

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Vitor Daniel Costa Madureira

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE ÁGUA DO MAR PARA CAPTURA DE  
CO<sub>2</sub> GERADO POR BIODIGESTORES PARA O CULTIVO DE  
SPIRULINA**

Rio de Janeiro

Agosto 2018

Vitor Daniel Costa Madureira

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE ÁGUA DO MAR PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> GERADO  
POR BIODIGESTORES PARA O CULTIVO DE SPIRULINA

Projeto de Graduação apresentado ao Curso Bacharelado em Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadores:

João Alfredo Medeiros, Dr.rer.nat.

Maria Lúcia Couto Corrêa Pinto, D. Sc.

Rio de Janeiro

Agosto de 2018



*À continuidade do tempo, o que nunca começou e nunca terminará,*

*Dedico*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à magnitude do ser alto criador, em qualquer uma de suas identidades e facetas, por possibilitar a realização deste presente trabalho e pela oportunidade de assim perpetuar o poder do conhecimento. Que a sabedoria de nosso trabalho possa nos guiar para a união universal e à memória da eternidade.

Ao que tange nossa presença física e mundana, muitas foram as pessoas e forças que me guiaram para a conclusão deste curso. Em especial, agradeço aos ensinamentos e direcionamentos dos professores João Alfredo Medeiros e Maria Lucia Couto Correia Pinto. A presença de ambos no decorrer desta formação foi exemplar, além de serem grandes inspirações no que tange meu amor pela ciência e o universo.

Agradeço especialmente a Gabriel Gonçalves pela cooperação inestimável e indispensável na realização deste trabalho. Seu trabalho muito me ensinou e ajudou no decorrer desta graduação.

Agradeço aos membros da banca examinadora, pela compreensão e atenção ao projeto mesmo em situação de urgência e pressa.

Agradeço aos amigos de longa data, que me acompanharam direta e indiretamente: Vinicius Chaffin, Arthur Machado, Felipe Alvarenga, Jessica Milheiro, Lucas Storino, Henrique Puga, Guilherme Araújo, Gabriel Machado, Matheus Oliva, Alexandre Lemos, Mateus Carvalho, Thais Veiga, Lana Mendes e Louhan Sodré.

Aos amigos que fiz no decorrer desta infinda graduação: Allan Mangabeira, Haroldo Ribeiro, Gabriela Lima, Bárbara Maia, Camila Vicente, Laíssa Fernandes e Júlia Medeiros.

Agradeço aos companheiros do LAM, Diana Roza, Diogo Puga, Pâmella Arêas e Rayanne Tavares, pela ótima companhia no trabalho e pelos bons momentos que passamos juntos no laboratório.

Finalmente, agradeço pelo apoio e pelo sustento de minha família. Principalmente ao meu pai, Moises Teles Madureira, pelo interesse em meu trabalho e pelo incentivo ao estudo científico; e à minha mãe, Adriana Cordeiro da Costa Madureira, pelo apoio diário e pela ajuda na tomada de difíceis decisões ao longo de minha vida.

A todos os citados e aos que não puderam ser nomeados aqui, meus profundos agradecimentos.

## RESUMO

A tecnologia de biodigestores vem se destacando como uma boa destinação final de resíduos sólidos orgânicos, onde os mesmos passam por digestão anaeróbica. O processo leva à produção de biogás, cuja composição comporta cerca de 40% em volume de CO<sub>2</sub>. Além disso, o biogás é queimado para geração de energia elétrica e térmica, aumentando a liberação de CO<sub>2</sub>.

O presente trabalho faz parte de projetos de captura e reciclagem de CO<sub>2</sub>, iniciados em 2008 pelo Prof. João Alfredo Medeiros, no Laboratório de Análise Ambiental e Mineral, IQ/UFRJ. O escopo principal deste trabalho é a absorção de CO<sub>2</sub>, em concentrações similares ao biogás de saída de biodigestores, em água do mar alcalinizada, possibilitando a formação de uma mistura de CO<sub>3</sub><sup>=</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em água do mar para ser utilizada no cultivo de Spirulina.

Um sistema em coluna vertical foi montado para absorção de CO<sub>2</sub> em água do mar alcalinizada, com controle analítico do rendimento de absorção de CO<sub>2</sub> por turbidimetria com Ba(OH)<sub>2</sub>. A alcalinização da água do mar levou à formação de precipitado. Foram feitas medições de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em solução e precipitado, por titulações contra HCl, e Ca e Mg em solução e precipitado, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica em chama.

Foi possível a absorção da terça parte do CO<sub>2</sub> em concentração de saída de biogás de biodigestores, totalizando 370 mmol de carbonato e bicarbonato formados em 10,4Kg de suspensão, em aproximadamente 10 min. Os resultados foram satisfatórios tendo em vista o tempo curto no qual se realizou a absorção. Constatou-se que o precipitado presente em suspensão era uma mistura de Mg(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, além de carbonatos básicos de Mg. Esses precipitados são de fácil dissolução no meio, o que não dificultará a disponibilidade desses nutrientes para o cultivo de *Arthrospira platensis* (Spirulina).

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de uma termelétrica de geração com ciclo de vapor.....	16
Figura 1 – Fluxograma de uma turbina de geração a gás natural.....	16
Figura 2 – Dados globais da produção de energia elétrica por fonte.....	18
Figura 3 – Participação das fontes para geração de energia elétrica. Comparativo entre 1973 e 2015.....	19
Figura 5 – Empresas Eletrobras e suas atuações.....	20
Figura 6 – Esquema representativo de um biodigestor.....	26
Figura 7 – Esquema de montagem de reator cilíndrico, com os componentes enumerados em quadro.....	35
Figura 8 – Esquema simplificado do reator montado.....	38
Figura 9 – Fotos da coleta de Spirulina no Lago Chad (esquerda) e venda de dihé (direita) em um mercado local de Chad.....	43
Figura 10 – Spirulina comercializada em diferentes formas.....	44
Figura 11 – Reatores para a produção de Spirulina da Fazenda Tamanduá.....	47
Figura 12 – Anéis de Raschig montados para utilização como recheio na coluna de absorção.....	50
Figura 13 – Esquema de montagem da coluna.....	51
Figura 14 – Foto da coluna instalada para absorção de CO <sub>2</sub> .....	52
Figura 15 – Medição da vazão de mistura gasosa pelo arraste de coluna de água.....	54
Figura 16 – Conector de 3 vias para controle da vazão e coleta de gases.....	55
Figura 17 - Espectrofotômetro Camspec modelo M501 Single Beam UV/Vis.....	56
Figura 18 – Medidor de pH Metrohm modelo 827 pH lab.....	57
Figura 19 – Diagrama de blocos do procedimento de separação do precipitado da Solução Final.....	58
Figura 20 – Esquema do sistema de destilação de CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> .....	59
Figura 21 – Sistema de destilação de carbonato em precipitado.....	59
Figura 22 – Diagrama de blocos do procedimento de preparo de amostra para análise de Ca e Mg.....	62
Figura 23 – Espectrômetro de absorção atômica por chama Analytikjena modelo contraAA 300.....	63

Gráfico 1 – Diagrama de especiação dos sistemas $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 // \text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$ em solução aquosa.....	32
Gráfico 2 – Diagrama de especiação para os sistemas $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=} // \text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ em solução de NaCl 5M.....	33
Gráfico 3 – Absorção acumulada de $\text{CO}_2$ por tempo de corrida para as três vazões testadas.....	41
Gráfico 4 – Composição da Spirulina.....	44
Gráfico 5 – Curva analítica para turbidimetria.....	65
Gráfico 6 – Titulação de amostra integral Inicial contra HCl 0,2454M.....	71
Gráfico 7 – Titulação de amostra integral 5 min contra HCl 0,2454M.....	71
Gráfico 8 – Titulação de amostra integral 9 min contra HCl 0,2454M.....	72
Gráfico 9 – Titulação de amostra integral 13 min contra HCl 0,2454M.....	72
Gráfico 10 – Titulação de amostra integral Final contra HCl 0,2454M.....	73
Gráfico 11 – Titulação de amostra centrifugada Final contra HCl 0,1503 M.....	76
Gráfico 12 – Titulação de carbonato do precipitado da amostra Final.....	78
Gráfico 13 – Curva analítica para determinação de Ca por absorção atômica.....	80
Gráfico 14 – Curva analítica para determinação de Mg por absorção atômica.....	82



## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Emissões de GEE, em tCO <sub>2</sub> e, das empresas Eletrobras no ano de 2010.....	21
Quadro 1 – Emissões por escopo de GEE, em tCO <sub>2</sub> e, da empresa Furnas no ano de 2010....	22
Quadro 3 – Composição do biogás.....	25
Quadro 4 – Resultados da titulação e absorção de CO <sub>2</sub> . Vazão 3,3 L min <sup>-1</sup> .....	39
Quadro 5 – Resultados da titulação e absorção de CO <sub>2</sub> . Vazão 5,0 L min <sup>-1</sup> .....	39
Quadro 6 – Resultados da titulação e absorção de CO <sub>2</sub> . Vazão 7,1 L min <sup>-1</sup> .....	40
Quadro 7 – Valores para construção de curva analítica da turbidimetria.....	64
Quadro 8 – Composição da mistura gasosa medida pelas vazões de injeção.....	66
Quadro 9 – Composição da mistura gasosa medida pela turbidimetria.....	67
Quadro 10 – Dados da saída de CO <sub>2</sub> durante a corrida de amostra pela coluna.....	67
Quadro 11 – Dados da coleta de amostras e controle do pH.....	69
Quadro 12 – Resultados das titulações de amostras integrais.....	70
Quadro 13 – Dados das titulações dos sobrenadantes de amostra Final centrifugada.....	75
Quadro 14 – Cálculo de carbonato em solução.....	75
Quadro 15 – Dados das titulações dos precipitados de amostra Final centrifugada.....	77
Quadro 16 – Cálculo do carbonato em precipitado.....	78
Quadro 17 – Valores para a construção de curva analítica para determinação para Ca por absorção atômica e valores das amostras de sobrenadante e precipitado, com suas respectivas diluições.....	79
Quadro 18 – Cálculos da quantidade de Ca no sobrenadante e precipitado para a solução Final.....	80
Quadro 19 – Concentrações de Ca no sobrenadante, precipitado e total para a solução Final.....	81
Quadro 20 – Valores para construção de curva analítica para determinação para Mg por absorção atômica e valores das amostras de sobrenadante e precipitado, com suas respectivas diluições.....	81
Quadro 21 – Cálculos da quantidade de Mg no sobrenadante e precipitado para a solução Final.....	82

Quadro 22 – Concentrações de Mg no sobrenadante, precipitado e total para a solução Final.....	83
Quadro 23 – Valores do balanço molar total da solução Final.....	83
Quadro 24 – Especificação de $\text{CO}_3^-$ e $\text{HCO}_3^-$ em solução.....	84
Tabela 1 – Resultados de pH da solução da coluna e $\text{CO}_2$ medido ao fim da coluna por tempo.....	36
Tabela 2 – Rendimento de absorção da coluna por tempo.....	37
Tabela 3 – Composição dos aminoácidos na Spirulina.....	45
Tabela 4 – Relação entre aminoácidos essenciais necessários e providos por Spirulina.....	46

