentam altos teores de CO₂. Processos usando esse solvente são bastante simples e eficientes porém o preço do FLUOR ainda é muito alto, o que o torna desvantajoso (ABASS, A., 2010).

2.3.2. Adsorção

Processos de adsorção são baseados em forças intermoleculares envolvendo um ou mais gases de uma mistura e uma superfície sólida composta pelo adsorvente. Normalmente se trabalha com uma coluna recheada por pellets do material adsorvente por onde passa o gás a ser adsorvido. As características que influenciam no resultado são pressão parcial na coluna, temperatura, forças superficiais, tamanho de poros e quantidade de camadas aplicadas. A seleção de condições específicas irá determinar a eficiência da adsorção e dessorção do gás no material utilizado. Esse tipo de tecnologia pode ser uma boa alternativa aos processos de absorção química por apresentarem um custo de regeneração muito menor. Por outro lado, o custo dos materiais usados em adsorção são muito mais elevados se comparados à absorção com alcanolaminas ou carbonatos (NEVES, C. F. C., 2005).

Existem em aplicação diversas maneiras de se executar adsorção de CO₂ em uma superfície sólida por forças físicas. Algumas destas são mencionadas e discutidas a seguir.

2.3.2.1. Pressure swing adsorption (PSA)

Este processo consiste basicamente na passagem da mistura gasosa, sob alta pressão e baixa temperatura (MARTUNUS, Z., 2012), por um leito contendo o adsorvente de alta

superfície específica (zeólitas, por exemplo) que irá aprisionar provisoriamente o gás de interesse. Ao término do processo - saturação do leito adsorvente - o leito é despressurizado, o gás adsorvido é liberado e o adsorvente regenerado, podendo operar novamente. A operação do PSA é feita em ciclos, com vários leitos diferentes em série ou paralelos, possibilitando assim o trabalho contínuo.

A característica principal do PSA é o fato de responder na dessorção à variações na pressão e não ao aumento de temperatura ou a purga com substâncias deslocadoras. Isso leva a baixos custos e menor tempo de operação mas têm a limitação de não poder ser aplicado a componentes que sejam muito fortemente adsorvidos.

Um ciclo em PSA é composto por três etapas: pressurização, adsorção e despressurização. Na pressurização, o gás a ser purificado é comprimido no leito até a pressão de trabalho. O aumento de pressão leva os componentes mais facilmente adsorvidos no leito a fase estacionária, concentrado o gás com os componentes menos adsorvidos. Na etapa seguinte, o fluxo de gás é liberado e os componentes menos adsorvidos deixam o reator. O último passo é despressurizar o leito e liberar a corrente no sentido contrário da pressurização, composta pelos componentes mais adsorvidas. Outras etapas adicionais, como purga e uso de leitos em série podem levar a um melhor rendimento e maior pureza do gás adsorvido. A eficiência desse método na remoção de CO₂ pode chegar a 99% sob determinadas condições (NEVES, C. F. C., 2005).

2.3.2.2. Temperature swing adsorption (TSA)

Muito semelhante ao PSA, a diferença em um processo por TSA é a dessorção dos componentes adsorvidos por meio de elevação da temperatura do leito, o que o torna mais caro em comparação com o primeiro (MONDAL, M.K., 2012).

As etapas do processo são as mesmas do PSA com a única diferença no método de dessorção, como já citado. TSA pode ser aplicado a reatores com leito fixo ou em leito fluidizado e apresentam alta eficiência. A adsorção é realizada a temperatura ambiente e a dessorção em temperaturas específicas dependendo do agente adsorvente e do componente adsorvido. Além do energia gasta para o aquecimento do leito, também existe gasto para a posterior refrigeração deste.

2.3.2.3. Electrical swing adsorption (ESA)

Neste método, uma corrente elétrica de baixa voltagem é passada pelo adsorvente levando assim a liberação dos componentes adsorvidos. O uso de corrente elétrica direta leva a significativa redução nos custos de operação. ESA é hoje tida como o mais vantajoso método para captura de CO₂ devido ao seu melhor custo-benefício se comparado com PSA e TSA (ABASS, A., 2010).

O uso das tecnologias de adsorção podem ser uma boa alternativa seja para concentração e armazenamento de CO₂, seja como etapa pré-concentração em processos de conversão do dióxido de carbono. A simplicidade de construção dos sistemas e a facilidade de operação são algumas das grandes vantagens desses métodos. A grande desvantagem está no valor do processo, por utilizar agentes adsorventes de alto custo ainda hoje, especialmente as zeólitas e carvão ativado.

2.3.3. Processos criogênicos

São processos baseados na condensação fracionada e destilação a baixas temperaturas de uma mistura de gases. Muito usados comercialmente para separação e armazenamento de

CO₂ proveniente de fontes ricas nesse gás, envolve o resfriamento da mistura a temperaturas abaixo de -73,3°C, o que causa congelamento do dióxido de carbono e possibilita sua separação. Isso leva a recuperação do CO₂ praticamente puro.

Recentemente foi demonstrada a viabilidade da criogenia para separação de CO₂ de alta pureza em poços de gás natural. O processo chamado de CryoCell, desenvolvido por Hart e Gnanendram, se mostrou viável tecnicamente a um custo mais baixo que os tradicionais processos de absorção com aminas. Porém, essas vantagens somente são notadas em campos com altos teores de CO₂ (ABASS, A., 2010).

2.3.4. Membranas

Um outro conceito, em pleno desenvolvimento atualmente, é o uso de membranas seletivas para separação de certos componentes em uma corrente de gás. O uso de tais membranas como filtros para CO₂ é relativamente novo e tem se mostrado muito prático e eficiente em misturas gasosas que contenham no mínimo 20% de dióxido de carbono em sua composição. Para composições abaixo desse mínimo, seu uso ainda não se mostra muito eficiente. Em termoelétricas, por exemplo, que apresentam entre 4 e 8% de CO₂ em massa nos seus gases de exaustão, e relativa baixa pressão de saída, há a necessidade de mais que um estágio na separação e de pressurização desses gases, o que torna o processo caro e inviável se comparado ao uso de aminas, por exemplo (MEISEN, A., 1997). Entretanto, essa tecnologia já é extensivamente utilizada na extração de CO₂ do gás natural, que é o ponto de partida para usinas que o utilizam como combustível na geração de eletricidade, ou em pós-combustão, desde que os gases de exaustão apresentem a concentração mínima já mencionada (MONDAL, M.K., 2012; ABASS, A., 2010).

Estas membranas estão disponíveis em diversos materiais diferentes, podendo ser orgânicos (poliméricas), inorgânicas (carbono, zeólitas, cerâmicas ou metais) e podem ser porosas ou não porosas, dependendo da forma como vão agir. Tratando especificamente de separação de CO₂, elas podem ser separadas em duas categorias: membranas de separação e membranas de absorção (MONDAL, M.K., 2012; ABASS, A., 2010; MEISEN, A., 1997). A primeira se baseia no princípio de que diferentes tamanhos de poros permitem a permeação seletiva dos diferentes constituintes da mistura. A segunda é constituída de um sólido microporoso que é colocada em contato com uma solução absorvedora causando difusão do gás e posterior concentração do CO₂ na fase líquida. Membranas de absorção levam a instalação menores e são apontadas como mais promissoras para captura de CO₂ em gases de exaustão (MEISEN, A., 1997).

2.3.5. Resumo das tecnologias

Até o momento foram discutidas as 4 principais tecnologias em uso que têm por objetivo a captura do CO₂ (absorção química e física, adsorção, criogenia e membranas). Dentre estas, a que vem sendo mais largamente utilizada e que demonstra os melhores resultados quando se trata de gases com baixos teores de CO₂ (<10%) é a absorção. Métodos que apliquem membranas e processos criogênicos também são bastante aplicados, porém em matrizes com teores de CO₂ superiores a 20% para o primeiro e 90% para a criogenia (exploração de petróleo e gás natural, siderurgia, etc). A adsorção é provavelmente o método mais simples de ser implantado em uma cimenteira ou termoelétrica, por exemplo, porém o alto valor das instalações e reagentes e o relativo baixo rendimento em comparação com a absorção o torna menos usual. Se aprofundando nas opções de absorção, os processos mais aplicados hoje fazem uso de aminas, primárias, secundárias ou terciárias. Estudos recentes,

entretanto, mostram ainda uma grande possibilidade de aumento no uso de amônia para tal finalidade. Vale lembrar que essa escolha vai depender ainda de outras condições, como presença de mercúrio no gás natural (levando à formação de amálgamas nos reatores e tubulações), escolha do percentual de CO₂ que se deseja capturar, disponibilidade física e de engenharia para implementação, etc. Não há portanto uma tecnologia absolutamente superior às demais. A aplicação de cada uma delas passa por uma posterior e minuciosa avaliação da situação atual e do que se deseja alcançar.

2.4. CONVERSÃO E APROVEITAMENTO DO CO₂

Uma discussão muito importante quando se trata da redução das emissões antropogênicas de dióxido de carbono na atmosfera é o destino que esse gás terá após ser capturado. Todo esse ciclo alterado do carbono deve ser analisado e o saldo deve ser nulo, ou seja, sem alterar a fração de carbono na composição do ar. A conversão ou utilização direta do CO₂ devem se dar de forma a manter o carbono sob forma estável a médio e longo prazo, seja em depósitos, seja na substituição, ao menos em parte, dos processos tradicionais de produção de seus derivados (bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, etc.).

O leque de aplicações para o gás carbônico hoje é enorme. Ele tanto pode ser usado diretamente, em carbonatação de refrigerantes e cervejas, como pode ser convertido em demais compostos com alto valor agregado. A demanda mundial de CO₂ atualmente se encontra próximo de 80Mtpa (milhões de toneladas por ano) e grande parte desta é suprida por fontes como calcário e da captura em processos exploratórios de petróleo e gás. Só para se ter noção, vale lembrar que as emissões globais oriundas de combustíveis fósseis hoje é de aproximadamente 30 bilhões de toneladas anuais, número portanto muito superior à essa demanda. O preço da tonelada métrica de CO₂ na forma gasosa/supercrítica varia entre US\$3

e US\$15 e quando encanado entre US\$9 e US\$26 a tonelada, todos os preços praticados no EUA. A figura 8 mostra as principais demandas desse mercado (**GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011**).

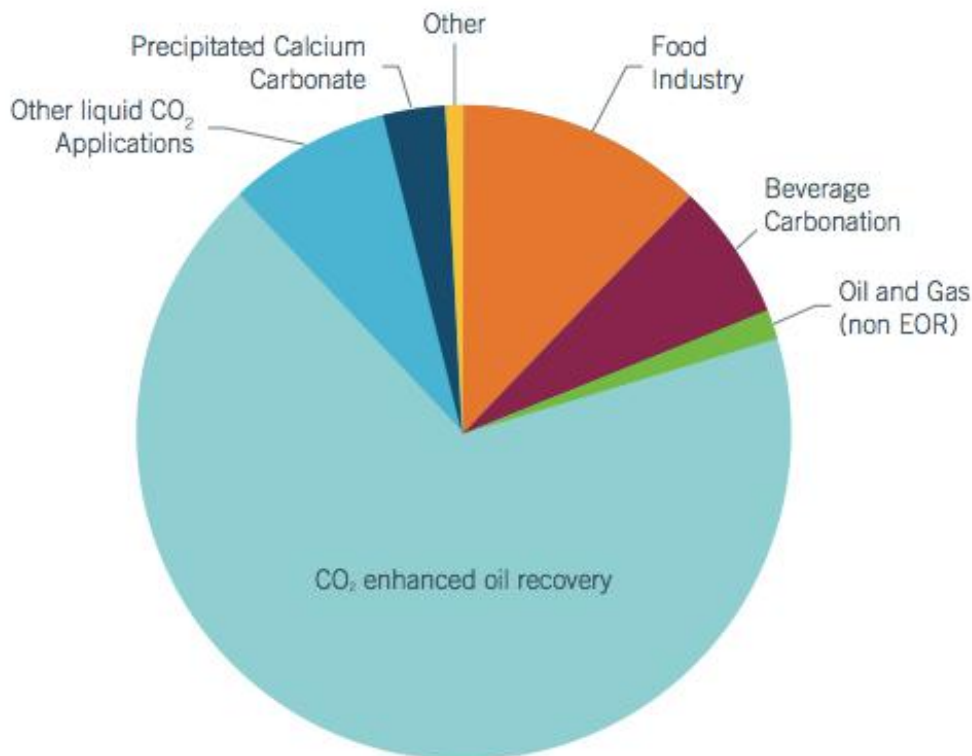


Figura 8 - Principais demandas globais do CO₂ (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011)

Percebe-se pela figura 8 que a principal aplicação do CO₂ hoje é no chamado EOR (enhanced oil recovery), processo no qual se reinjeta gás nos poços de óleo com o objetivo de melhorar a sua extração. Outra observação importante é que apenas uma pequena parte dessa demanda passa pela conversão do CO₂, com carbonato de cálcio em destaque. Entretanto, vale lembrar que essa é a situação atual. Com o desenvolvimento de novas tecnologias e o arrocho ao controle nas emissões dos gases do efeito estufa, esse cenário tende a mudar bastante, já que como já visto, em uma visão mercadológica, a oferta é muito maior que a demanda. As tabelas 7 e 8 fazem uma comparação entre os dois cenários. A primeira mostra os usos já existentes e a segunda trata das tecnologias emergentes.