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CTR	Centro de Tratamento de Resíduos
FUJB	Fundação Universitária José Bonifácio
GEE	Gases de Efeito Estufa
GWP	<i>Global Warming Potential</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IEDBIG	Instituto de Ecodesenvolvimento da Baía da Ilha Grande
LAM	Laboratório de Análise Ambiental e Mineral
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
SIN	Sistema Integrado Nacional
ST	Sólidos Totais
tCO <sub>2</sub> e	Toneladas equivalentes de CO <sub>2</sub>
UTE	Usina Termelétrica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1 AS ATIVIDADES HUMANAS E AS EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> .....	14
1.1.1 Geração de energia elétrica .....	14
1.1.2 Geração de energia por UTEs .....	15
1.1.3 Matriz energética mundial e brasileira .....	18
1.1.4 Impactos ambientais relacionados ao CO <sub>2</sub> .....	22
1.1.5 A problemática dos aterros sanitários e a alternativa do biodigestor .....	25
<b>2 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA.....</b>	<b>28</b>
2.1 ESTUDOS SOBRE ABSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> E SEU EQUILÍBRIO EM MEIO AQUOSO .....	28
2.1.1 Equilíbrio carbonato e bicarbonato em meio aquoso .....	28
2.1.2 Absorção de CO <sub>2</sub> em meios alcalinos .....	34
2.2 PRODUÇÃO DE SOLUÇÃO DE NaHCO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> EM MEIO DE NaCl PARA A CULTURA DE SPIRULINA .....	42
2.2.1 Histórico da cultura de Spirulina.....	42
2.2.2 Propriedades da Spirulina e de seu cultivo .....	44
<b>3 OBJETIVO DO TRABALHO .....</b>	<b>48</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	48
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	48
<b>4 TRABALHO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>49</b>
4.1 REAGENTES.....	49
4.2 MATERIAIS .....	49
4.3 MÉTODOS.....	50
4.3.1 Produção de anéis de Raschig .....	50
4.3.2 Montagem de sistema para absorção de CO <sub>2</sub> .....	50
4.3.3 Absorção de CO <sub>2</sub> em coluna com água do mar alcalinizada .....	53
4.3.3.1 Preparo de soluções e reagentes .....	53
4.3.3.2 Operação da coluna para absorção de CO <sub>2</sub> .....	53
4.3.3.3 Determinação de CO <sub>2</sub> de entrada e saída da coluna .....	56

4.3.3.4 Coleta de amostras e medição de pH .....	57
4.3.4 Determinação de carbonato formado na amostra integral .....	57
4.3.5 Determinação de carbonato formado em precipitado e sobrenadante .....	58
4.3.6 Determinação de Ca e Mg em solução e precipitado .....	60
4.3.6.1 Preparo de soluções e padrões .....	60
4.3.6.2 Preparo das amostras para análise de Ca e Mg .....	61
4.3.6.3 Análise de Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica .....	62
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>64</b>
5.1 DETERMINAÇÕES DE CO <sub>2</sub> DE ENTRADA E SAÍDA POR TURBIDIMETRIA .....	64
5.1.1 Curva de calibração de turbidimetria .....	64
5.1.2 CO <sub>2</sub> de entrada e saída da coluna .....	66
5.2 COLETA DE AMOSTRAS E MEDIÇÃO DE pH .....	69
5.3 DETERMINAÇÕES DE CARBONATO E BICARBONATO .....	69
5.3.1 Titulações das amostras de suspensão integral .....	69
5.3.2 Titulações dos sobrenadantes de suspensão centrifugada .....	75
5.3.3 Titulações do carbonato destilado em precipitado de suspensão centrifugada .....	77
5.4 DETERMINAÇÕES DE Ca e Mg .....	78
5.5 BALANÇO MOLAR .....	83
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>87</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 AS ATIVIDADES HUMANAS E AS EMISSÕES DE CO<sub>2</sub>

### 1.1.1 **Geração de energia elétrica**

No mundo contemporâneo, a eletricidade chega a se tornar um bem indispensável à vida humana. Em grandes centros urbanos já é impossível desenvolver atividades rotineiras sem o uso da energia elétrica, como utilizar um aparelho celular ou dirigir um carro. Sendo assim, é possível afirmar que a geração de energia elétrica é um dos setores industriais de maior importância para a manutenção do modo de vida que o ser humano exerce atualmente; exigindo grandes escalas industriais pela alta demanda por energia.

Antes da obtenção de energia elétrica em grandes escalas, porém, as máquinas eram alimentadas por energia mecânica, em sua maioria proveniente do próprio operador. A grande revolução ocorreu no século XVIII, com a introdução das máquinas térmicas e de combustão interna. Agora, o funcionamento das máquinas não dependia meramente da ação do trabalhador, mas sim da queima de combustíveis. A revolução de máquinas térmicas provocou mudanças sociais, econômicas e científicas na época, alavancando a Primeira Revolução Industrial que se estendeu até meados do século XIX (MATAS, 2004).

A obtenção de energia elétrica começou através das pilhas, que utilizavam uma reação química para a geração de corrente. A evolução da obtenção de energia elétrica veio com os estudos e experimentos do cientista inglês Michael Faraday. Faraday aplicou as descobertas do magnetismo inerente às correntes elétricas e o efeito da indução de correntes elétricas pela ação de campos magnéticos para elaborar um experimento, em 1831, que demonstrou a possibilidade de geração de energia elétrica a partir de trabalho mecânico (FARADAY, 1839).

A partir do desenvolvimento do primeiro gerador elétrico por Faraday, o princípio da geração elétrica é a transformação de trabalho mecânico em energia elétrica. Esse trabalho mecânico consiste na movimentação de bobinas e turbinas nos geradores mais modernos. A força utilizada para realizar esse trabalho é o que diferencia as formas de geração.

A movimentação das turbinas pode ser dada pela força de quedas d'água, caracterizando a energia hidrelétrica. Também se aproveita da velocidade dos ventos para se movimentar hélices, gerando a energia eólica.

### 1.1.2 Geração de energia por usinas termelétricas

Desde a grande descoberta de Faraday, que contribuiu para instauração do modo de vida que vivemos hoje, o ser humano desenvolveu uma variedade de sistemas de geração de energia elétrica, além de inúmeras invenções que utilizem a mesma. Dentre todas as formas de geração, destacam-se as usinas termelétricas (UTES). Essas usinas se utilizam da queima de combustível para movimentação de pás e bobinas que levarão à geração de corrente elétrica.

Nem todas as UTES são idênticas. As centrais funcionam com características específicas e são classificadas segundo as mesmas. Podem ser diferenciadas, por exemplo, quanto ao tipo de combustível utilizado e ao tipo de máquina térmica (TOLMASQUIM, 2016).

As termelétricas a vapor são tais que se utilizam de uma máquina térmica de geração com ciclo a vapor, podendo aplicar-se a combustão de qualquer tipo de combustível, como carvão, óleo diesel, gás natural e biomassa. O calor gerado a partir da queima desse combustível é transferido para água que se expande em forma de vapor. Esse vapor gerado, em alta temperatura e pressão, é direcionado a movimentar um eixo acoplado a um gerador, assim ocorrendo à produção de energia elétrica (TOLMASQUIM, 2016).

As termelétricas com ciclo de vapor constituem a forma mais antiga de geração de energia elétrica. Apresentam eficiência entre 42 e 44%, variando de acordo com o tipo de combustível queimado. A queima de gás natural e óleo é mais eficiente que a queima de carvão mineral, primeiro combustível utilizados em UTES. Essas variações ocorrem de acordo com a eficiência na combustão e nas trocas eficientes de calor (TOMALSQUIM, 2016). Um diagrama de UTES com ciclo de vapor é apresentado na Figura 1.

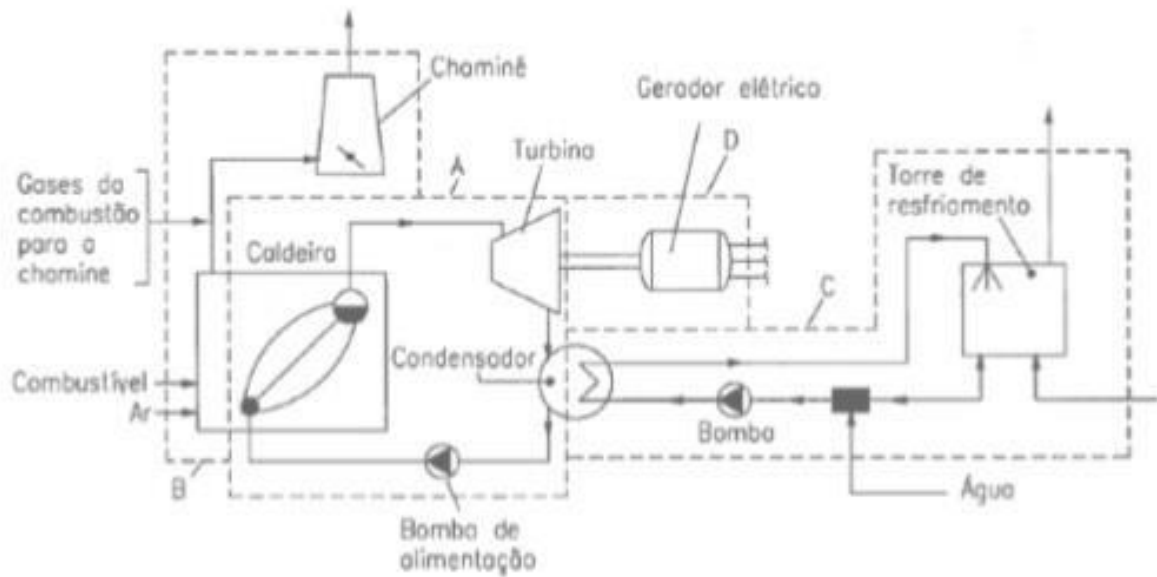


Figura 4 – Esquema de uma termelétrica de geração com ciclo de vapor. (Fonte: TOLMASQUIM, 2016, p. 75)

As centrais termelétricas a gás tem como principal diferença das termelétricas a vapor a operação de uma turbina a gás. Essas turbinas são máquinas térmicas de combustão interna, que expandem os gases de queima do gás natural a altas temperaturas para fazer girar o eixo do gerador, assim produzindo eletricidade. Apresentam eficiência relativamente baixa, de 36 e 39%, pois há muita perda de energia devido à alta temperatura dos gases de exaustão. Uma grande vantagem de uma turbina a gás natural é partida rápida, podendo ser empregada ao atendimento em períodos de pico (TOMALSQUIM, 2016).