Tabela 7 - Demandas atual e futura potencial por CO₂ em usos já existentes (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011)

Usos existentes	Demanda atual por CO ₂ (Mtpa)	Demanda futura potencial por CO ₂ (Mtpa)
Métodos de EOR	30 < demanda < 300	30 < demanda < 300
Produção de uréia	5 < demanda < 30	5 < demanda < 30
Outras aplicações na indústria de óleo e gás	1 < demanda < 5	1 < demanda < 5
Carbonatação de bebidas	~ 8	~ 14
Produção de vinho	< 1	< 1
Processamento, preservação e empacotamento de alimentos	~ 8,5	~ 15
Descafeinação de café	desconhecido	1 < demanda < 5
Processos farmacêuticos	< 1	< 1
Horticultura	< 1	1 < demanda < 5
Processamento de papel	< 1	< 1
Tratamento de água	1 < demanda < 5	1 < demanda < 5
Inertização	< 1	< 1
Manufatura do aço	< 1	< 1
Trabalho com metal	< 1	< 1
CO ₂ supercrítico como solvente	< 1	< 1
Eletrônica	< 1	< 1
Pneumática	< 1	< 1
Soldagem	< 1	< 1
Gás refrigerante	< 1	< 1
Tecnologias de supressão de fogo	< 1	< 1

Tabela 8 - Demandas atual e futura potencial por CO₂ em usos já existentes (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011)

Usos emergentes	Demanda futura estimada por CO ₂ (Mtpa)
(ECBM) Enhanced coal bed methane recovery	30 < demanda < 300
Enhanced geothermal systems - CO ₂ como fluido para troca de calor	5 < demanda < 30
Geração de energia	< 1
Processamento polimérico	5 < demanda < 30
Síntese química (excluindo polímeros e combustível líquidos)	1 < demanda < 5
Cultivo de algas	> 300
Mineralização	
Carbonatos de cálcio e magnésio	> 300
Bicarbonato de sódio (Baking Soda)	< 1
Cura de concreto	30 < demanda < 300
Tratamento de resíduos de bauxita	5 < demanda < 30

Tabela 8 - Demandas atual e futura potencial por CO₂ em usos já existentes

Usos emergentes	Demanda futura estimada por CO₂ (Mtpa)
Combustíveis líquidos	
Metanol renovável	> 300
Ácido fórmico	> 300
Microrganismos geneticamente modificados para secreção de combustíveis	> 300
Injeção de CO ₂ na síntese convencional de metanol	1 < demanda < 5

O que fica claro ao observar-se as tabelas 7 e 8 é o enorme potencial das tecnologias emergentes de reuso do CO₂. Enquanto as atuais apresentam uma demanda potencial futura entre 78Mtpa e 391Mtpa, aquelas que se encontram em desenvolvimento são estimadas em no mínimo 1579Mtpa, número até 20 vezes superior. Dentre os atuais, apenas o EOR aparece com um potencial comparável aos usos emergentes mais importantes. Já dentre esses, os maiores destaques são a mineralização, o cultivo de organismos vivos (microalgas ou microrganismos geneticamente modificados) e a produção de combustíveis líquidos. A escolha por um dos usos disponíveis depende de algumas características importantes, sendo a concentração do CO₂ a mais importantes delas. É impensável, por exemplo, injetar uma mistura de gases com altos teores de CO₂, acima da sua capacidade de absorção na fotossíntese. A figura 9 mostra essa dependência para as principais tecnologias.

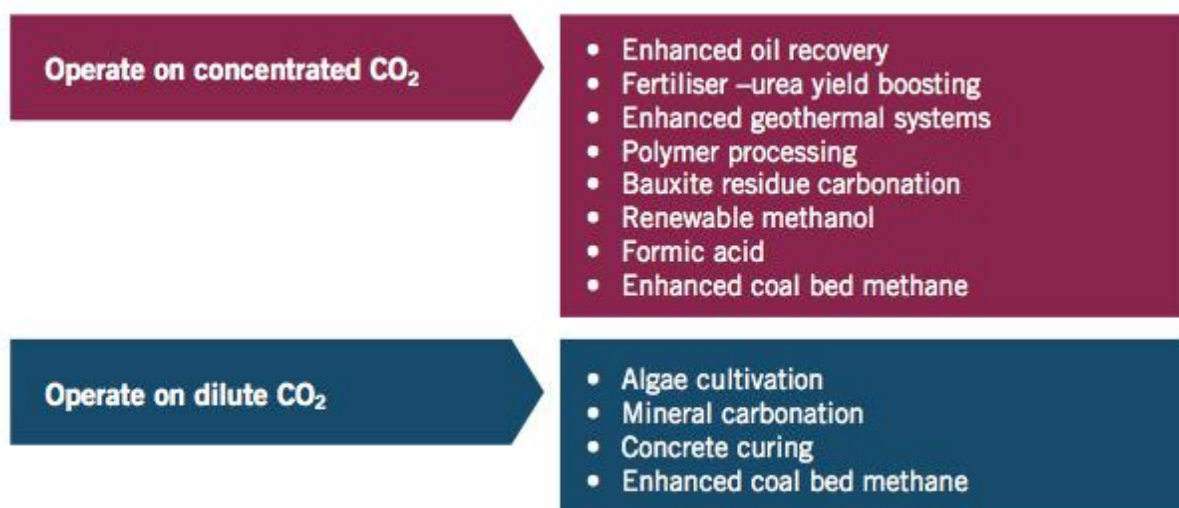


Figura 9 - Tecnologias operando em altas vs. baixas concentrações de CO₂

Nota-se pela figura 9 que é vantajoso operar com os gases de exaustão com baixos teores de CO₂ para cultivo de microalgas, mineralização e ECBM. Isso não somente pelo baixo teor desse gás na mistura original, mas também pelo relativo baixo rendimento das tecnologias de captura e concentração atuais quando se trata de uma matriz tão complicada. O uso em cultivo de microalgas vem ganhando bastante importância recentemente. A grande vantagem é exatamente o fato de não necessitar da etapa de pré-concentração do CO₂ e gerar um produto final com alto valor agregado. Trabalhos recentes mostram que proporções entre 1 e 40% de dióxido de carbono na mistura e temperaturas de 25 a 55°C podem ser usadas, desde que haja boa seleção da espécie de microalga (**PIRES, J.C.M., 2012**). A principal desvantagem é a necessidade de uma grande área de operação. Outra opção que tem se mostrado muito interessante é a mineralização por injeção do CO₂, em aquíferos salinos, por exemplo, o que leva a um "armazenamento" de longo prazo, ao contrário das microalgas (**WANG, Y., 2012**). Uma boa alternativa comercial, embora ainda com baixo potencial, é a produção de bicarbonato de sódio e carbonato de sódio. Esses são produtos extremamente importantes na indústria química, produzido até hoje pelo clássico processo desenvolvido por Ernst Solvay, o chamado Processo de Solvay (ou modificações deste). Nele, CO₂ vindo da

decomposição do carbonato de cálcio passa por uma torre de absorção contendo amônio e cloreto de sódio, levando à produção de bicarbonato de sódio, que logo depois é calcinado à carbonato (soda ash). Processo semelhantes, mas que demandem um menor custo energético, façam uso de gases de exaustão ou exploração como fonte de CO_2 e gerem como produto final o bicarbonato de sódio se mostra bastante interessante por ser muito mais barato e ainda contribuir com a redução nas emissões pontuais das mais diversas instalações industriais. O desenvolvimento de tais processos passa pelo conhecimento de algumas constantes e condições ideais de trabalho diferentes do que se tem hoje como usual. O presente trabalho trata exatamente desse tema.

2.5. CONVERSÃO EM BICARBONATO DE SÓDIO

A produção de bicarbonato de sódio à partir de uma salmoura de cloreto de sódio, contendo ainda amônia dissolvida e borbulhamento de CO_2 é um processo mais simples que o Processo de Solvay e com menor gasto energético. A amônia é a responsável pela captura do dióxido de carbono no meio, levando-o a bicarbonato de amônio (equações (3) a (8)) enquanto o NaCl tem o papel de precipitar o sal bicarbonato de sódio, o menos solúvel de todas as espécies possíveis. Como resíduo teremos o cloreto de amônio, que pode passar por uma recuperação de amônia ou servir como fonte de nitrogênio para plantas ou até mesmo microalgas. Alguns controles são fundamentais nesse processo: concentração de NaCl , NaHCO_3 e NH_4OH no meio, temperatura no reator, pH e alguns outros parâmetros que dependerão do tipo de reator utilizado (tempos de residência da solução e dos gases, temperatura dos gases na entrada do reator, etc.).

A aplicação de uma solução de alta concentração salina (cloreto de sódio) parece interessante por poder atuar na diminuição da solubilidade do bicarbonato de sódio no meio.

Isso se daria fundamentalmente pela presença do íon comum sódio. A concentração desse bicarbonato em solução também está diretamente ligada ao pH e a temperatura uma vez que estes influenciarão no grau de dissociação e na solubilidade do sal, respectivamente. A escolha das condições ideais para o processo passam, portanto, pelo conhecimento das diversas constantes físico-químicas envolvidas e pela correta combinação destas.

3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

O presente trabalho de conclusão de curso tem como principal objetivo experimental, a determinação das solubilidades do bicarbonato de sódio em diversas soluções com diferentes concentrações salinas, importantes para um processo de captura e conversão química de dióxido de carbono em bicarbonato de sódio em um meio com altas concentrações de cloreto de sódio. A intenção do estudo é avaliar a influência da presença de íons sódio e amônio em solução sobre a solubilidade do bicarbonato de sódio. O principal efeito esperado em sistemas concentrados é o do íon comum, superando o efeito cristalino. De posse dos resultados será possível determinar algumas condições ideais para o processo, entre elas a temperatura, a salinidade e os modelos de reator mais apropriados.

3.1. VALORES DA LITERATURA

Além do bicarbonato de sódio, as solubilidades de algumas outras espécies químicas devem ser consideradas tendo em vista que podem estar presentes na mistura.

As solubilidades em água pura e suas dependências com a temperatura de todas as espécies envolvidas são mostradas nas tabelas 9 e 10, em gramas por litro e em moles por litro de solução, respectivamente.

Tabela 9 - Solubilidades de alguns sais em água pura e em função da temperatura (g/L) (LURIE, J.A., 1978)

Composto	Temperatura, °C					
	0	10	20	30	40	50
NaCl	356,9	357,9	359,4	361,4	363,1	365,4
NaHCO ₃	69,0	81,5	95,8	110,5	126,0	142,7
Na ₂ CO ₃ *10H ₂ O	70,0	125,0	214,6	386,3	n.c.	n.c
Na ₂ CO ₃ *H ₂ O	n.c.	n.c.	n.c.	502,8	481,2	n.c.
NH ₄ Cl	293,9	332,9	371,3	412,2	454,4	497,8
NH ₄ HCO ₃	119,0	158,0	209,6	268,8	363,1	n.c

Tabela 10 - Solubilidades de alguns sais em água pura e em função da temperatura (mol/L) (LURIE, J.A., 1978)

Composto	Temperatura °C					
	0	10	20	30	40	50
NaCl	6,1073	6,1238	6,1488	6,1839	6,2137	6,2531
NaHCO ₃	0,8212	0,9699	1,1407	1,3155	1,5000	1,6989
Na ₂ CO ₃	0,245	0,437	0,750	1,350	3,881	n.c
NH ₄ Cl	5,4951	6,2234	6,9419	7,7055	8,4953	9,3062
NH ₄ HCO ₃	1,2382	1,6439	2,1816	2,7976	3,7794	n.c

Nota-se pelas tabelas 9 e 10, que ao considerarmos a faixa de temperatura entre 20 e 30°C (ambiente), que as espécies menos solúveis em molaridade são o Na₂CO₃ e o NaHCO₃, fazendo com que estes sejam os primeiros a precipitar no meio aquoso. Entretanto, as duas espécies estão em equilíbrio e um ajuste no valor de pH do meio pode fazer com que se favoreça a formação de um ou outro seletivamente. O outro composto menos solúvel nessas condições é o NH₄HCO₃, o que pode torná-lo uma impureza no produto final obtido. Por outro lado, sua solubilidade ainda é o dobro da do NaHCO₃ a 20°C e varia muito mais com a temperatura. A escolha da temperatura é portanto um fator muito importante para se evitar co-precipitação no processo. Um gráfico mostrando essa dependência com a temperatura para todos os compostos envolvidos é mostrada na figura 10. Nele é possível perceber que o aumento de temperatura diminui as chances de co-precipitação com o bicarbonato de sódio mas diminui a produtividade do processo por aumentar a solubilidade deste.

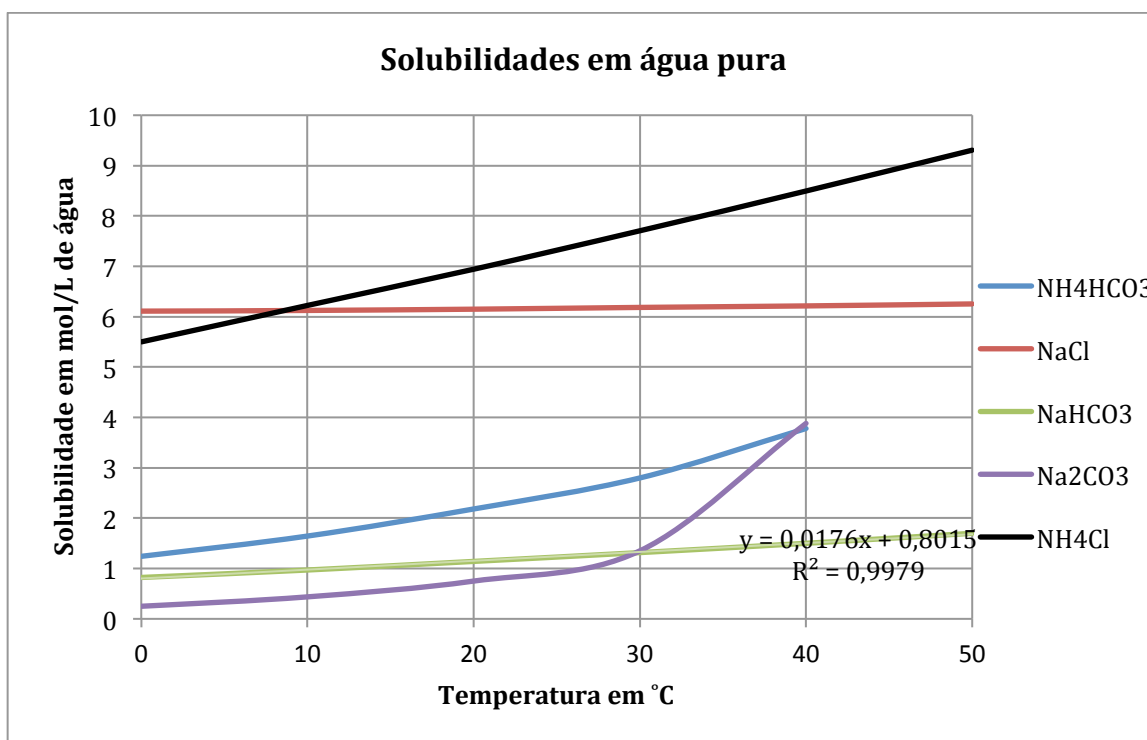


Figura 10 - Influência da temperatura nas solubilidades de alguns sais, em g/L de água pura

3.2. MATERIAIS, MÉTODOS E RESULTADOS

3.2.1. Método Gravimétrico

Os métodos gravimétrico, como o próprio nome sugere, se baseiam na medida de massa de determinada espécie que se deseja quantificar, normalmente após precipitação e separação da espécie. O principal instrumento de medida de tais métodos é portanto, uma balança.

Para o trabalho em discussão, a solubilidade do sal bicarbonato de sódio foi determinada pela massa deste sal adicionada a um conjunto de soluções (seja água destilada, sejam soluções de diferentes concentrações de cloreto de sódio) e solubilizada nas mesmas. Esse é o método mais usual e direto para tal fim.

Foram investigadas aqui, duas variáveis distintas: diferentes concentrações de cloreto de sódio, à temperatura constante e diferentes temperaturas de uma solução com concentração de NaCl constante.

Materiais utilizados: Banho ultratermostato Nova Ética modelo 521/2DE; Balança Bio Precisa modelo BS3000A, capacidade de 3000g/0,1g; Agitador Magnético Nova Técnica modelo NT-101; espátula; bécher de 200mL; Frasco encamisado conectado ao banho ultratermostato.

Reagentes utilizados: Cloreto de sódio Carlo Erba Reagenti, código 479679, lote 23565; Bicarbonato de sódio Vetec Química, código 306, lote 023348; Cloreto de amônio Vetec Química, código 113, lote 1106121.

3.2.1.1. Solubilidade do NaHCO_3 em função da salinidade

Preparo das soluções: Inicialmente foram preparadas as soluções de cloreto de sódio, como mostrado na tabela 11. Além das 5 soluções apresentadas, também foi utilizada água destilada como ponto zero.

Tabela 11- Preparo de soluções de cloreto de sódio (PM = 58,443)

Massa NaCl (g)	Vol. Final (mL)	[NaCl] (M)
58,4	1000,0	1,0
117,0	1000,0	2,0
173,9	1000,0	3,0
233,8	1000,0	4,0
292,4	1000,0	5,0

Procedimento: Ao frasco encamisado, foram adicionadas 50 mL de cada uma das soluções a serem testadas; A estas foram sendo adicionadas porções constantes de 0,1g de bicarbonato de

sódio, sob agitação e a 25°C. Entre cada adição sucessiva foi aguardado até que se notasse a completa solubilização do sal adicionado. Quando não foi mais possível solubilizar o NaHCO₃, o teste foi encerrado e a massa anterior à última adição foi considerada como sendo a correspondente à solubilidade máxima naquela solução testada. Estes valores se encontram apresentados na tabela 12 e o registro gráfico na figura 11.

Tabela 12 - solubilidade do NaHCO₃ em diferentes concentrações de NaCl a 25°C

[NaCl] (M)	NaHCO ₃ (g)	Solubilidade*	Solubilidade **
0,0	9,8	98,0	1,2
1,0	5,9	59,0	0,7
2,0	4,2	42,0	0,5
3,0	2,7	27,0	0,3
4,0	1,8	18,0	0,2
5,0	1,1	11,0	0,1

Solubilidade *: gramas de NaHCO₃ por litro de solução

Solubilidade **: mols de NaHCO₃ por litro de solução (PM_{NaHCO₃} = 84,007 g/mol)

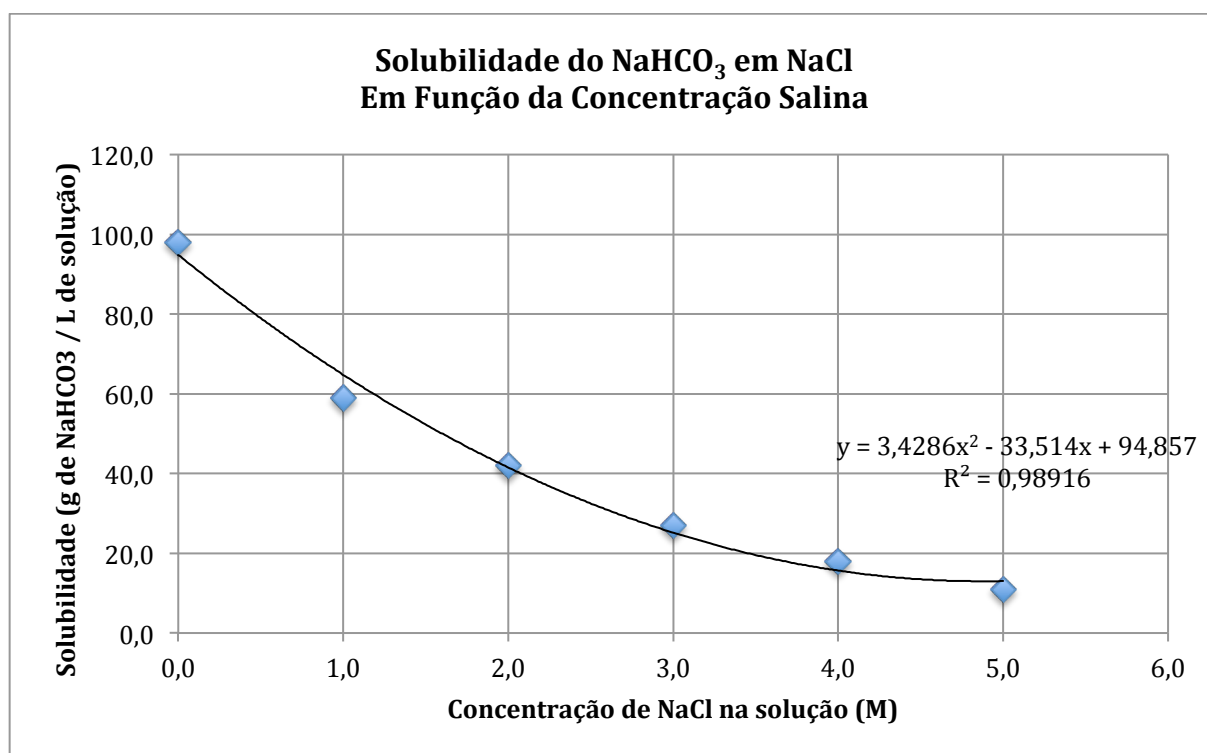


Figura 11 - Curva de solubilidade do NaHCO₃ em função da concentração de NaCl a 25°C

3.2.1.2. Solubilidade do NaHCO₃ em função da temperatura

Preparo das soluções: Foi utilizada somente a solução de concentração 4,0M de NaCl já preparada conforme descrito em 2.2.1.1.

Procedimento: O mesmo descrito em 2.2.1.1 com a diferença de que a variável foi a temperatura do meio e não as concentrações de NaCl, mantida em 4,0 M. Os resultados de solubilidade estão apresentados na tabela 13 e na figura 12.

Tabela 13 - solubilidade do NaHCO₃ em NaCl 4,0M em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	NaHCO ₃ (g)	Solubilidade*	Solubilidade **
5,0	1,0	10,0	0,12
10,0	1,2	12,0	0,14
15,0	1,4	14,0	0,17
20,0	1,6	16,0	0,19
25,0	1,8	18,0	0,21
30,0	2,0	20,0	0,24
35,0	2,2	22,0	0,26
40,0	2,4	24,0	0,29
50,0	2,9	29,0	0,35

Solubilidade *: gramas de NaHCO₃ por litro de solução

Solubilidade **: mols de NaHCO₃ por litro de solução (PM_{NaHCO₃} = 84,007 g/mol)

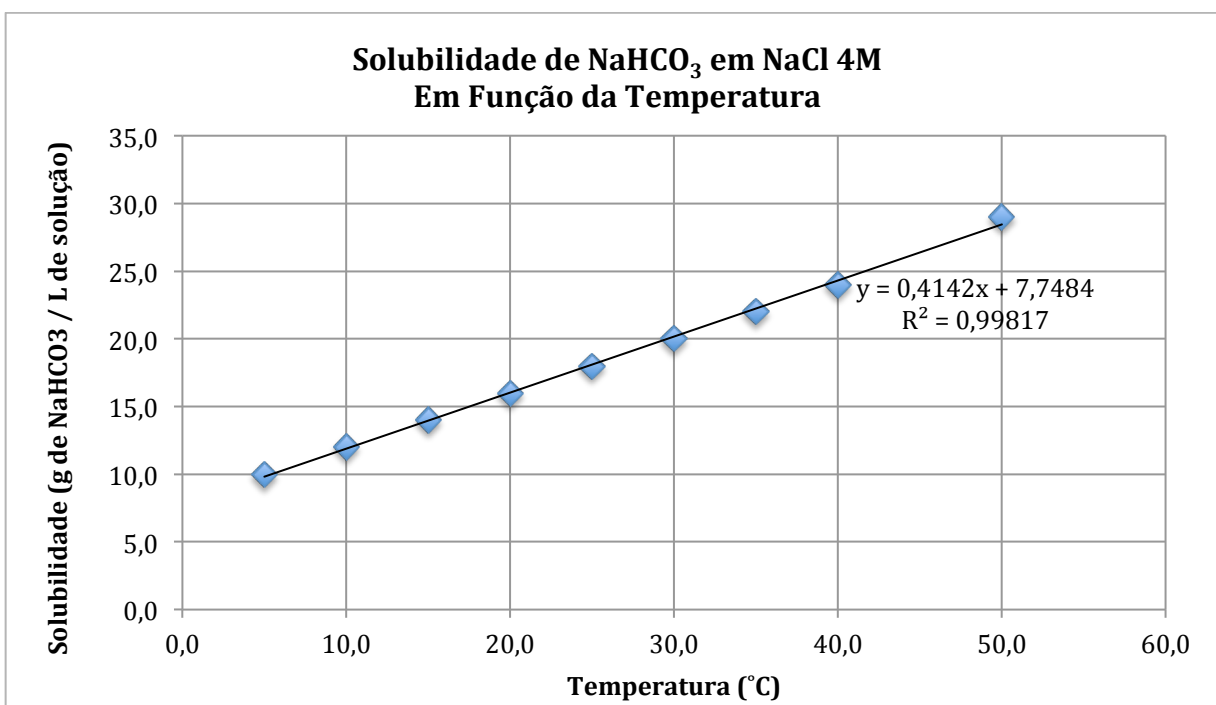


Figura 12 - Solubilidade do NaHCO₃ em solução 4,0M de NaCl em função da temperatura

3.2.1.3. Solubilidade do NaHCO₃ em uma mistura de NaCl e NH₄Cl em função da temperatura

Este teste visa avaliar a influência do íon amônio em solução na solubilidade do bicarbonato de sódio em salmoura. O NH₄⁺ será utilizado como agente alcalinizante em trabalhos futuros, daí a necessidade desta investigação. As concentrações usadas foram de 2,0M de cloreto de amônio e 4,0M de cloreto de sódio.

Preparo de soluções: 21,401g de NH₄Cl (PM 53,492) foram dissolvidos em solução 4,0M de NaCl e levados a 200mL em balão volumétrico com a mesma solução.

Procedimento: o mesmo do descrito em 2.2.1.1. A concentração de 2,0M de cloreto de amônio foi escolhida aleatoriamente. Foram usados 100,0mL da solução salina composta em cada temperatura e os resultados estão apresentados na tabela 14 e figura 13.