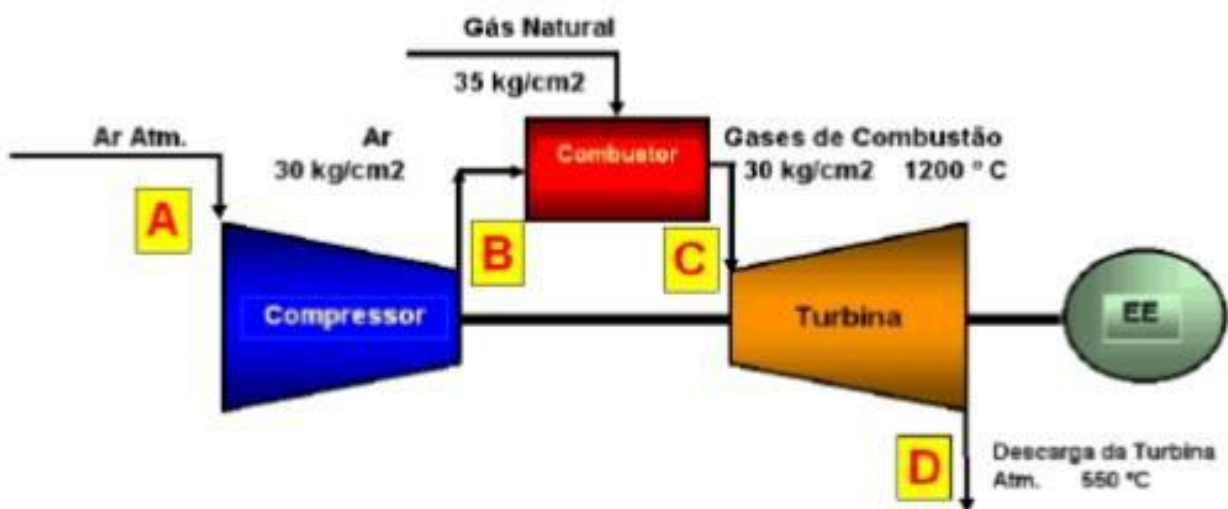


Figura 5 – Fluxograma de uma turbina de geração a gás natural. (Fonte: TOMALSQUIM, 2016, p. 77)



Observa-se no fluxograma da Figura 2 que a turbina primeiramente apresenta um compressor de ar para captar e pressurizar ar atmosférico. O combustor é alimentado com ar pressurizado, tendo uma capacidade de injeção de gás natural controlada, para queimar combustível na proporção especificada para a câmara de combustão, promovendo a combustão a altas temperaturas. Os gases de queima expandidos passam por um conjunto de lâminas rotativas, assim fazendo girar o eixo do gerador, havendo a produção de energia elétrica (TOMALSQUIM, 2016).

Os gases de queima são diretamente descartados na atmosfera após a expansão e passagem pela turbina. Isso representa não apenas uma perda de eficiência da turbina, pois os gases ainda saem com temperaturas elevadas, tendo uma energia que pode ainda ser aproveitada, mas também um descarte direto de gases de efeitos estufa (GEE) na atmosfera.

A tecnologia de termelétricas de ciclo combinado é uma das grandes inovações da produção de energia termelétrica. Consistem em um acoplamento dos ciclos já citados. As UTEs operando a ciclo combinado começam com a turbina de geração a gás natural. Dessa vez, os gases expandidos que saem da turbina não são diretamente lançados à atmosfera. Como esses gases ainda carregam muito calor, os mesmos são direcionados a uma segunda unidade de geração acoplada de ciclo a vapor. Esses gases são então utilizados para aquecer água, gerando vapor em alta temperatura e pressão que irá mover a turbina a vapor para geração de energia (TOMALSQUIM, 2016).

Dessa forma, as unidades de geração com ciclo combinado são uma grande solução para diminuição da emissão de GEE, já que a eficiência média aumenta para a faixa de 55 a 58% (TOMALSQUIM, 2016), superando ambas as operações em ciclo simples. Dessa forma, a produção de certa quantidade de energia elétrica dependerá de uma quantidade bem menor de combustível a ser queimado, reduzindo conseqüentemente, a emissão de GEE.

Apesar das inovações tecnológicas que visam o aumento da eficiência das termelétricas, as mesmas ainda representam um problema. A tecnologia da geração de energia termelétrica foi amplamente difundida e aplicada, tendo em vista a grande disponibilidade de combustíveis fósseis na época de sua expansão. Mesmo com vantagens de preço e disponibilidade de combustível, as termelétricas são atividades altamente poluidoras. A queima de combustíveis fósseis leva à geração de CO<sub>2</sub> e outros GEE, cuja emissão vem sendo

relacionada com mudanças climáticas e impactos ambientais evidenciados atualmente. Portanto, um grande número de termelétricas operando significa que há um grande montante de GEE sendo emitidos na atmosfera.

### 1.1.3 Matriz energética mundial e brasileira

O destaque à geração de energia termelétrica se dá devido à sua amplitude em escala global. Dados globais sobre a produção de energia elétrica por fonte de geração apontam combustíveis fósseis como os mais abrangentes até os dias atuais (IEA, 2017). Além disso, a queima de combustíveis nas termelétricas acarreta na liberação de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> e outros GEE, o que torna alarmante o fato da crescente exploração desse tipo de fonte de energia.

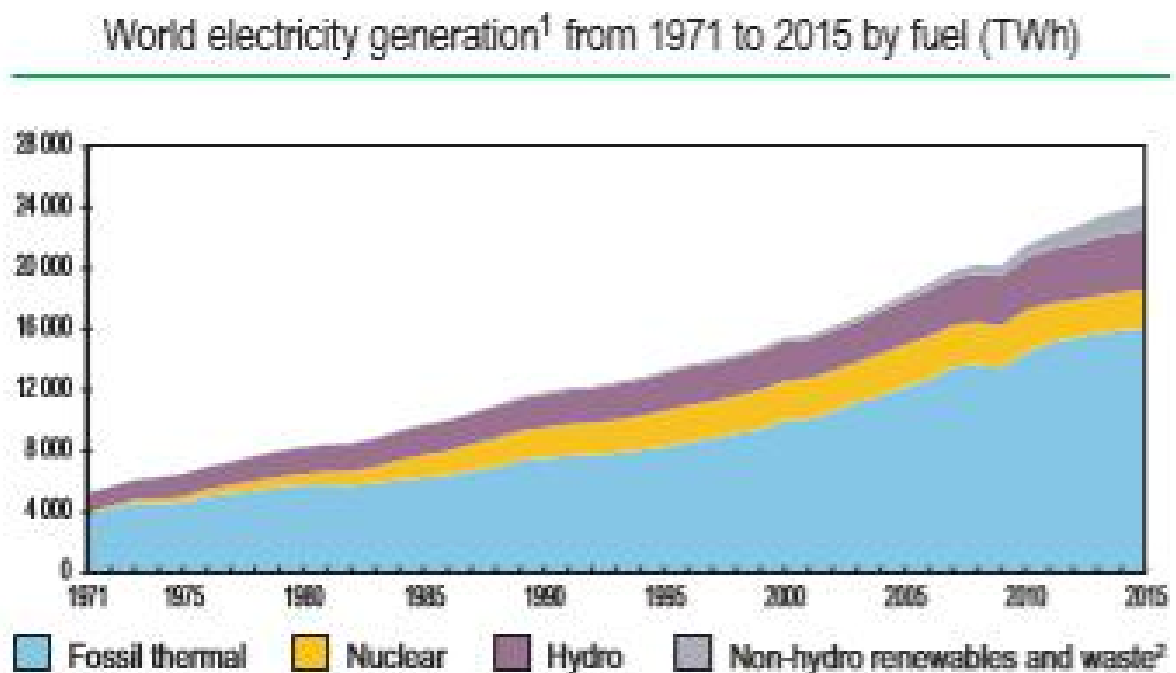
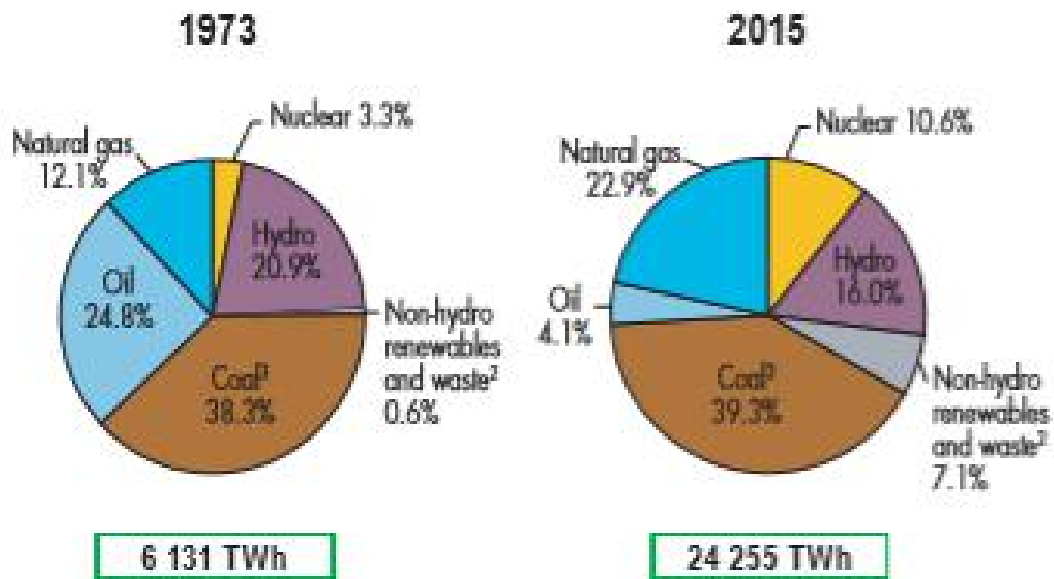


Figura 6 – Dados globais da produção de energia elétrica por fonte. (Fonte: IEA, 2017)

### 1973 and 2015 source shares of electricity generation<sup>1</sup>



**Figura 7 – Participação das fontes para geração de energia elétrica. Comparativo entre 1973 e 2015.**  
(Fonte: IEA, 2017)

A grande parcela de utilização de combustíveis fósseis para geração de eletricidade está relacionada às UTEs. Portanto, é razoável afirmar que a geração de energia termelétrica é a principal fonte de eletricidade atualmente, em uma escala global. Como evidenciado na Figura 3, a participação de combustíveis fósseis excede metade de todas as fontes de geração de energia.

A participação de combustíveis fósseis (carvão, óleo e gás natural) em 2015 é menor quando comparada ao ano de 1973, sendo ambas 66,3% e 75,2%, respectivamente. Porém, a quantidade de energia total produzida no mundo aumentou drasticamente, indo de 6131 TWh em 1973 para 24255 TWh em 2015. Portanto, a presença de termelétricas só veio a aumentar com o passar dos anos, como evidencia a Figura 4.

A Eletrobras é um *holding* de empresas brasileiras com diferentes atividades no ramo da energia elétrica, sob controle acionário do Governo Federal brasileiro. A mesma é líder na geração de energia elétrica no Brasil, abrangendo 31% da geração de energia no Sistema Integrado Nacional (SIN), somando uma capacidade de geração total de 48134 MW em 233 usinas (ELETROBRAS, 2018), como mostra a Figura 5.



Figura 8 - Empresas Eletrobras e suas atuações. (Fonte: Eletrobras, 2018, p. 12)

A maior produção de energia elétrica pelos sistemas Eletrobras se dá por usinas hidrelétricas, contando com 48 usinas. Porém, a geração por termelétricas está logo abaixo, além de apresentar um total de 112 UTEs. A maior quantidade de usinas geradoras em todo sistema Eletrobras.

Furnas é uma das empresas do sistema Eletrobras, tendo atuação na geração e distribuição elétrica nas regiões Norte, Centro-Oeste, Sudeste e Sul. No Rio de Janeiro situam-se suas duas UTEs: Campos e Santa Cruz.

A Usina Termelétrica de Campos se localiza no município de Campos dos Goytacazes; interior do Rio de Janeiro. A mesma conta atualmente com duas unidades de geração a gás natural, somando 30 MW de geração (Portal FURNAS).

A Usina de Santa Cruz localiza-se no bairro de mesmo nome no município do Rio de Janeiro, o maior parque termelétrico de Furnas. Sua capacidade total instalada é de 932 MW, distribuídos entre quatro geradores a vapor e dois a gás natural, operando em ciclo combinado com dois dos quatro geradores a vapor (Portal FURNAS).

Tem-se uma melhor noção sobre o impacto dessa quantidade de usinas ao se avaliar dados sobre as emissões de GEE:

Quadro 2– Emissões de GEE, em tCO<sub>2</sub>e, das empresas Eletrobras no ano de 2010 (Fonte: Eletrobras, 2011).

Empresas Eletrobras	Emissões	Geração Total Líquida	Emissões / Geração Total Líquida
	(t CO <sub>2</sub> e)	(MWh)	(t CO <sub>2</sub> e / MWh)
CGTEE	1.340.799,59	612.516	2,1890
Chesf	26.084,43	44.162.411	0,0006
Furnas	105.394,84	38.352.300	0,0027
Eletronorte	490.439,11	40.323.160	0,0122
Eletronuclear	7.905,53	14.543.807	0,0005
Eletrosul	11.347,53	na	-
Amazonas Energia	4.641.068,47	5.704.259	0,8136
Itaipu	9.192,01	42.985.000	0,0002
Cepel	958,90	na	-
Eletrobras	328,54	na	-
Rondonia	1.396.266,92	na	-
Acre	96.033,61	na	-
Piauí	3.391,49	na	-
<b>TOTAL*</b>	<b>8.666.945,79</b>	<b>186.620.693</b>	<b>0,0464</b>

Os dados contidos no Quadro 1 mostram que a produção de GEE ainda é imensa nesse meio de geração de energia. Apesar disso, essas atividades representam a maior parcela da geração de energia elétrica no SIN. Torna-se, portanto, alarmante o fato de que 31% da geração de energia elétrica do Brasil também gera a emissão de mais de 8 milhões tCO<sub>2</sub>e em GEE.

Quadro 3 – Emissões por escopo de GEE, em tCO<sub>2</sub>e, da empresa Furnas no ano de 2010 (Fonte: Eletrobras, 2011).

GEE		CO <sub>2</sub> (t CO <sub>2</sub> )	CH <sub>4</sub> (t CO <sub>2</sub> e)	N <sub>2</sub> O (t CO <sub>2</sub> e)	SF <sub>6</sub> (t CO <sub>2</sub> e)	SUBTOTAL (t CO <sub>2</sub> e)
Escopo 1	UTES Próprias	2.538,03	0,10	0,02	n.a	2.538,15
	Outras Fontes Fixas	n.d.	n.d.	n.d.	n.a	n.d.
	Móveis	5.407,04	0,53	0,32		5.407,89
	Fugitivas SF <sub>6</sub>	n.a	n.a	n.a	93.457,20	93.457,20
	Fugitivas Extintor	n.d.	n.d.	n.d.	n.a	n.d.
	<b>Subtotal Escopo 1</b>	<b>7.945,08</b>	<b>0,62</b>	<b>0,34</b>	<b>93.457,20</b>	<b>101.403,24</b>
Escopo 2	Consumo de EE	3.991,60	n.a	na	na	3.991,60
	Perdas na Transmissão	v.c.	v.c.	v.c.	n.a	v.c.
	<b>Subtotal Escopo 2</b>	<b>3.991,60</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>3.991,60</b>
Escopo 3	PIE	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
	<b>Subtotal Escopo 3</b>	<b>n.a</b>	<b>n.a</b>	<b>n.a</b>	<b>n.a</b>	<b>n.a</b>
<b>SUBTOTAL</b>		<b>11.936,68</b>	<b>0,62</b>	<b>0,34</b>	<b>93.457,20</b>	<b>105.394,84</b>

O Quadro 2 evidencia as emissões extensivas de GEE por apenas uma empresa (Furnas) de todo sistema Eletrobras, o qual compreende 31% da geração de energia de um país. Pode-se notar que tanto em um contexto global como nacional, as emissões de GEE são exorbitantes o suficiente para gerar preocupações. A geração de energia elétrica não pode cessar ou relaxar abruptamente, pois muitos setores socioeconômicos dependem vitalmente da disponibilidade de eletricidade. Além disso, a grande maioria do parque industrial de geração de energia já é constituída de UTes, as quais não podem fugir ao fato de que sua operação irá acarretar na liberação de GEE.

#### 1.1.4 Impactos ambientais relacionados ao CO<sub>2</sub>

Estudos a respeito do clima do planeta Terra tornaram-se mais frequentes nas últimas décadas. Mudanças notáveis em aspectos do planeta, como o aumento da temperatura global,

vem sendo evidenciadas em diversos estudos. Uma evidência das recentes mudanças abruptas do clima é estudada pelas variações comportamentais de espécies de fauna e flora. Root *et al.* 2003 mostra como espécies de animais e plantas selvagens apresentaram mudanças em atividades sazonais, como diferentes dias para início de processos de migração e floração.

A relação entre as emissões de CO<sub>2</sub> e outros gases com o aquecimento do planeta está no mecanismo natural conhecido como efeito estufa. O efeito estufa é um processo natural de retenção da energia de radiação pela atmosfera terrestre. A diferença da radiação refletida pela superfície da Terra pela que a emitida de volta para o espaço é positiva e referida como efeito estufa (RAVAL; RAMANATHAN, 1989).

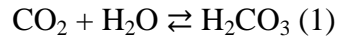
Estudos tentam desvendar e buscar evidências de que o aumento da concentração de GEE nas últimas décadas está intensificando o efeito estufa, tornando-o anormalmente intenso. Ao mesmo tempo, existem grupos que relacionam as mudanças climáticas a outros fatores fora da ação humana, como as atividades solares (FRIIS-CHRISTENSEN; LASSEN, 1991).

Apesar das divergências de opiniões, o aumento da concentração de carbono, principalmente na forma de CO<sub>2</sub>, na atmosfera é um fato incontestável. O aumento das emissões de carbono na atmosfera afeta como o mesmo está distribuído em diferentes fases por todo o planeta. A maior reserva de carbono no mundo é o mar, com aproximadamente 40000 Gt de carbono, das quais apenas 2500 Gt são de carbono orgânico. Carbono também está distribuído pelos solos e nas vegetações, além de organismos vivos como um todo. Uma reserva de carbono que é pouco evidenciada em estudos sobre o clima é a contida no chamado “*Permafrost*” (ZIMOV *et al.*, 2006).

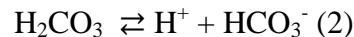
O “*Permafrost*” consiste em uma grande massa de carbono orgânico, oriunda de animais e plantas da era glacial, que foi completamente coberta e congelada. Essa massa estende-se por grande parte da área continental do hemisfério norte, abrangendo desde Canadá e Alasca até parte da Eurásia.

Uma vez que essa massa de carbono orgânico seja descongelada pelo aumento da temperatura, a mesma entrará novamente em equilíbrio com os demais depósitos de carbono do mundo. Estima-se que a região contenha um terço do total de carbono orgânico em solos do mundo (WICKLAND *et al.*, 2006). A decomposição biológica desse material levará à produção de altas concentrações de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, que causarão um enorme impacto no equilíbrio de carbono na atmosfera.

Outra frente preocupante com relação às emissões de CO<sub>2</sub> está no estudo do carbono contido nos oceanos. Como já discutido, o oceano é uma grande reserva de carbono inorgânico, em grande parte na forma de bicarbonato. O aumento da concentração de CO<sub>2</sub> aumenta a probabilidade do mesmo ser dissolvido em água, onde promoverá a seguinte reação:



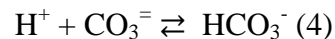
A formação de ácido carbônico provoca um abaixamento do pH da água do mar pela reação:



A acidificação dos oceanos se dá, de forma geral, pela ação dessas duas reações supracitadas. O aumento da concentração de H<sup>+</sup> no meio aquoso provoca a diminuição do valor de pH, sendo o mesmo calculado como:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (3)$$

Portanto, a adição de CO<sub>2</sub> ao meio aquoso provocará um abaixamento do valor de pH desse meio.



As concentrações de íons carbonato diminuem conforme há aumento das concentrações de H<sup>+</sup>. Estima-se que o pH do oceano já caiu por volta de 0,3 – 0,4 unidades, correspondendo a um aumento de 150% de H<sup>+</sup> e queda de 50% das concentrações de carbonato (DONEY *et al.*, 2009).

A queda de concentrações de carbonato pode vir a afetar metabolismos de alguns organismos calcificantes. São esses, por exemplo, algas e corais marinhos que se tem a capacidade de formar CaCO<sub>3</sub> em suas paredes celulares. Macroalgas com essa capacidade são as principais geradoras de CaCO<sub>3</sub> biogênico, tornando-as sedimentadoras que criam as matrizes entre corais e recifes. Esses organismos são sensíveis a tudo que tange o equilíbrio de carbonato nos oceanos e as mudanças climáticas, como concentração de CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, pH, temperatura da água e pCO<sub>2</sub> (KOCH *et al.*, 2012).

Nota-se que todos esses parâmetros estão direta ou indiretamente ligados à absorção de CO<sub>2</sub> pelos oceanos, destacando mais uma problemática das emissões desenfreadas de CO<sub>2</sub> na atmosfera.



### 1.1.5 A problemática dos aterros sanitários e a alternativa do biodigestor

Outra faceta do problema das emissões de CO<sub>2</sub> e outros GEE na atmosfera não está diretamente ligada ao meio industrial. O modo de vida que a sociedade se adaptou a ter também gera um inconveniente que poucos veem. O lixo gerado diariamente por atividades rotineiras humanas, como a alimentação, constitui uma grande massa de variados resíduos domésticos que, se não devidamente dispostos ou tratados, podem causar graves impactos ambientais, como contaminação de corpos hídricos e liberação de gases de decomposição de matéria orgânica.