Tabela 14 - solubilidade do NaHCO₃ em solução mista de NaCl 4,0M NH₄Cl 2,0M, em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	NaHCO ₃ (g)	Solubilidade*	Solubilidade **
5,0	1,0	10,0	0,12
10,0	1,2	12,0	0,14
15,0	1,4	14,0	0,17
20,0	1,6	16,0	0,19
25,0	1,8	18,0	0,21
30,0	2,0	20,0	0,24
35,0	2,1	21,0	0,25
40,0	2,2	22,0	0,26

Solubilidade *: gramas de NaHCO₃ por litro de solução

Solubilidade **: mols de NaHCO₃ por litro de solução ($PM_{\text{NaHCO}_3} = 84,007 \text{ g/mol}$)

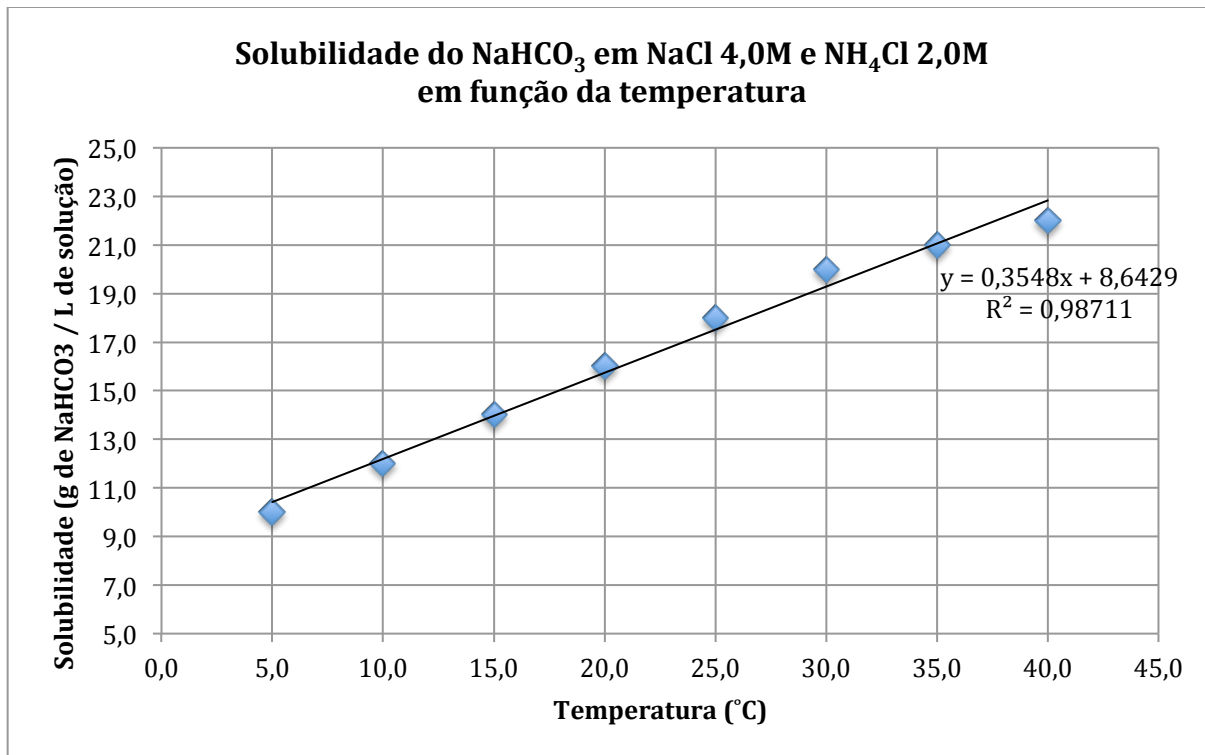


Figura 13 - Solubilidade do NaHCO₃ em solução 4,0M de NaCl e 2,0M de NH₄Cl em função da temperatura

3.2.2. Método Volumétrico

O termo "análise volumétrica", ou "titrimetric analysis" em inglês, se refere à análise química quantitativa conduzida pela determinação do volume de uma dada solução padrão, de concentração conhecida, necessário para reagir quantitativamente com um certo volume de solução a ter sua concentração determinada. A solução padrão é acondicionada em um frasco graduado (uma bureta ou seringa ligada a pistão) e gradativamente adicionado a solução de concentração desconhecida, mantida em um outro frasco (normalmente um becher ou erlenmeyer) e com o seu pH monitorado constantemente por um eletrodo ligado a um pHmetro. Quando quantidades estequiométricas das duas espécies se encontram no frasco de reação, dizemos que a reação chegou em seu ponto de equivalência. Esse ponto de equivalência pode ser facilmente encontrado em uma curva de titulação, gráfico de volume de titulante (o agente de concentração conhecida) *versus* pH. Esta curva pode ser traçado manualmente, por observação do valor de pH do meio a cada adição de titulante, ou automaticamente através de tituladores automáticos (VOGEL, 1989).

Materiais utilizados: Titulador Potenciométrico da Metrohm, modelo Titrino Plus 848; Banho ultratermostato Nova Ética modelo 521/2DE; Balança Bio Precisa modelo BS3000A, capacidade de 3000g/0,1g; Balança Analítica Sartorius modelo 2004 MP; Agitador Magnético Nova Técnica modelo NT-101; espátula; bécher de 200mL; Frasco encamisado conectado ao banho ultratermostato.

Reagentes utilizados: Cloreto de sódio Carlo Erba Reagenti, código 479679, lote 23565; Bicarbonato de sódio Vetec Química, código 306, lote 023348; Cloreto de amônio Vetec Química, código 113, lote 1106121.

3.2.2.1. Solubilidade do NaHCO_3 em função da salinidade

Preparo de soluções: Foram preparadas 4 soluções de diferentes concentrações de cloreto de sódio, como mostrado na tabela 15. Além dessas 4 soluções também foi utilizada água destilada como ponto zero.

Tabela 15- Preparo de soluções de cloreto de sódio para o método volumétrico (PM = 58,443)

Massa NaCl (g)	Vol. Final (mL)	[NaCl] (M)
58,460	1000,0	1,000
116,930	1000,0	2,001
87,668	500,0	3,000
116,890	500,0	4,000

Procedimento: Em um frasco encamisado com saída para banho termostaticado, foram adicionadas 50 mL de cada uma das soluções a serem testadas; A estas foi adicionado excesso de bicarbonato de sódio; A mistura foi mantida a 25°C e sob agitação durante 30 minutos para promover a completa dissolução. Após esse tempo a mistura foi filtrada e a solução obtida titulada contra HCl 0,1117M no Titrino Plus 848 (5mL de alíquota e em duplicata).

Os pontos de equivalência obtidos e as respectivas concentrações de NaHCO_3 (ou de Na_2CO_3 , que pode ser uma impureza no sal de bicarbonato) estão apresentadas nas tabelas de 16 a 20. Um resumo com todos os resultados obtidos se encontra na tabela 21 e na figura 14. As curvas de titulação construídas estão apresentadas nos anexos de A1 a A5.

Tabela 16 - Titulação de solução saturada de NaHCO_3 em água destilada a 25°C

	EP1			EP2		
	Volume (ml)	pH	$[\text{CO}_3^{2-}]$ (M)	Volume (ml)	pH	$[\text{HCO}_3^-]$ (M)
Alíquota 1	0,563	8,313	0,063	11,727	4,074	1,184
Alíquota 2	0,572	8,226	0,064	11,728	4,039	1,182
Média	0,568	8,270	0,063	11,727	4,057	1,183

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{Volume EP1} * [\text{HCl}]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = (\text{Volume EP2} - (2 * \text{Volume EP1})) * [\text{HCl}]$$

Tabela 17 - Titulação de solução saturada de NaHCO₃ em NaCl 1,000M a 25°C

	EP1			EP2		
	Volume (ml)	pH	[CO ₃ ⁼] (M)	Volume (ml)	pH	[HCO ₃ ⁻] (M)
Alíquota 1	0,427	8,206	0,048	6,703	4,021	0,653
Alíquota 2	0,467	8,246	0,052	6,691	4,012	0,643
Média	0,447	8,226	0,050	6,697	4,017	0,648

Tabela 18 - Titulação de solução saturada de NaHCO₃ em NaCl 2,001M a 25°C

	EP1			EP2		
	Volume (ml)	pH	[CO ₃ ⁼] (M)	Volume (ml)	pH	[HCO ₃ ⁻] (M)
Alíquota 1	0,111	8,110	0,012	4,406	4,105	0,468
Alíquota 2	0,102	8,168	0,011	4,438	4,106	0,473
Média	0,106	8,139	0,012	4,422	4,106	0,470

Tabela 19 - Titulação de solução saturada de NaHCO₃ em NaCl 3,000M a 25°C

	EP1			EP2		
	Volume (ml)	pH	[CO ₃ ⁼] (M)	Volume (ml)	pH	[HCO ₃ ⁻] (M)
Alíquota 1	0,099	8,145	0,011	3,014	4,199	0,315
Alíquota 2	0,096	8,237	0,011	3,009	4,385	0,315
Média	0,097	8,191	0,011	3,012	4,2920	0,315

Tabela 20 - Titulação de solução saturada de NaHCO₃ em NaCl 4,000M a 25°C

	EP1			EP2		
	Volume (ml)	pH	[CO ₃ ⁼] (M)	Volume (ml)	pH	[HCO ₃ ⁻] (M)
Alíquota 1	0,145	8,106	0,016	2,080	4,216	0,200
Alíquota 2	0,150	8,104	0,017	2,059	4,415	0,196
Média	0,147	8,105	0,016	2,069	4,316	0,198

Tabela 21 - Solubilidade do NaHCO₃ em função da concentração de NaCl, a 25°C, determinada por volumetria

Amostra	[NaCl] (M)	Solubilidade*	Média*	Solubilidade**	Média**
1	0,000	104,758	104,718	1,247	1,247
		104,678		1,246	
2	1,000	58,893	58,646	0,701	0,698
		58,400		0,695	
3	2,001	40,311	40,500	0,480	0,482
		40,688		0,484	
4	3,000	27,353	27,340	0,326	0,325
		27,327		0,325	
5	4,000	18,162	18,036	0,216	0,215
		17,910		0,213	

Solubilidade *: gramas de NaHCO₃ por litro de soluçãoSolubilidade **: mols de NaHCO₃ por litro de solução (PM_{NaHCO₃} = 84,007 g/mol)

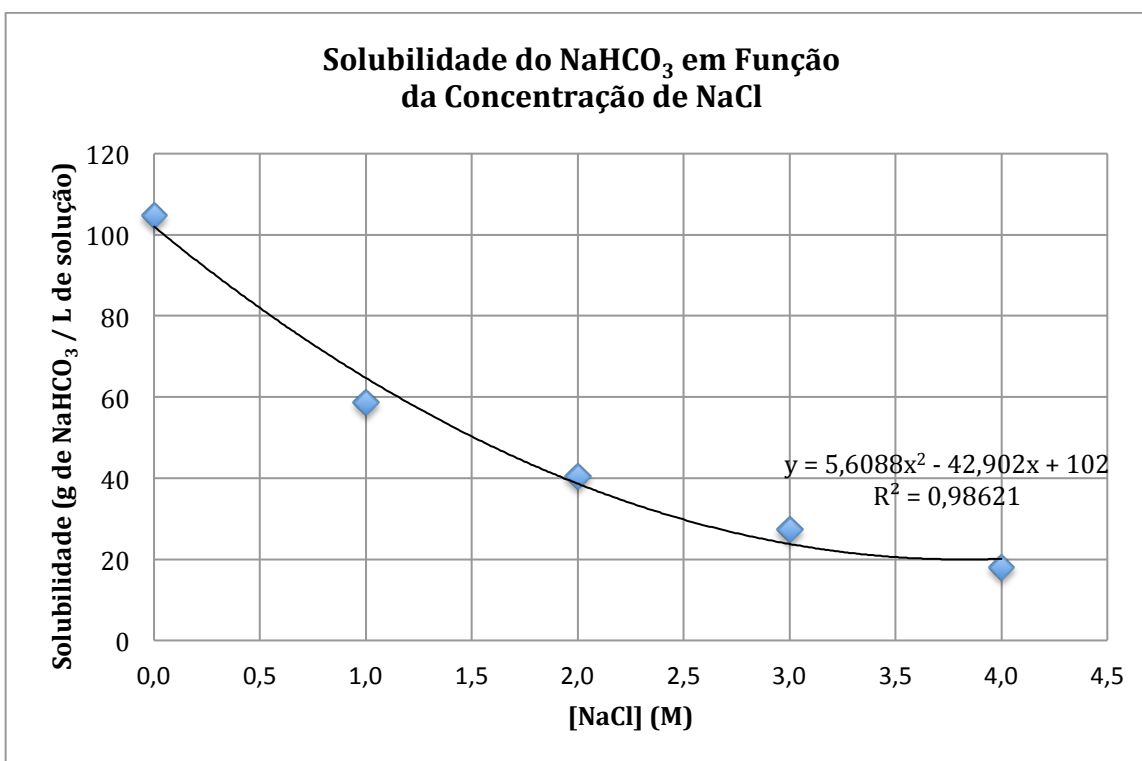


Figura 14 - Curva de solubilidade do NaHCO₃ em função da concentração de NaCl, determinada por volumetria contra HCl

3.2.2.2. Solubilidade do NaHCO₃ em função da temperatura

Preparo de soluções: Foi utilizada somente a solução 4,000M de NaCl já preparada conforme descrito em 2.2.2.1.

Procedimento: O mesmo descrito em 2.2.2.1, com a diferença de que a variável foi a temperatura do meio e não as concentrações de NaCl, mantida em 4,0 M. Os pontos de equivalência obtidos e as respectivas concentrações de NaHCO₃ (ou de Na₂CO₃, que pode ser uma impureza no sal de bicarbonato) estão apresentadas nas tabelas de 22 a 26. Um resumo com todos os resultados obtidos se encontra na tabela 27 e a representação gráfica na figura 15. Notar que a faixa testada foi de 5 a 25°C, uma vez que não há interesse em aquecer a

solução, o que demandaria um gasto energético e menor rendimento do processo. As curvas de titulação construídas estão apresentadas nos anexos de B1 a B5.