Os municípios dos estados brasileiros, portanto, devem ser responsáveis pelo licenciamento de aterros sanitários para devido descarte adequado de resíduos industriais e urbanos, sendo respectivamente classificados como aterros Classe I e Classe II (ABNT, 2004).

O aterramento é realizado de maneira controlada, de forma a evitar o contato dos resíduos com o solo e com a atmosfera, assim como também se evita a infiltração de água. No caso de aterros sanitários Classe II, a alocação de resíduos domésticos, constituídos de muita matéria orgânica, resultará na decomposição anaeróbica dos mesmos, levando à formação do que é conhecido como biogás.

**Quadro 3 – Composição do biogás (Fonte: da ROCHA, 2016, p. 19).**

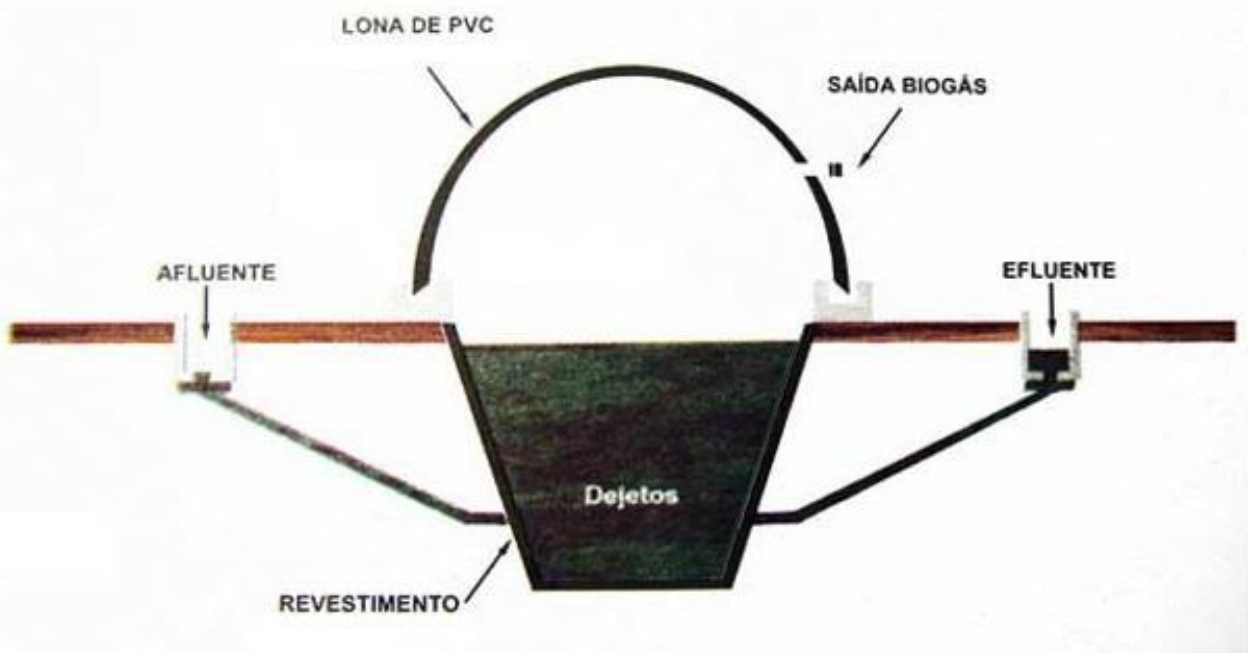
Gás	Símbolo	Concentração no biogás (%)
Metano	CH <sub>4</sub>	50 – 80
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	20 – 40
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	1 – 3
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	0,5 – 3
Gás sulfídrico e outros	H <sub>2</sub> S, CO, NH <sub>3</sub>	1 – 5

O biogás é constituído em sua maior parte por CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, como demonstra o Quadro 3, geralmente apresentando 40% (v/v) de CO<sub>2</sub> e 60% de CH<sub>4</sub>, respectivamente. Dessa forma, biogás tem sido estudado como uma fonte de combustível alternativa, uma vez que o mesmo é gerado por degradação anaeróbica dos resíduos urbanos, utilizando-se da queima de CH<sub>4</sub> (PECORA, 2006).

Por exemplo, o Centro de tratamento de resíduos (CTR) de Nova Iguaçu, município do estado do Rio de Janeiro, realiza a queima do biogás captado dos resíduos aterrados, para evitar as liberações de  $\text{CH}_4$  na atmosfera, uma vez que o mesmo tem um valor de *Global Warming Potential* (GWP) 21 vezes maior que o  $\text{CO}_2$ . A empresa também realiza obras para implantação de pequenas turbinas a gás para geração de energia elétrica a partir da queima desse biogás, podendo gerar energia elétrica a partir desse combustível.

Uma tecnologia similar para queima de biogás para geração de energia são os biodigestores. Países desenvolvidos têm implantado programas de instalação de biodigestores rurais. O primeiro país a implantar um programa de biodigestores rurais foi a Índia, em 1951. A China conta atualmente com 8 milhões de biodigestores em funcionamento, implantados desde a década de 50 (ANDRADE *et al.*, 2002).

A tecnologia dos biodigestores está sendo amplamente difundida e instalada no mundo. As mais modernas plantas de tratamento de esgotos são baseadas na decomposição anaeróbia dos resíduos, deixando para trás os aterros sanitários. Esse processo é exatamente igual ao ocorrido nos biodigestores, levando à produção de uma elevada concentração de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ .



**Figura 6 – Esquema representativo de um biodigestor (Fonte: Adaptado do Portal Tecnologia e Desenvolvimento Sustentável, 2011).**

Biodigestores consistem em sistemas fechados onde é promovida a biodegradação anaeróbica de matéria orgânica, gerando biogás, biofertilizantes e resíduos da degradação. Na Figura 6, um exemplo esquemático de montagem de um biodigestor. Biodigestores podem ser diferenciados por diferentes classificações que tangem seu dimensionamento para tipos de resíduos. (da ROCHA, 2016).

Biodigestores podem ser projetados para aplicação em pequenas construções, variando suas especificações conforme o tipo de combustível que se deseja utilizar ou os produtos que se desejam obter. Com composição de 70% (v/v) de  $\text{CH}_4$ , o biogás tem poder calorífico de  $23380 \text{ kJ/m}^3$  (equivalente a  $6,5 \text{ kW/m}^3$ ). Comparativamente, o gás natural tem poder calorífico de  $37300 \text{ kJ/m}^3$ . Utilizam-se esses dados para interpretar uma potencialidade do uso de biogás como combustível para geração de energia (da ROCHA, 2016).

As instalações de biodigestores no Brasil estão em crescimento, havendo já a venda de biodigestores em portais eletrônicos e lojas. Existem também em mídia comum cartilhas para a montagem própria de biodigestores. O biogás gerado em biodigestores contém aproximadamente 40% em volume de  $\text{CO}_2$ , precisando ser tratado previamente para a destinação do gás à geração de energia. Portanto, processos de captura de  $\text{CO}_2$  são necessários para utilização adequada da tecnologia, uma vez que a mesma está se expandindo rapidamente. Entretanto, a quantidade de biodigestores instalados no Brasil ainda está na faixa de dezenas de unidades.

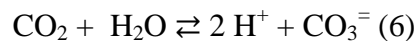
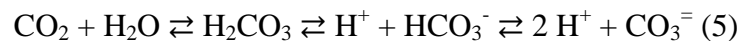
## 2 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

### 2.1 ESTUDOS SOBRE ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> E SEU EQUILÍBRIO EM MEIO AQUOSO

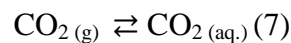
#### 2.1.1 Equilíbrio carbonato e bicarbonato em meio aquoso

Dentre os GEE já citados, o CO<sub>2</sub> é o mais abundante. Sua presença no biogás não supera a de CH<sub>4</sub>, porém a queima do mesmo levará à formação de mais CO<sub>2</sub>, que será em primeira instância descartado na atmosfera. Porém, o CO<sub>2</sub> tem propriedades físico-químicas tais que permitem que meios aquosos o absorvam. Dessa forma, o CO<sub>2</sub> que seria descartado diretamente na atmosfera passa a fazer parte de uma nova matriz, onde poderá ser destinado a um fim mais nobre.

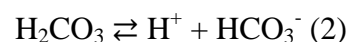
Como já discutido sobre o efeito de absorção de CO<sub>2</sub> pelos oceanos, o mesmo ocorre para qualquer meio aquoso. Nota-se a equação de absorção de CO<sub>2</sub> em água e o equilíbrio entre todas as espécies:



Estudos recentes sugerem que o CO<sub>2</sub> gasoso primeiramente é absorvido fisicamente na matriz aquosa antes de reagir (YOO *et al*, 2012):



Segundo as equações supracitadas, a absorção de CO<sub>2</sub> em meio aquoso prevê uma acidificação do mesmo, pela formação da espécie de ácido carbônico. O ácido carbônico é um ácido fraco, cujo equilíbrio de dissociação pode ser separadamente representado como:



$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_{a1} = 4,2 \times 10^{-7}; \text{p}K_{a1} = 6,38 \quad (\text{LURIE, 1978})$$

A formação da espécie bicarbonato leva à seguinte dissociação, para formação da espécie carbonato:



$$K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{=}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{a_2} = 4,8 \times 10^{-11}; \text{p}K_{a_2} = 10,32 \quad (\text{LURIE, 1978})$$

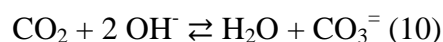
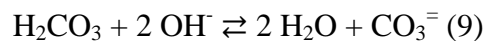
O equilíbrio em meio aquoso de espécies com propriedades ácido-base é majoritariamente governado pelo valor de pH, uma vez que o mesmo expressa a quantidade de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  em solução:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (3)$$

O equilíbrio ácido-base das espécies do sistema carbonato ( $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$ ) permite a formação de soluções tampão quando essas espécies coexistem em certas condições no meio aquoso. Soluções tampão são tais que impedem mudanças abruptas no valor de pH de um meio, até certa extensão.

Segundo o modelo ácido-base de Brønsted-Lowry, HA é um ácido fraco e  $\text{A}^-$  é a base conjugada do ácido HA.  $[\text{HA}]$  e  $[\text{A}^-]$  expressão suas concentrações no meio em questão.

Sabendo-se do equilíbrio do  $\text{CO}_2$  e de suas espécies em meio aquoso, pode-se notar que a elevação do pH do meio poderá neutralizar as espécies  $\text{H}_3\text{O}^+$  formadas. Dessa forma, segundo o princípio de Le Chatelier, a reação será conduzida à formação de mais espécies bicarbonato e carbonato. Pode-se escrever como a neutralização direta do ácido carbônico ou do  $\text{CO}_2$ :



A subsequente adição de  $\text{CO}_2$  ao sistema levará à seguinte reação, demonstrando predominância da espécie de bicarbonato:



Sugere-se então que a extensão da reação de formação de carbonato e bicarbonato é dependente da quantidade de CO<sub>2</sub> absorvida. A contínua adição de CO<sub>2</sub> ao meio levará à neutralização da espécie carbonato, gerando uma maior quantidade de bicarbonato.