Tabela 22 - Titulação de solução saturada de NaHCO₃ em NaCl 4,000M a 25°C'

	EP1			EP2		
	Volume (mL)	pH	[CO3=] (M)	Volume (mL)	pH	[HCO3-] (M)
Alíquota 1	0,601	7,901	0,013	10,310	4,105	0,200
Alíquota 2	0,602	7,915	0,013	10,312	4,088	0,200
Média	0,601	7,908	0,013	10,311	4,097	0,200

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{Volume EP1} * [\text{HCl}]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = (\text{Volume EP2} - (2 * \text{Volume EP1})) * [\text{HCl}]$$

Tabela 23 - Titulação de solução saturada de NaHCO₃ em NaCl 4,000M a 20°C

	EP1			EP2		
	Volume (mL)	pH	[CO3=] (M)	Volume (mL)	pH	[HCO3-] (M)
Alíquota 1	0,628	7,775	0,014	9,543	4,045	0,182
Alíquota 2	0,635	7,802	0,014	9,575	4,053	0,182
Média	0,632	7,789	0,014	9,559	4,049	0,182

Tabela 24 - Titulação de solução saturada de NaHCO₃ em NaCl 4,000M a 15°C

	EP1			EP2		
	Volume (mL)	pH	[CO3=] (M)	Volume (mL)	pH	[HCO3-] (M)
Alíquota 1	0,630	7,780	0,014	8,550	3,957	0,160
Alíquota 2	0,628	7,738	0,014	8,540	3,992	0,160
Média	0,629	7,759	0,014	8,545	3,975	0,160

Tabela 25 - Titulação de solução saturada de NaHCO₃ em NaCl 4,000M a 10°C

	EP1			EP2		
	Volume (mL)	pH	[CO3=] (M)	Volume (mL)	pH	[HCO3-] (M)
Alíquota 1	0,402	7,555	0,009	7,439	3,960	0,146
Alíquota 2	0,409	7,539	0,009	7,422	4,038	0,145
Média	0,405	7,547	0,009	7,430	3,999	0,145

Tabela 26 - Titulação de solução saturada de NaHCO₃ em NaCl 4,000M a 5°C

	EP1			EP2		
	Volume (mL)	pH	[CO3=] (M)	Volume (mL)	pH	[HCO3-] (M)
Alíquota 1	0,424	7,769	0,009	6,801	4,119	0,131
Alíquota 2	0,428	7,772	0,009	6,815	3,996	0,131
Média	0,426	7,771	0,009	6,808	4,058	0,131

Tabela 27 - Solubilidade do NaHCO₃ em solução 4,000M de NaCl, em função da temperatura, determinada por volumetria

Amostra	Temperatura °C	Solubilidade*	Média*	Solubilidade**	Média**
1	25	17,910	17,910	0,213	0,213
		17,910		0,213	
2	20	16,448	16,474	0,196	0,196
		16,499		0,196	
3	15	14,609	14,605	0,174	0,174
		14,600		0,174	
4	10	12,979	12,958	0,154	0,154
		12,937		0,154	
5	5	11,761	11,774	0,140	0,140
		11,786		0,140	

Solubilidade *: gramas de NaHCO₃ por litro de solução

Solubilidade **: mols de NaHCO₃ por litro de solução ($PM_{\text{NaHCO}_3} = 84,007 \text{ g/mol}$)

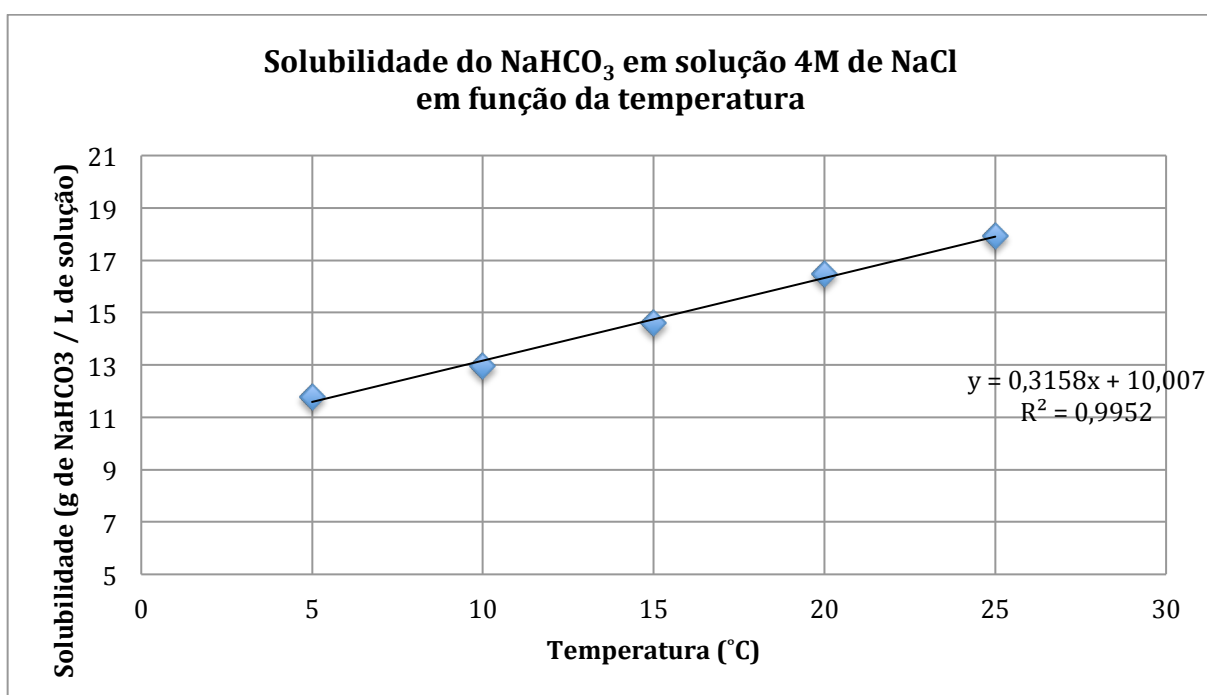


Figura 15- Solubilidade do NaHCO₃ em 4,000M de NaCl, em função da temperatura, determinada por volumetria

Uma comparação entre os valores teóricos em água pura e os experimentais obtidos em solução 4M de NaCl estão apresentados graficamente na figura 16.

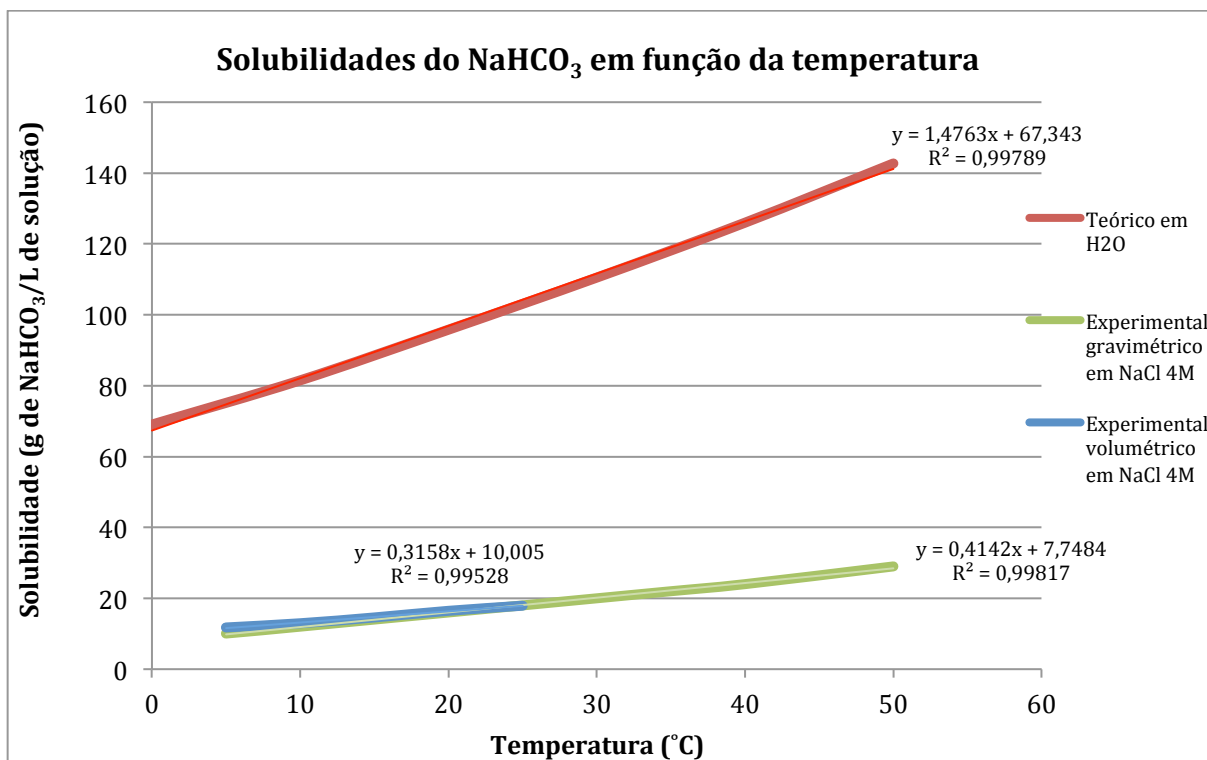


Figura 16 - Comparação entre as solubilidades do NaHCO₃ teórica e experimental

4. DISCUSSÃO

Como demonstrado nos itens 3.2.1 e 3.2.2, as solubilidades do bicarbonato de sódio em soluções contendo diferentes concentrações de cloreto de sódio e em diferentes temperaturas, em NaCl 4M, foram determinadas por dois métodos diferentes: gravimétrico até a saturação e titulação volumétrica de soluções saturadas. Além dos valores experimentais encontrados também foram levantados os dados disponíveis na literatura a respeito dessas solubilidades, em água pura e em termos da temperatura. Os resultados serão discutido a seguir.

4.1. Influência da temperatura

Um exame da figura 10 mostra que a variação da solubilidade do NaHCO_3 em termos da temperatura é linear dentro da faixa exposta, de 0 a 50°C . De forma semelhante, as figuras 12 e 15, obtidas pelos métodos de massa adicionado e volumétrico, respectivamente, também mostram um comportamento linear crescente com o aumento da temperatura, embora com valores muito menores. Isso se deve ao fato de os resultados experimentais terem sido levantados em uma solução contendo 4 mols/L de cloreto de sódio. O íon comum sódio diminui substancialmente a quantidade de bicarbonato de sódio dissolvido no meio e essa influência será examinada em detalhes no item 4.2. Também foi investigada a influência do íon NH_4^+ nesse comportamento e a figura 13 mostra que ela é praticamente nula, como já era de se esperar, uma vez que não há Na^+ inicialmente na solução.

Além da resposta linear da solubilidade com o aumento da temperatura, também é importante avaliar a inclinação da curva, ou seja, o quanto uma propriedade é modificada pela

outra. Nesta avaliação serão comparados os resultados no intervalo de 5 a 25°C, estudado em 3.2.2.2 e mais próximo do que se convencionou como ideal.

Em água pura, tabelas 9 e 10 e figura 10, a quantidade de NaHCO_3 em solução a 5°C é 74,5g/L enquanto a 25°C é 105,4g/L, o que corresponde a um aumento de 41% dentro da faixa de temperatura analisada. Entre 20 e 25°C esse aumento é de menos de 10%. Já em uma solução com 4 mols/L de cloreto de sódio, pelo método de massa adicionada (tabela 13 e figura 12), esses valores passam para 9,8 a 18,1g/L entre 5 e 25°C, o que corresponde a um aumento de 85%. Porém, entre 20 e 25°C esse aumento é de apenas 12%. No método volumétrico (tabela 14 e figura 15) essa diferença foi de 25% e 9%, para cada faixa de temperatura, respectivamente. Finalmente, em presença de 2M de NH_4^+ (tabela 27 e figura 13), teremos aumentos de 80% e 12% nos intervalos em discussão.

Os resultados apresentados mostram que para chegarmos a uma diminuição apreciável na solubilidade do bicarbonato de sódio apenas pelo abaixamento da temperatura no reator, esse deve ser razoavelmente grande. Um resfriamento em 5°C com relação a temperatura ambiente levaria, em média, a um aumento de apenas 10% do NaHCO_3 precipitado. Dessa forma, um levantamento de custos pode levar à conclusão da validade ou não dessa medida, porém, à princípio pode-se afirmar que ela não seria muito vantajosa, até porque a diminuição na temperatura do sistema aproxima as curvas de solubilidade do bicarbonato de amônio e de sódio, aumentando as chances de co-precipitação.

4.2. Influência da salinidade

Além de examinar as curvas de solubilidade em termos da temperatura, também é muito, e talvez mais, importante uma investigação detalhada do efeito da concentração de cloreto de sódio em um meio de interesse. Um aumento acentuado desta provoca um efeito

igualmente grande na solubilidade do bicarbonato de sódio. As tabelas 12 e 21, bem como as figuras 11 e 21, explanam esse efeito.

Quando em água destilada pura, a quantidade de NaHCO_3 solubilizada foi de 98,0g/L e 104,7g/L, determinada pelos métodos de massa adicionada e volumétrico, respectivamente. Ao passarmos para uma solução com 4mol/L de NaCl esses valores caíram para 18,0g/L, em ambos os métodos. Isso representa uma redução de 82 e 83% em cada caso, o que é bastante significativo.

Aparentemente a influência mais significativa sobre a solubilidade do produto em questão é o efeito do íon comum sódio. Esse efeito pode ser calculado ao considerarmos a solubilidade em água para chegar a uma constante de solubilidade teórica (K_{ps} para sais muito solúveis não são considerados normalmente). A partir desse K_{ps} é possível considerar a influência de um íon em comum, para o nosso caso o íon Na^+ . Os resultados para tais considerações estão apresentados na tabela 28 e uma comparação com os valores experimentais na figura 17.