A razão de quantidades entre as espécies em equilíbrio (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>=</sup>) é expressa na forma de um coeficiente calculado, denominado de grau de dissociação ( $\alpha$ ). O  $\alpha$  é escrito:

$$\alpha = \frac{\text{quantidade da espécie}}{\text{quantidade total de espécies}}$$

O grau de dissociação  $\alpha$  então poderá assumir valores de 0 a 1, dependendo de como está distribuído o equilíbrio dessas espécies. Nota-se que existirá um valor de  $\alpha$  para cada espécie no meio. Assim, sabendo-se a quantidade total de espécies e o valor de  $\alpha$ , é possível determinar a quantidade de uma espécie específica que participe do equilíbrio. O valor de  $\alpha$  também pode ser calculado de acordo com as constantes de equilíbrio de Ka<sub>1</sub> e Ka<sub>2</sub> e o valor de pH.

Portanto, dada uma medição da concentração total de espécies do equilíbrio de carbonato e a medição do pH do meio, é possível determinar-se a concentração relativa a cada espécie.

O conhecimento do cálculo dos valores de  $\alpha$  e das constantes de ionização (Ka) das espécies ácido-base de um equilíbrio permitem a construção dos gráficos de especiação. Esses gráficos esboçam como as espécies de um dado equilíbrio se comportam frente a variações dos valores de pH.

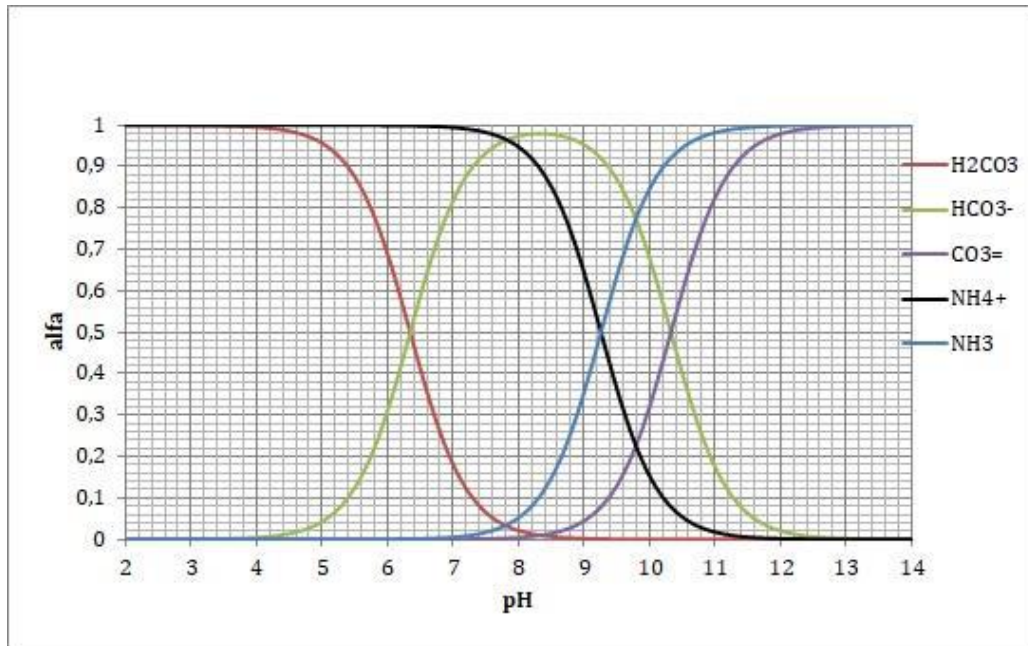
Desde 2008 o Professor João Alfredo Medeiros desenvolve, no LAM/IQ, processos e projetos para a captura e reciclagem de CO<sub>2</sub> de diversas fontes:

1. Reciclagem de CO<sub>2</sub> e Águas Produzidas para a produção de NaHCO<sub>3</sub> – João Alfredo Medeiros / LAM/IQ – CENPES (2008-2009) – Adaptação do Processo Solvay em Reatores esféricos de 2 e 4 litros
2. Captura e Reciclagem de CO<sub>2</sub> da UTE Barbosa Lima Sobrinho para a produção de NaHCO<sub>3</sub> – João Alfredo Medeiros / LAM/IQ – Projeto proposto pela FUJB (2009)
3. Captura e Reciclagem de CO<sub>2</sub> da UTE Norte Fluminense com Produção de NaHCO<sub>3</sub> e Microalgas : Projeto LAM-SAGE/COPPE COPPETEC PEP 14296 (2011-2013)

Reatores tubulares para  $\text{NaHCO}_3$  e foto bioreatores cilíndricos para Microalgas

4. Trabalho de conclusão de curso: Captura e Conversão de  $\text{CO}_2$  em Bicarbonato de Sódio: Um estudo Físico-Químico – Aldael Gomes Carneiro (IQ, 2012)
5. Trabalho de conclusão de curso: Estudo da Absorção de  $\text{CO}_2$  de Gases Exaustos de Usinas Termelétricas em Reator Cilíndrico contendo  $\text{NaOH}$ . Pablo Ámez (PEP COPPE, 2013)
6. Projeto de Cooperação com o IEDBIG para a Costa Verde – João Alfredo Medeiros / LAM/IQ (2017) – Tratamento de Esgotos e Rejeitos Orgânicos por Biodigestão, com produção de eletricidade,  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  e Spirulina.
7. Trabalho de conclusão de curso: Reciclagem de  $\text{CO}_2$  gerado em Biodigestores para a Produção de Carbonato e Bicarbonato de Sódio – Ulysses Florentino (IQ, 2017)
8. Projeto de cooperação com o INT para o tratamento de esgotos e rejeitos por biodigestão, com reciclagem de  $\text{CO}_2$  e produção de Spirulina – João Alfredo Medeiros / LAM/IQ (2018).

O processo de reciclagem de  $\text{CO}_2$  para a produção de  $\text{NaHCO}_3$ , desenvolvido no LAM, de 2008 a 2013 é uma adaptação do processo Solvay, utilizando  $\text{CO}_2$  de grandes fontes, e águas salinas contendo  $\text{NaCl}$ , e solução aquosa de  $\text{NH}_3$ , de modo a maximizar as concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , em pH próximo de 8, como pode ser visto no Gráfico 1:



**Gráfico 1 - Diagrama de especiação dos sistemas  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 // \text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  em solução aquosa.**  
(Fonte: CARNEIRO, 2012)

Para o projeto de captura e reciclagem de  $\text{CO}_2$  da UTE Norte Fluminense foi realizado um estudo físico-químico da solubilidade de  $\text{NaHCO}_3$  e foram determinadas as constantes de equilíbrio  $K_1$  e  $K_2$  do  $\text{H}_2\text{CO}_3$  em meios de altas concentrações salinas de  $\text{NaCl}$ , em diferentes temperaturas.  $K_1$  praticamente não varia, mas  $K_2$  diminui mais de 10 vezes. Essa variação da constante de ionização é evidenciada pela mudança dos valores de  $\alpha$  por pH em solução de  $\text{NaCl}$  a 5M, como representa o Gráfico 2:





**Gráfico 2 - Diagrama de especiação para os sistemas  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} // \text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  em solução de  $\text{NaCl}$  5M. (Fonte: CARNEIRO, 2012)**

O trabalho de CARNEIRO 2012 traz informações úteis a respeito dos sistemas de equilíbrio ácido-base frente a meios que não sejam água pura. Um exemplo relevante na comparação entre os gráficos 1 e 2 é a mudança da zona de predominância do  $\text{HCO}_3^-$ . No Gráfico 1, seu valor de  $\alpha$  é máximo em  $\text{pH} = 8,4$ . Em seguida, no Gráfico 2, nota-se que a zona de predominância foi deslocada para  $\text{pH} = 9$ . Essa mudança de predominância das espécies foi determinada pela medida das constantes de dissociação do equilíbrio carbonato. Com a medida experimental, notou-se que  $K_1$  não varia conforme o aumento da salinidade do meio. Porém, o valor de  $K_2$  diminuiu muito, evidenciando a variação da zona de predominância do íon  $\text{HCO}_3^-$ .

Estudar o equilíbrio químico de espécies em meio aquoso ainda se mostra uma tarefa necessária, uma vez que alterações nos modelos e resultados previstos podem ocorrer simplesmente pela mudança do meio no qual se apresenta um material estudado.

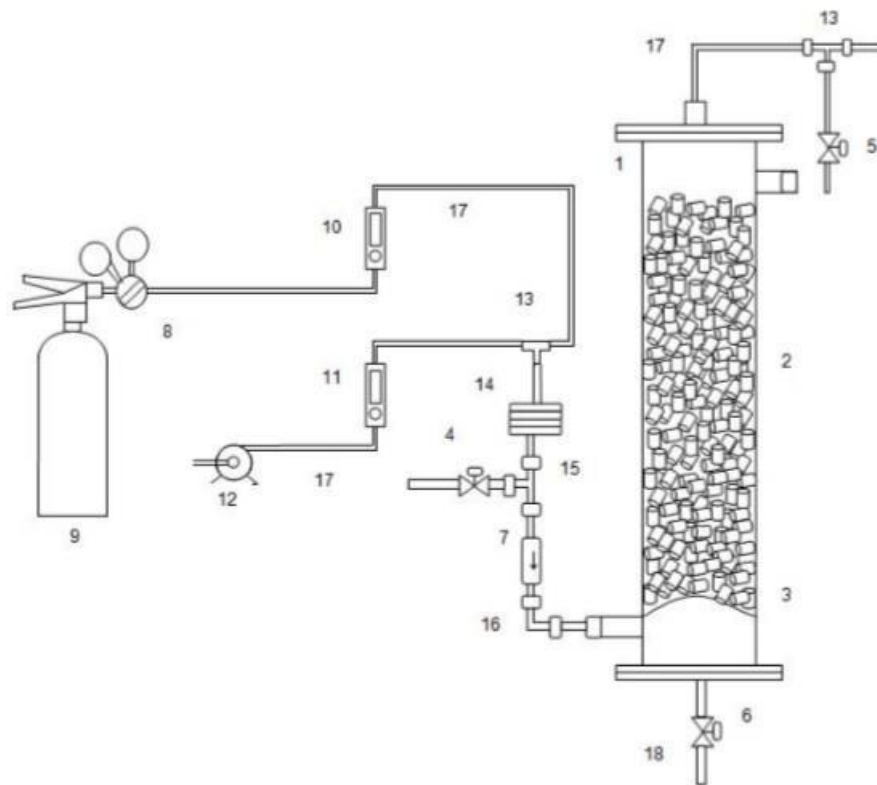
### 2.1.2 Absorção de CO<sub>2</sub> em meios alcalinos

As principais aplicabilidades de CO<sub>2</sub> nas atividades humanas são em alimentos e bebidas, como gás injetado em refrigerantes, e em extintores de incêndio. CO<sub>2</sub> é também empregado na produção industrial de metanol, passando por etapas de hidrogenação catalítica. Trabalhos acima dessa hidrogenação tentam realizar a transformação seletiva de CO<sub>2</sub> a etanol, visto que sua produção é sazonal e compete com a produção de alimentos (WANG *et al.*, 2018).