Tabela 28 - Solubilidades teóricas do NaHCO_3 considerando o efeito do íon comum Na^+

[NaCl] (mol/L)	Solubilidade NaHCO_3 (mol/L)
0,0	1,25
1,0	0,85
2,0	0,60
3,0	0,45
4,0	0,36
5,0	0,30

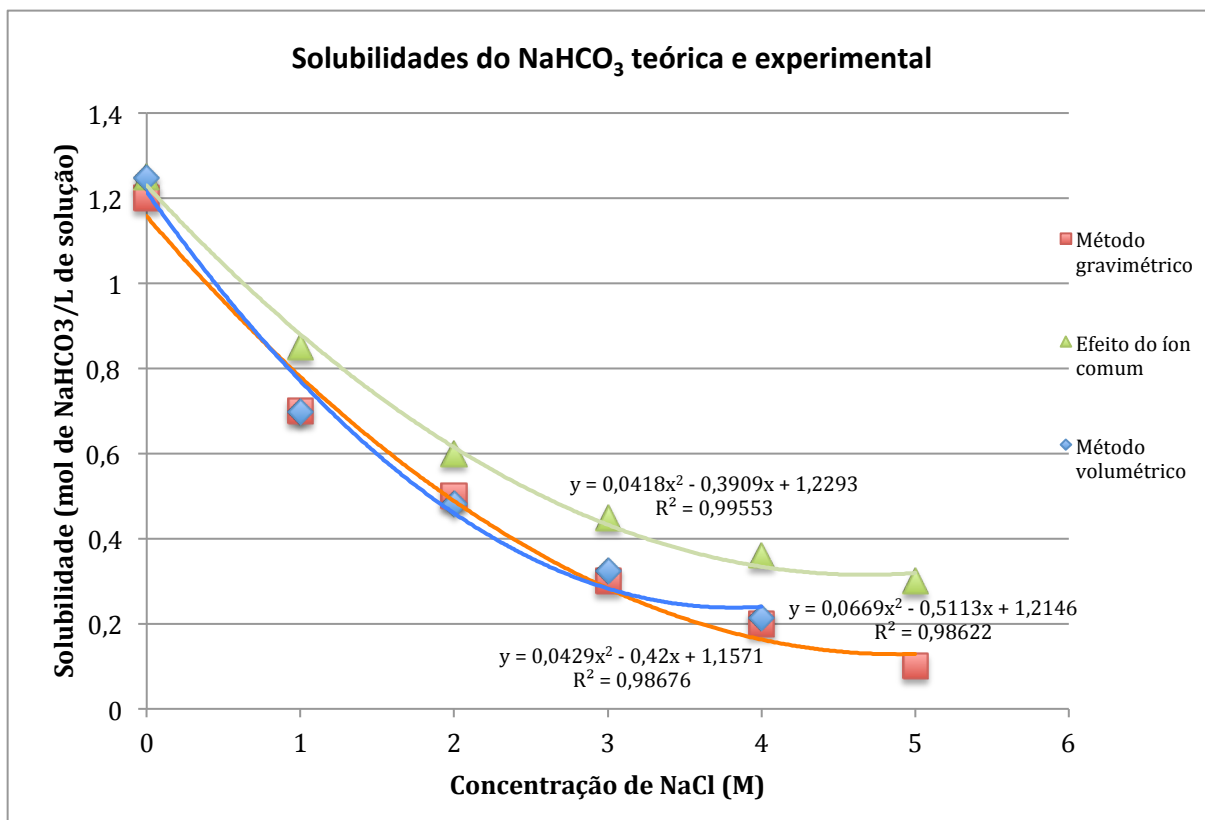


Figura 17 - Comparação entre as solubilidades do bicarbonato de sódio previstas pelo efeito do íon comum e as obtidas experimentalmente pelos métodos gravimétrico e volumétrico.

Se compararmos os números apresentados na tabela 28 com os das tabelas 12 e 21, e a figura 17, percebemos que o efeito do íon comum ainda levaria a valores maiores de solubilidade do bicarbonato de sódio do que o determinado experimentalmente. Em solução 4,0M de NaCl, por exemplo, os resultados encontrados foram de 0,2mol/L e 0,22mol/L nos dois métodos utilizados. Considerando o efeito do íon comum sódio, esse valor seria de 0,36mol/L. Isso mostra que além dele, existem outros efeitos atuando nessas altas concentrações salinas, causando uma diminuição ainda mais acentuada na solubilidade do bicarbonato de sódio. Um possibilidade razoável é o efeito de solvatação da água. Em concentrações tão altas de sais em solução, é possível que não hajam moléculas de H₂O suficientes para solvatar os íon Na⁺ e HCO₃⁻ adicionados posteriormente à mistura, causando assim uma diminuição no raio hidratado dos íons presentes.

A importância dos resultados apresentados é que podemos assim decidir entre adição constante estequiométrica de cloreto de sódio no reator, uma vez que ele é um dos reagentes do processo, ou já iniciar a operação com largo excesso do sal em solução. Em termos operacionais a segunda opção se mostra menos custosa e o fato de também favorecer a formação do produto a torna extremamente favorável. Além disso, ainda restam as opções de manter a concentração constante ou simplesmente permitir que os íons sódio sejam consumidos ao longo do tempo e não repô-los na solução. Essa é uma decisão que dependerá essencialmente do tipo de reator usado. Em um caso contínuo, evidentemente se torna necessária a reposição, mas se o modelo for em batelada, isso ocasionaria um gasto extra de operação e se torna desnecessário tendo em vista também que a solubilidade do produto em uma solução 1M de NaCl, por exemplo, tem metade do valor observado em água pura, o que ainda supera o efeito de resfriamento do reator ou soluções, discutidos em 3.1.1. Uma vez que não desejamos ter um alto gasto energético na manutenção de baixas temperaturas no sistema afim de melhorar o rendimento do processo, manter um certo excesso de NaCl é uma alternativa mais econômica, inteligente e simples para tal fim.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no presente estudo, é possível garantir que a precipitação de bicarbonato de sódio em uma solução que possua sempre um excesso de cloreto de sódio pode ser realizada mesmo à temperatura ambiente. A não exigência de um abaixamento da temperatura se deve a menor solubilidade do NaHCO_3 em tal solução e pelo fato de melhorar a pureza do precipitado, minimizando as chances de co-precipitação (especialmente do bicarbonato de amônio).

Os efeitos na solubilidade notados podem ser especialmente atribuídos ao efeito do íon comum sódio e, quanto mais aumentarmos o excesso deste, também do menor raio hidratado dos íons em solução, causado pelo número muito grande de íons em solução em detrimento da quantidade de moléculas de água. Nestas condições, a energia de hidratação acaba sendo menor que em uma solução diluída e há menor solubilização do sal de bicarbonato de sódio.

Além dos resultados experimentais e discussões apresentados neste trabalho, também se mostram necessários, para um melhor entendimento das condições ótimas do processo proposto, levantamentos do comportamento das constantes de ionização das espécies envolvidas, bem como da absorção real de CO_2 em diferentes condições. Essas condições são tão diversas e esse é um estudo tão longo, que não foram apresentados, até mesmo por ainda estarem em desenvolvimento. Entretanto, o material aqui disposto trouxe informações valiosas e abre caminho para outros trabalhos, sejam eles experimentais, sejam teórico/empíricos para melhor entendimento e simulação das solubilidades do bicarbonato de sódio em altas concentrações salinas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, S.; NEWELL, R. Prospects For Carbon Capture And Storage Technologies. *Annu. Rev. Environ. Resourc*, 29, p.109-142, 2004;

CROWLEY ,T.J. Causes of Climate Change Over The Past 100 years. *Science*, 289, p.270-277, 2000;

KARL, T.R.; TRENBERCH, K.E. Modern Global Climate Change. *Science* 302, 1719-1723, 2003;

UNITED NATIONS. *Kyoto Protocol To The United Nations Framework Convention On Climate Change*, 1998;

UNITED NATIONS. *Kyoto Protocol Reference Manual*, United Nations Framework Convention on Climate Change, 2008;

UNITED NATIONS. Status of Ratification of The Kyoto Protocol. Disponível em: http://unfccc.int/kyoto_protocol/status_of_ratification/items/2613.php. Acesso em: 31 de janeiro de 2012;

DAVISON, J. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂. *Energy*, 32(7), p.1163–1176, 2007;

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World Energy Outlook 2008*. Paris, 2008.

CDIAC. Preliminary 2011 Global & National Estimates by Extrapolation. Disponível em: http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/meth_reg.html. Acesso em: 07 de fevereiro de 2012;

MARIANO, J. B. *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*. 01. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005. v. 01. 230p;

INSTITUTO AÇO BRASIL, Estatísticas. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/estatisticas.asp?par=201012>. Acesso em: 22 de jan. de 2013;

GEORGE, A.; OLAH, et al. Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. *J. Am. Chem. Soc*, 133, p.12881-12898, 2011;

CHARGIN, A.; SOCOLOW, R. Fuels Decarbonization and Carbon Sequestration: Report of a Workshop. Rep. PU/CEES 302, Princeton Univ. Cent. Energy Environ.Stud., Princeton, NJ, 1997;

MONDAL, M.K.; BALSORA, H.K.; VARSHNEY, P. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. Energy (in press), 2012;

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

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. Acid Gas Removal. Disponível em: http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/5-support/5-6_agr.html. Acesso em: 01 de out. de 2012;

THE BELLONA FOUNDATION. CO₂ capture. Disponível em: <http://www.bellona.org/factsheets/1191913555.13>. Acesso em: 01 de out. de 2012;

BLOMEN, E.; HENDRIKSA, C.; NEELE, F. Capture technologies: improvements and promising developments. Energy Procedia, 1, p.1505-1512, 2009;

DIAO, Y. et al. Experimental study on capturing CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing. Energy Conv. and Manag, 45, p.2283-2296, 2004;

ZHENQI, N.; YINCHENG, G.; WENYI, L. Experimental studies on removal of carbon dioxide by aqueous ammonia fine spray. Science China, 53, p.117-122, 2010;

LI, X. et al. Removal of Carbon Dioxide from Flue Gas by Ammonia Carbonation in the Gas Phase. Energy & Fuels, 17, p.69-74, 2003;

BAI, H.; YEH, A. C. Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing. Ind. Eng. Chem. Res., 36, p.2490-2493, 1997;

BANDYOPADHYAY, A. Amine versus ammonia absorption of CO₂ as a measure of reducing GHG emission: a critical analysis. Clean. Techn. Environ. Policy, 13, p.269-294, 2011;

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

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

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

GLOBAL CCS INSTITUTE. Accelerating the uptaking of CCS: industrial use of captured carbon dioxide, março de 2011;

PIRES, J.C.M. et al. Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. *Renewable and Sust. Energy Reviews*, 16, p.3043-3053, 2012;

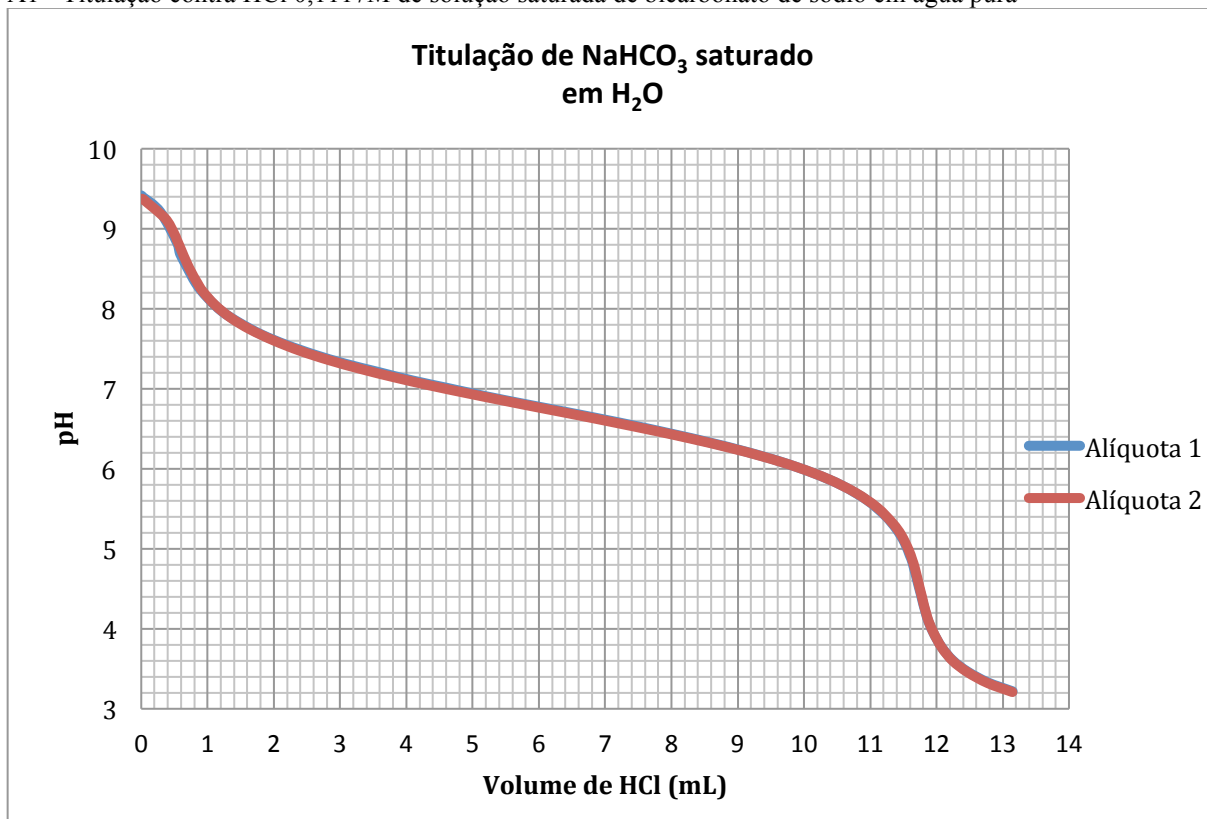
WANG, Y.; XU, Y.; ZHANG, K. Investigation of CO₂ storage capacity in open saline aquifers with numerical models. *Procedia Engineering*, 31, p.886-892, 2012;

LURIE, J.A. *Handbook of Analytical Chemistry*, 2^aed. Moscou: Mir Publishers, 1978, 488p;

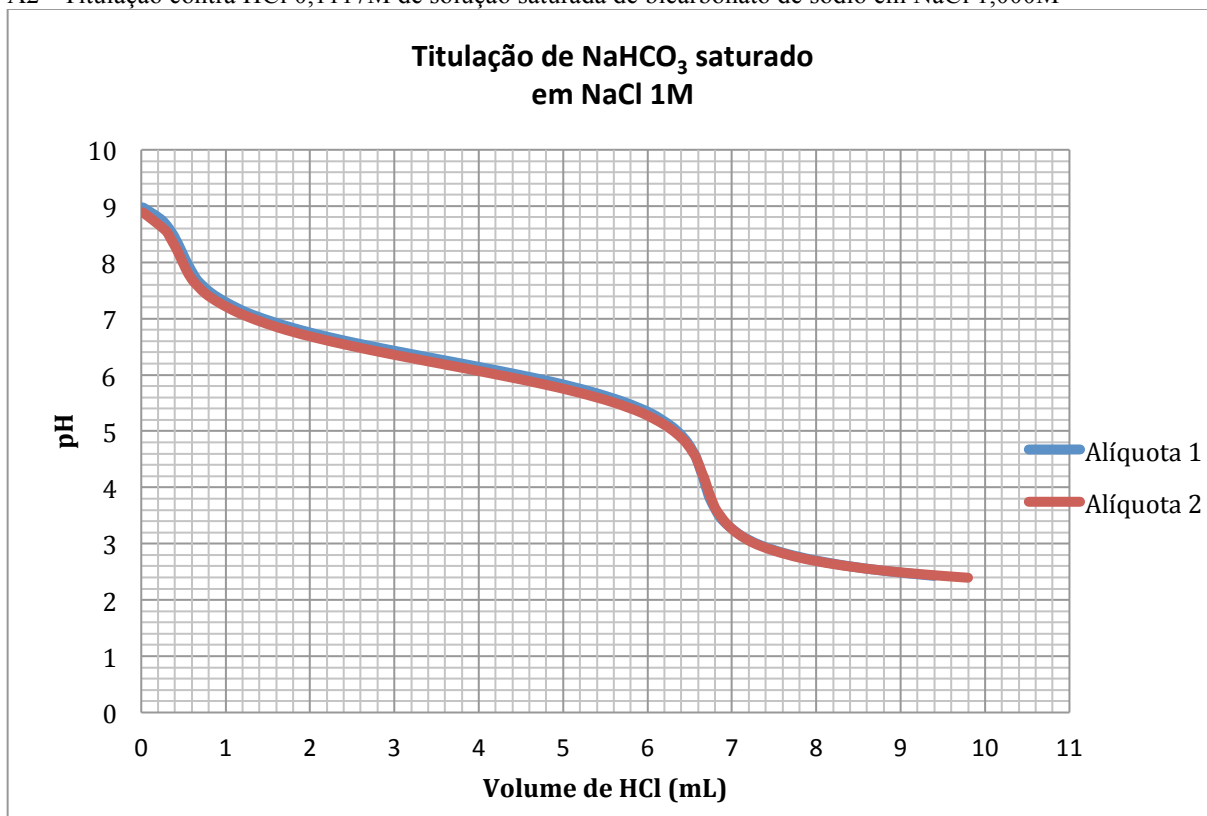
VOGEL, A.I. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*, 5^aed. Harlow: Lomgman Group, 1989, p.257.

ANEXO A - Curvas de titulação das soluções saturadas de NaHCO_3 em diferentes soluções de NaCl

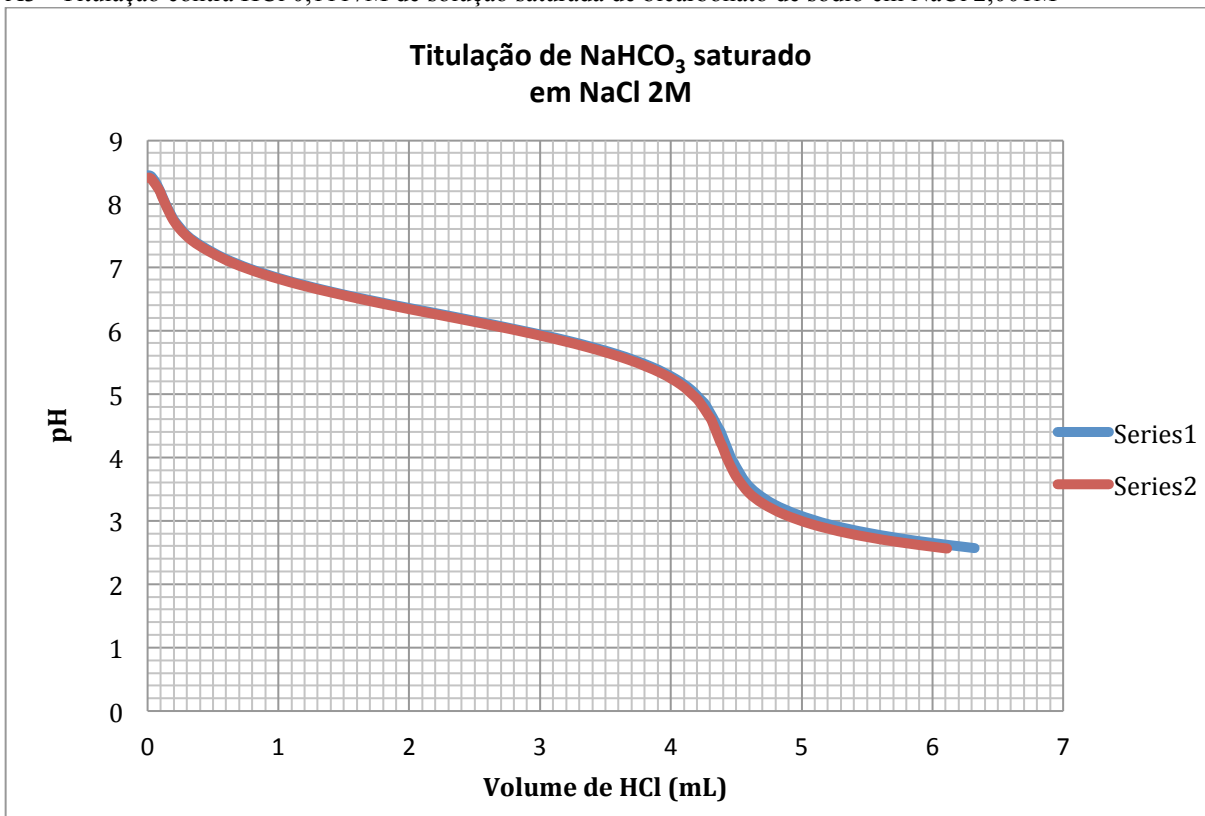
A1 - Titulação contra HCl 0,1117M de solução saturada de bicarbonato de sódio em água pura



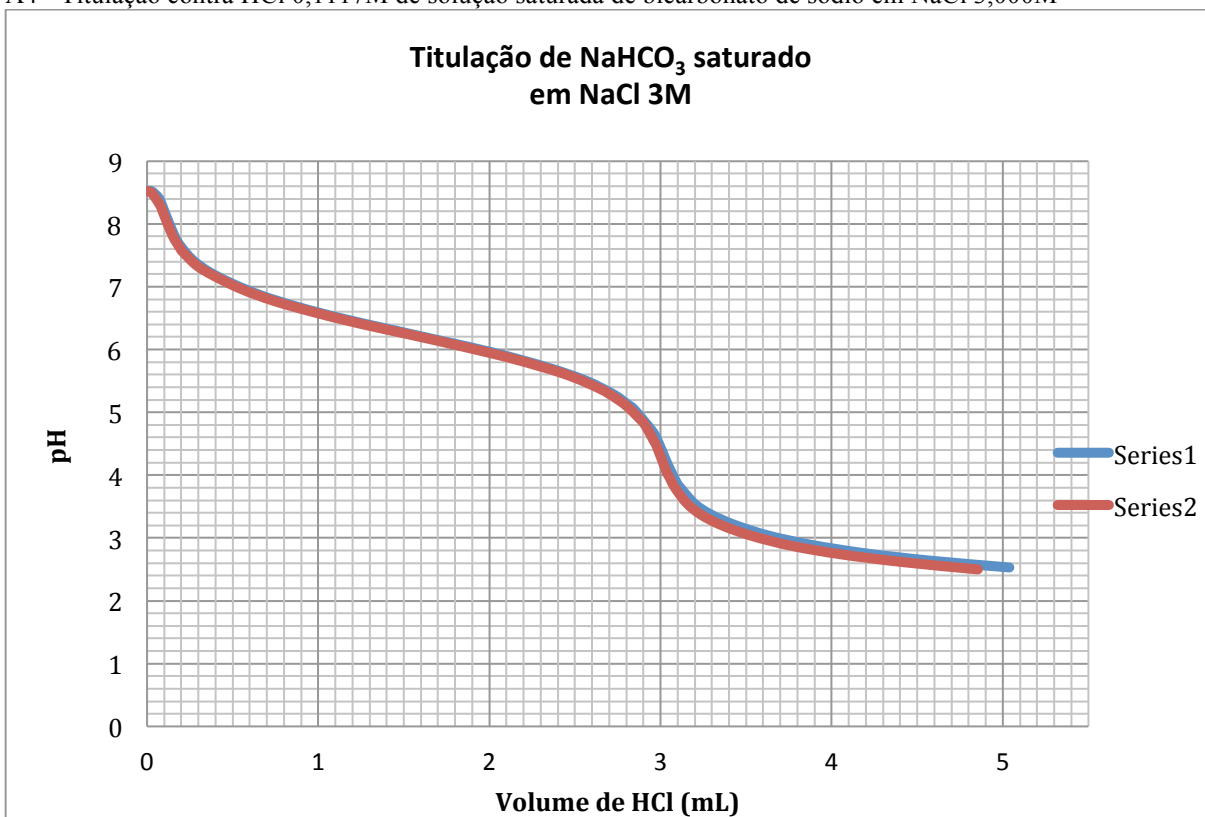
A2 - Titulação contra HCl 0,1117M de solução saturada de bicarbonato de sódio em NaCl 1,000M



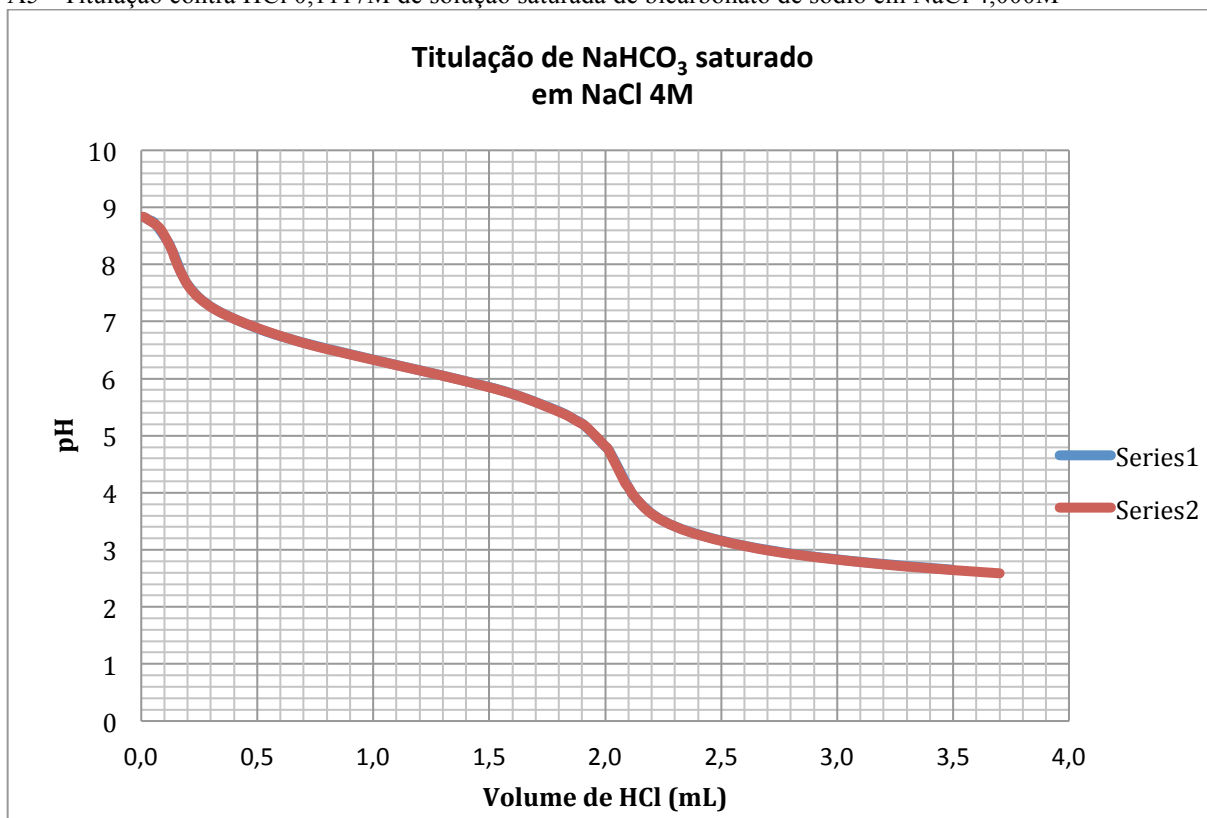
A3 - Titulação contra HCl 0,1117M de solução saturada de bicarbonato de sódio em NaCl 2,001M



A4 - Titulação contra HCl 0,1117M de solução saturada de bicarbonato de sódio em NaCl 3,000M