Os solventes químicos para absorção de CO<sub>2</sub> mais utilizados são etanolaminas. Geralmente são aplicados em processos para pré-concentração de CO<sub>2</sub> em indústrias de alimentos, como para carbonatação de bebidas. Outros tipos de captura de CO<sub>2</sub> envolvem solventes para absorção física, adsorção, processos criogênicos e membranas.

A absorção de CO<sub>2</sub> em meios alcalinos aquosos, além de conhecida nos meios de estudo, é também já amplamente aplicada em meios industriais, como visto para o tratamento de gases de exaustão de termelétricas em 1.1.2. A aplicação de soluções de NaOH para absorção de CO<sub>2</sub> em coluna já é estudada. KEITH *et al*, 2012,. descreve processos para cristalização de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a partir da reação de soluções aquosas de NaOH com CO<sub>2</sub> do ar. A patente também detalha processos que se utilizam dessa reação para purificar CO<sub>2</sub> do ar.

ÁMEZ, 2013, realizou experimentos de absorção de CO<sub>2</sub> em coluna cilíndrica, recheada com anéis de PVC e solução de NaOH. O trabalho avaliou a viabilidade de absorção de CO<sub>2</sub> em um reator proposto e montado para o experimento. O procedimento envolveu a passagem de mistura CO<sub>2</sub> + ar, 5% (v/v) de CO<sub>2</sub>, simulando as concentrações dos gases de saída de UTEs, pela coluna recheada com anéis de Raschig de PVC e 4L de NaOH 2M. O sistema de montagem proposto por ÀMEZ 2013 está representado na Figura 7:



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

**Figura 7 – Esquema de montagem de reator cilíndrico, com os componentes enumerados em quadro.**  
(Fonte: ÁMEZ, 2013)

O controle principal do trabalho foi a determinação de CO<sub>2</sub> nos gases de entrada e saída, por turbidimetria com Ca(OH)<sub>2</sub>, fazendo assim o balanço de carbono que reagiu e remanesceu na solução de NaOH. Alguns resultados de ÁMEZ 2013 estão em destaque nas Tabelas 1 e 2

**Tabela 1 – Resultados de pH da solução da coluna e CO<sub>2</sub> medido ao fim da coluna por tempo. (Fonte: ÁMEZ, 2013)**

<b>Amostra</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>pH</b>	<b>% CO<sub>2</sub> no fluxo de gás na saída</b>
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

Tabela 2 – Rendimento de absorção da coluna por tempo. (Fonte: ÁMEZ, 2013)

Tempo (min)	% de CO <sub>2</sub> que está sendo absorvido nesse instante	Rendimiento de la columna (%)	moles CO <sub>2</sub> 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

Os resultados de ÁMEZ, 2013, demonstram um bom rendimento na absorção de CO<sub>2</sub> em NaOH, em colunas preenchidas com recheios. Obteve-se rendimento de 96% de absorção até 126 min de corrida. Esse método provou-se ser efetivo para a captação de CO<sub>2</sub> na forma de carbonatos e bicarbonatos.

FLORENTINO, 2017 realizou também reações de absorção de CO<sub>2</sub> em coluna. O trabalho avaliou a viabilidade da absorção de CO<sub>2</sub> em solução de NaOH 3M, em coluna sem recheio, segundo o seguinte esquema na Figura 8:

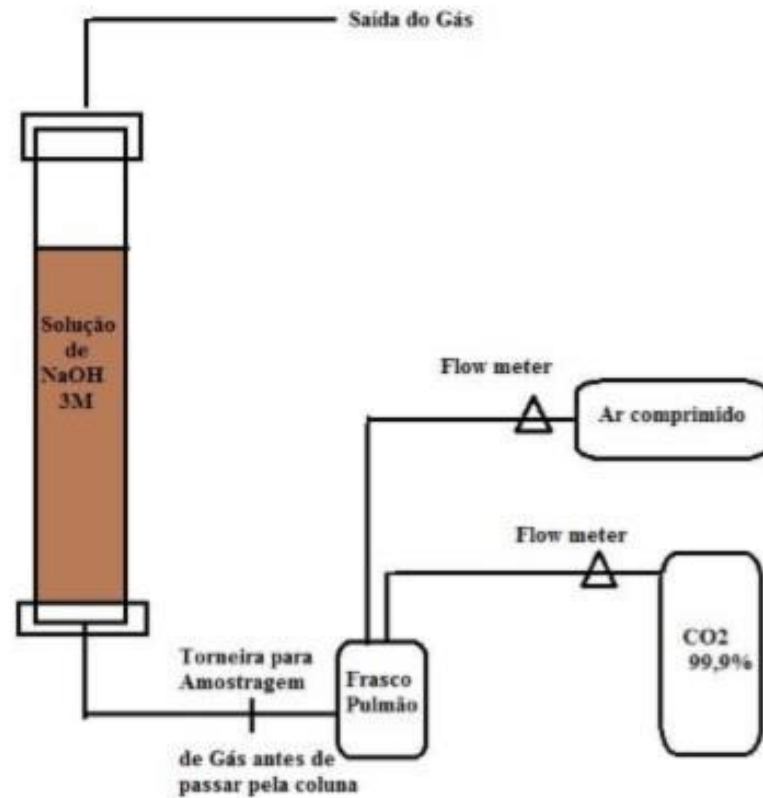


Figura 8 – Esquema simplificado do reator montado. (Fonte: FLORENTINO, 2017)

Foi injetada mistura gasosa de CO<sub>2</sub> + ar, 40% (v/v) de CO<sub>2</sub>, simulando concentrações do biogás gerado em biodigestores. A absorção foi testada em três diferentes vazões de injeção de gás, 3,3, 5,0 e 7,1 L min<sup>-1</sup>, para ser realizado um comparativo dessa variável com a eficiência da absorção. Foram controladas concentrações de CO<sub>2</sub> no gás de entrada e foram realizadas titulações de alíquotas da solução de NaOH para investigação e quantificação das espécies formadas.

Quadro 4 – Resultados da titulação e absorção de CO<sub>2</sub>. Vazão 3,3 L min<sup>-1</sup>. (Fonte: FLORENTINO, 2017)

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

Quadro 5 – Resultados da titulação e absorção de CO<sub>2</sub>. Vazão 5,0 L min<sup>-1</sup>. (Fonte: FLORENTINO, 2017)

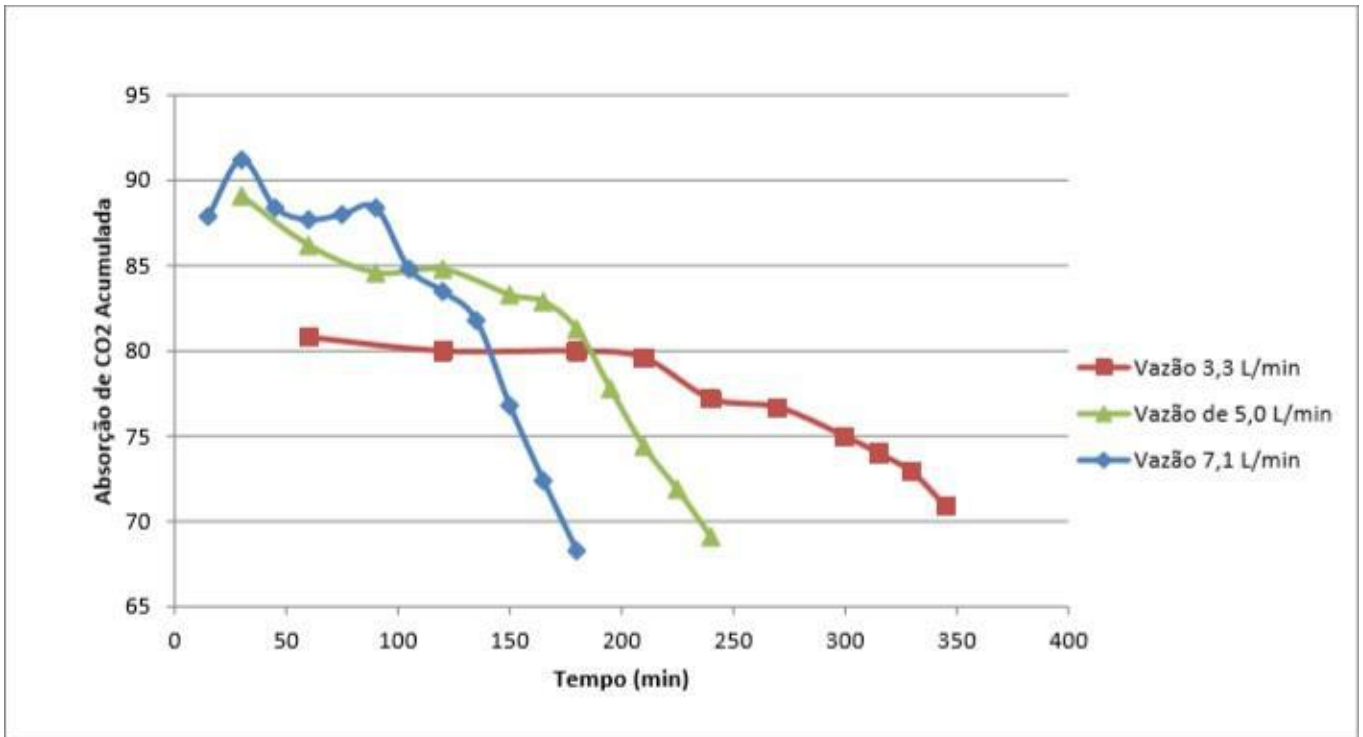
Amostra	Tempo de absorção (min)	Média massa titulada (g)	Média Volume HCl 1ª titulação (mL)	Média Volume HCl 2ª titulação (mL)	Diferença das médias 1ª e 2ª titulação	Moles de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> acumulado	Moles Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por etapa	Moles de NaOH	Moles de NaHCO <sub>3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

Quadro 6 – Resultados da titulação e absorção de CO<sub>2</sub>. Vazão 7,1 L min<sup>-1</sup>. (Fonte: FLORENTINO, 2017)

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



A partir dos resultados contidos nos quadros de 4 a 6, foi construído o Gráfico 3 para melhor ilustração do efeito da vazão na absorção de  $\text{CO}_2$ :



**Gráfico 3 – Absorção acumulada de  $\text{CO}_2$  por tempo de corrida para as três vazões testadas. (Fonte: FLORENTINO, 2017)**

Em todas as curvas de absorção x tempo, nota-se uma queda abrupta a partir de um determinado instante, respectiva a cada vazão. Essa queda é associada ao consumo dos íons  $\text{OH}^-$  presentes em grande maioria na solução. Até antes dessa queda, a reação (10) tende a prevalecer. Após isso, com a redução de concentração de íons  $\text{OH}^-$  e elevação de  $\text{CO}_3^{2-}$ , a reação (11) passa a ser predominante. Isso também causa uma queda na absorção acumulada, já que a mobilidade dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  é menor que a dos íons  $\text{OH}^-$ . Assim, a reação torna-se mais lenta, o que diminui a taxa de absorção a partir de tal ponto.