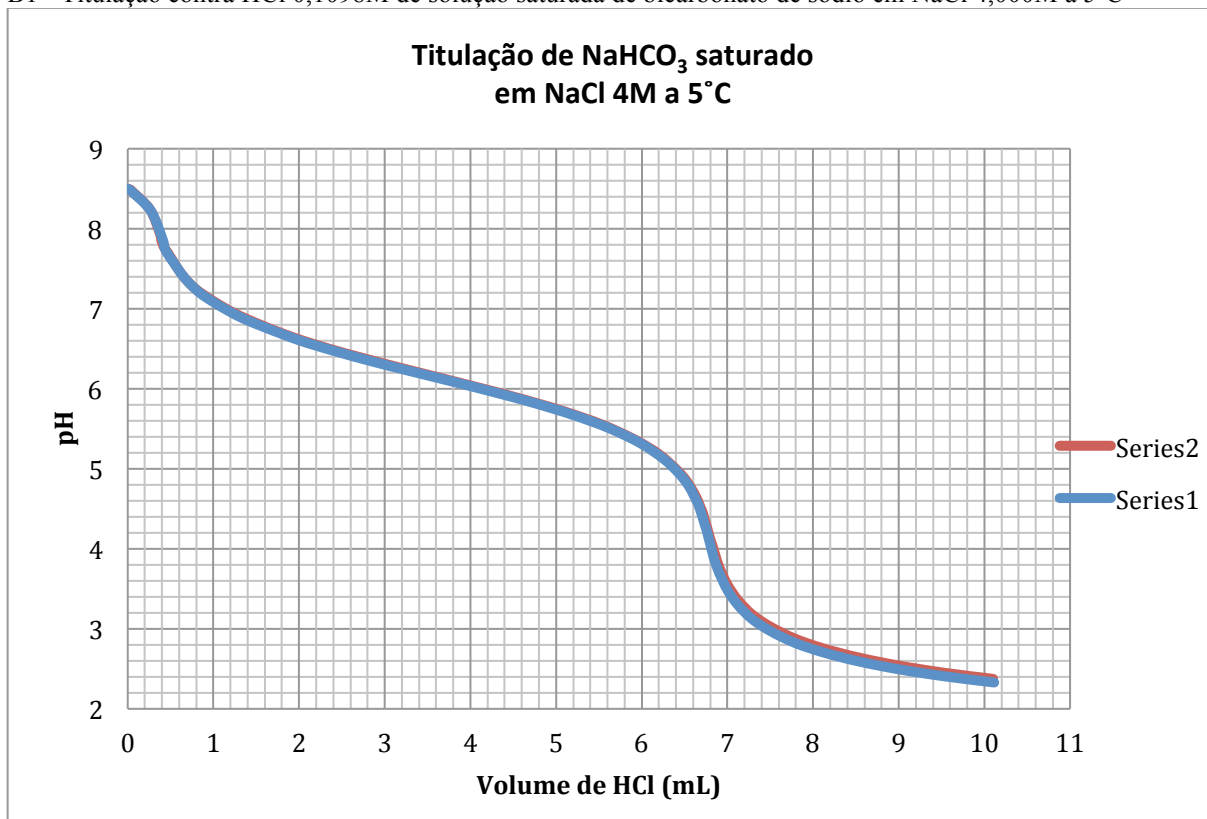


A5 - Titulação contra HCl 0,1117M de solução saturada de bicarbonato de sódio em NaCl 4,000M

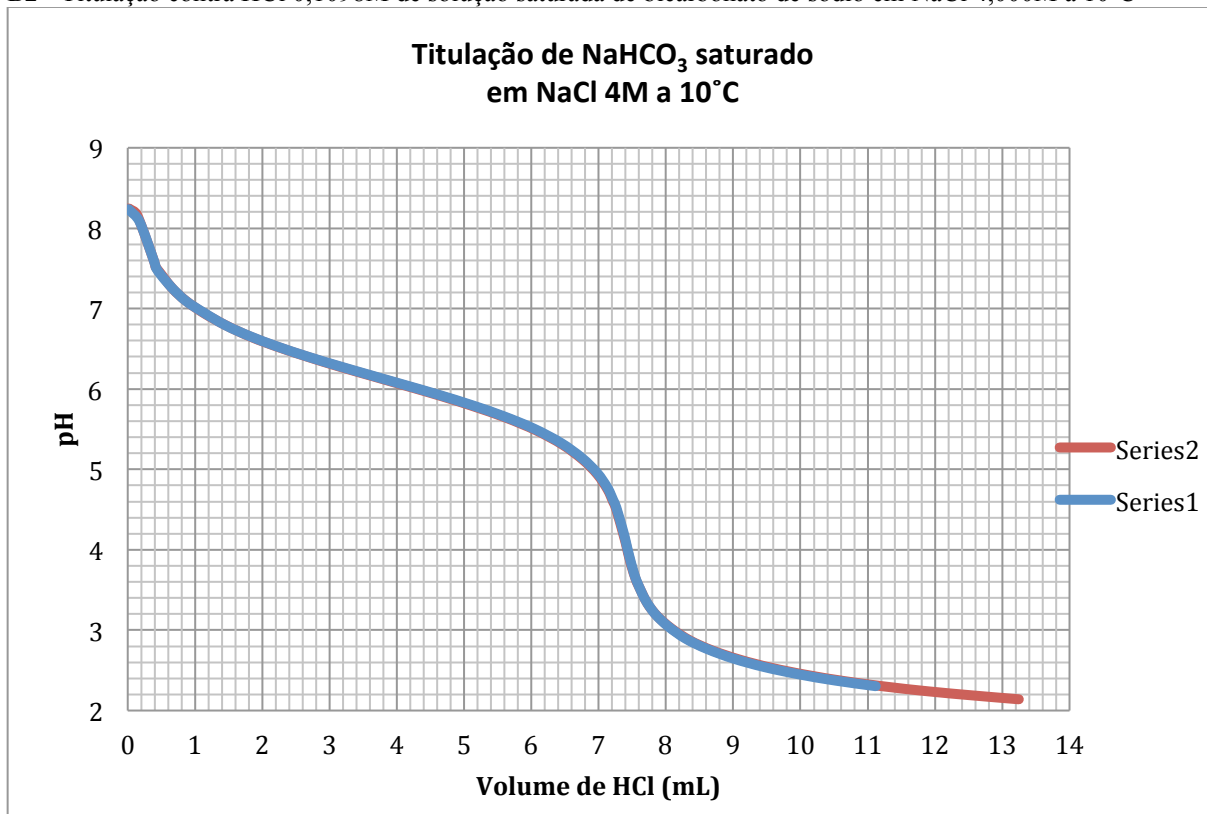


ANEXO B - Curvas de titulação das soluções saturadas de NaHCO_3 em NaCl 4M em diferentes temperaturas

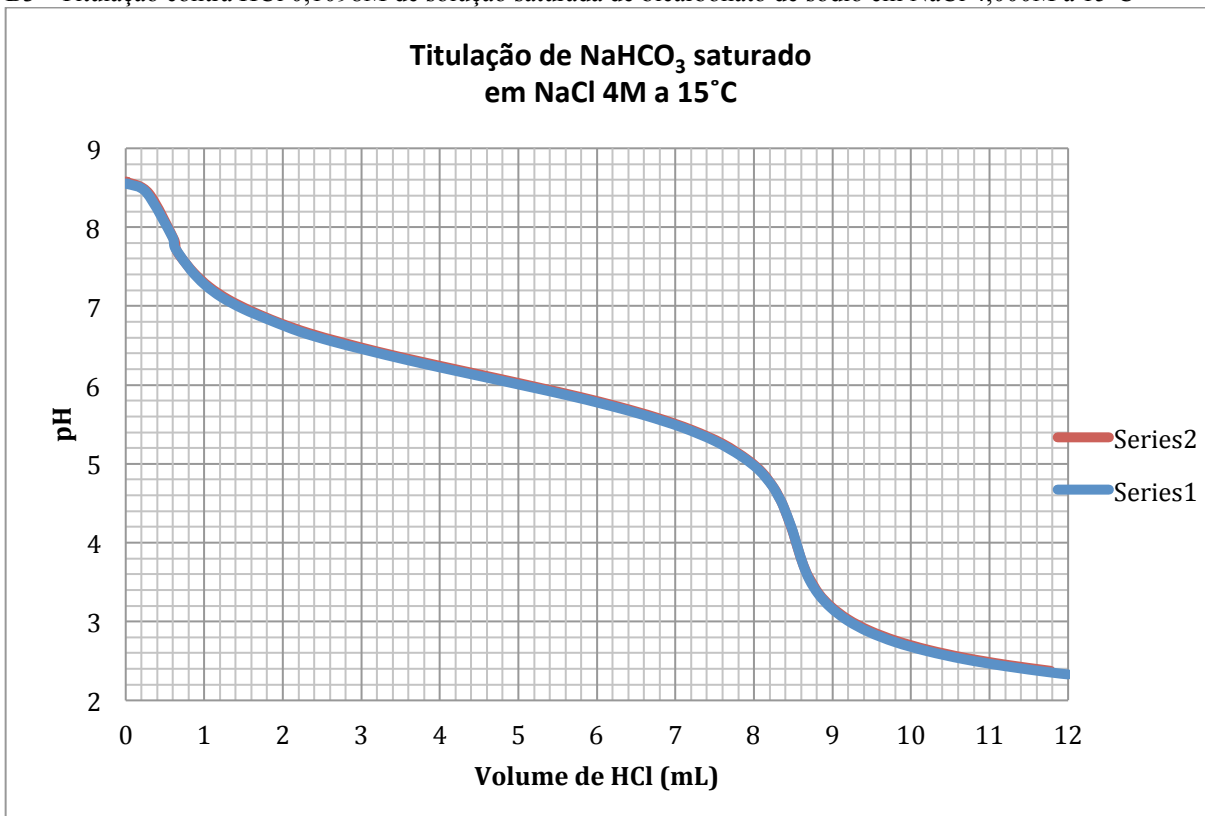
B1 - Titulação contra HCl 0,1098M de solução saturada de bicarbonato de sódio em NaCl 4,000M a 5°C



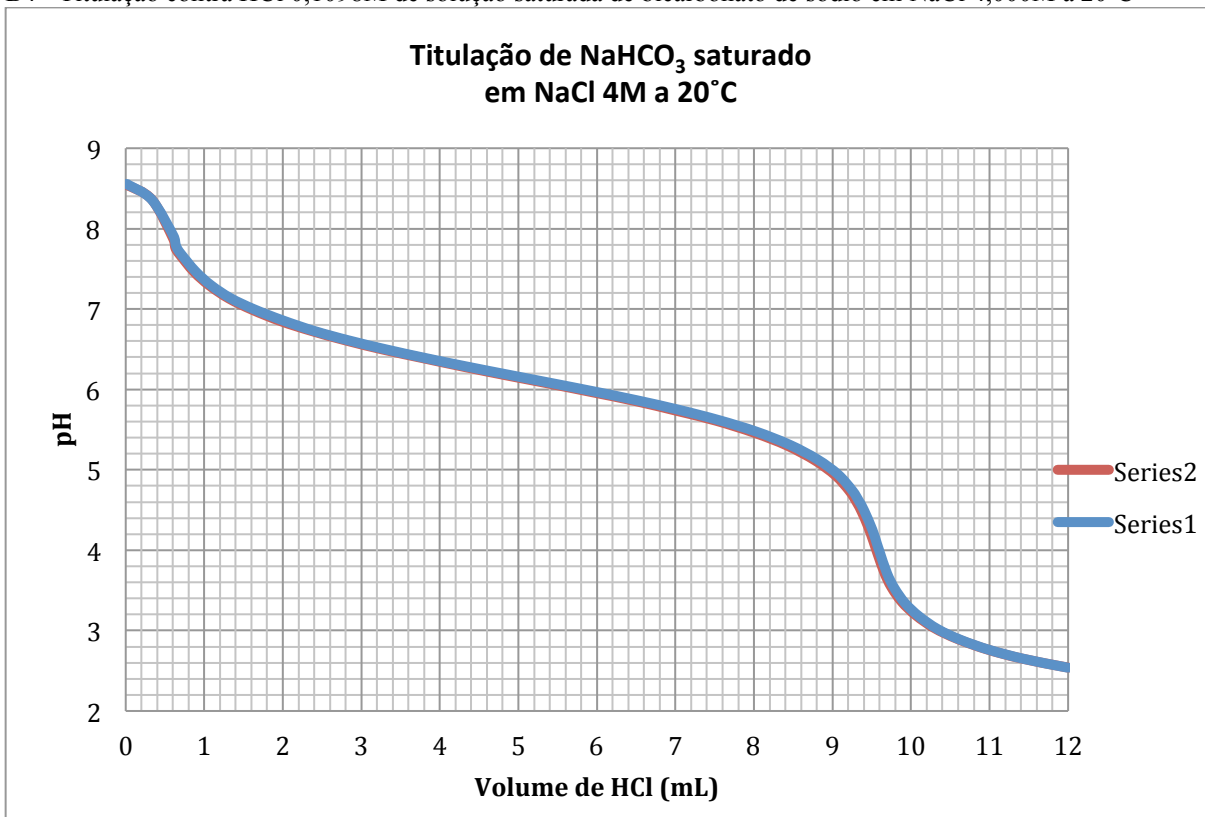
B2 - Titulação contra HCl 0,1098M de solução saturada de bicarbonato de sódio em NaCl 4,000M a 10°C



B3 - Titulação contra HCl 0,1098M de solução saturada de bicarbonato de sódio em NaCl 4,000M a 15°C



B4 - Titulação contra HCl 0,1098M de solução saturada de bicarbonato de sódio em NaCl 4,000M a 20°C



B5 - Titulação contra HCl 0,1098M de solução saturada de bicarbonato de sódio em NaCl 4,000M a 25°C