FLORENTINO concluiu que a vazão de  $7,1 \text{ L min}^{-1}$  apresentou a melhor absorção de  $\text{CO}_2$  de aproximadamente 83% durante o processo. A formação de carbonatos é mais expressiva que a de bicarbonatos, visto a queda de absorção a partir do ponto onde os íons  $\text{OH}^-$  são majoritariamente consumidos. Isso também se identifica pela diferença dos volumes de titulação contra  $\text{HCl } 0,2004\text{M}$ , como visto nos quadros de 4 a 6. A formação de bicarbonato só começou a ser identificada uma vez que a diferença entre os volumes da 2ª

pela 1ª titulação foi maior que o volume consumido na 1ª titulação, identificando a presença da espécie  $\text{HCO}_3^-$ .

## 2.2 PRODUÇÃO DE SOLUÇÃO DE $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ EM MEIO DE $\text{NaCl}$ PARA A CULTURA DE SPIRULINA

### **2.2.1 Histórico da cultura de Spirulina**

Pelo que se teoriza sobre a história da formação da Terra, a existência de formas de vida de larga escala, desde pequenas plantas até grandes mamíferos, se dá pela capacidade de pequenas formas de vida de captarem  $\text{CO}_2$  da atmosfera e transformá-lo em  $\text{O}_2$ . Os primeiros organismos fotossintéticos no mundo reduziram drasticamente as concentrações de  $\text{CO}_2$  na atmosfera da Terra primitiva e criaram uma concentração de  $\text{O}_2$  ideal para o desenvolvimento das demais espécies. Atualmente, as algas constituem os mais antigos descendentes desses organismos primitivos. Além de ainda regularem as concentrações de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  por meio da fotossíntese e outros processos metabólicos, servem como a base alimentar da vida marinha, a exemplo do fitoplâncton (HENRIKSON, 2010).

*Arthrospira platensis*, conhecida como Spirulina, é uma cianobactéria (algas verde-azuis) que faz parte do contingente de organismos que criaram a atmosfera de  $\text{O}_2$ . É comestível e tem um histórico de uso humano e animal para alimentação. Relatos históricos apontam a cultura e a coleta de algas verde-azuis por comunidades Astecas na época da colonização espanhola. Em 1940, notificou-se que o povoado Kanembu, próximo ao Lago Chad, no deserto do Saara, consome bolos feitos de algas verde-azuis, “dihé”. Também se notou um material de algas verde-azuis nas águas do Lago Chad (Figura 9). A alga utilizada para confecção de *Dihé* é Spirulina, o que constitui 70% da dieta do povoado (HENRIKSON, 2010).



**Figura 9 – Fotos da coleta de Spirulina no Lago Chad (esquerda) e venda de *dihé* (direita) em um mercado local de Chad. (Fonte: HENRIKSON, 2010, p. 18)**

Atualmente, a Spirulina tem ganhado destaque no mercado de suplementos alimentares. A comercialização de Spirulina e outros produtos derivados de algas já ganha um mercado forte e consolidado, com uma variedade de produtos (Figura 10).



Figura 10 – Spirulina comercializada em diferentes formas. (Fonte: HENRIKSON, 2010, p. 85)

### 2.2.2 Propriedades da Spirulina e de seu cultivo

As propriedades da Spirulina já são estudadas, junto aos benefícios de seu consumo. No geral, pode ser utilizada como um excelente complemento alimentar, já que sua matriz de nutrientes é ampla e atende às necessidades diárias de nutrição humana e animal.

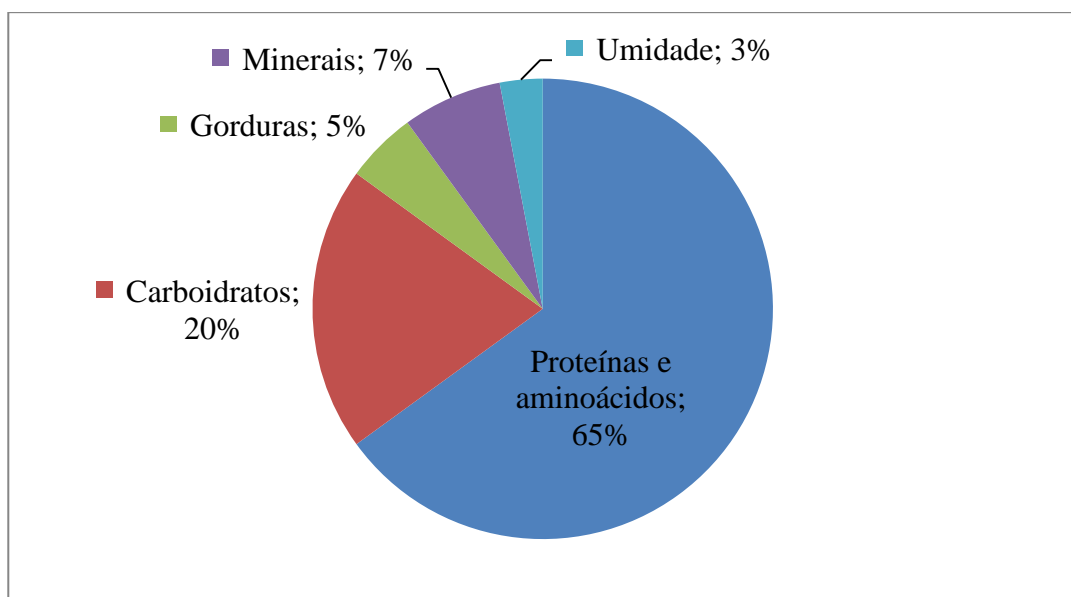


Gráfico 4 – Composição da Spirulina. (Fonte: Adaptado de HENRIKSON, 2010, p. 28)

Como é visto no Gráfico 4, 65% da composição mássica de Spirulina é de proteínas e aminoácidos. Não apenas, também tem uma grande quantidade de aminoácidos essenciais.

As Tabelas 3 e 4 mostram a composição dos aminoácidos majoritários da Spirulina e a relação dos mesmos com as quantidades de cada aminoácido para dieta diária do ser humano, respectivamente.

<b>2.3. Spirulina amino acid composition<sup>a</sup></b>			
<b>Essential Amino Acids</b>	<b>per 10 grams</b>		<b>% total</b>
Isoleucine	350	mg	5.6 %
Leucine	540	mg	8.7 %
Lysine	290	mg	4.7 %
Methionine	140	mg	2.3 %
Phenylalanine	280	mg	4.5 %
Threonine	320	mg	5.2 %
Tryptophan	90	mg	1.5 %
Valine	400	mg	6.5 %
<b>Non-Essential Amino Acids</b>	<b>per 10 grams</b>		<b>% total</b>
Alanine	470	mg	7.6 %
Arginine	430	mg	6.9 %
Aspartic Acid	610	mg	9.8 %
Cystine	60	mg	1.0 %
Glutamic Acid	910	mg	14.6 %
Glycine	320	mg	5.2 %
Histidine	100	mg	1.6 %
Proline	270	mg	4.3 %
Serine	320	mg	5.2 %
Tyrosine	300	mg	4.8 %
<b>Total Amino Acids</b>	<b>6200</b>	<b>mg</b>	<b>100.0 %</b>

a. Earthrise Farms, 1995.

Tabela 3 – Composição dos aminoácidos na Spirulina. (Fonte: HENRIKSON, 2010, p. 29)

2.4. **Adult essential amino acid (EAA) requirements provided by spirulina<sup>a</sup>**

EAA	requirement g / day	spirulina gm / 10g	spirulina %/ 10g
Isoleucine	0.84	0.35	42 %
Leucine	1.12	0.54	48 %
Lysine	0.84	0.29	35 %
Methionine <sup>b</sup>	0.70	0.20	29 %
Phenylalanine <sup>c</sup>	1.12	0.58	52 %
Threonine	0.56	0.32	43 %
Valine	0.98	0.40	41 %

a. Jassby 1983, FNB 1975, Earthrise Farms 1995.  
b. includes cystine.  
c. includes tyrosine.

**Tabela 4 – Relação entre aminoácidos essenciais necessários e providos por Spirulina. (Fonte: HENRIKSON, 2010, p. 30)**

A Spirulina prova-se ser uma excelente fonte de nutrientes, histórica e cientificamente. Além de sua composição proteica rica em aminoácidos essenciais, também é uma das melhores fontes de ferro e outros minerais, beta caroteno e vitaminas. Além disso, comprova-se que o consumo de Spirulina tem vantagens para a saúde humana, como fortalecimento do sistema imunológico e atividade antiviral.

Outra propriedade notável da Spirulina está em seu cultivo. Sua principal fonte de carbono como nutriente é o bicarbonato oriundo de  $\text{CO}_2$  da atmosfera. A presença desse íon se dá em meios alcalinos, onde há a zona de predominância do bicarbonato no equilíbrio ácido-base  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^-$ . Portanto, a Spirulina é cultivada em meios com água alcalinizada, em uma faixa de pH de 10 a 11 (HENRIKSON, 2010).

Essa faixa de pH ótimo para cultivo de Spirulina condiz com a predominância da espécie bicarbonato no equilíbrio. Aumentar muito o pH, além de deslocar o equilíbrio para a região do íon  $\text{CO}_3^-$ . Portanto, o cultivo de Spirulina se mostra uma boa alternativa para destinação de soluções alcalinas que passaram por processos de absorção de  $\text{CO}_2$  atmosférico.

Além disso, o pH ideal para crescimento de Spirulina possibilita seu cultivo em reatores abertos, visto que em valores de pH muito elevados a chance de contaminação do meio de cultivo por outros microrganismos é muito menor. Um controle contra infecções ainda é necessário, mas não é tão rigoroso quanto na produção de outras microalgas que exigem um meio de cultura mais controlado. Reatores abertos são por si só mais fáceis de serem montados e instalados.

Spirulina já é cultivada em larga escala em diversas fazendas pelo mundo. No Brasil há a produção de Spirulina em escala comercial, pela Fazenda Tamanduá, na Paraíba, bem como pela Brasil Vital, em Goiás, e pela Olson, no Rio Grande do Sul. Estas três empresas produzem e comercializam Spirulina em pó e em comprimidos; tornando-se assim exemplos práticos da dimensão que a produção de Spirulina pode tomar em cenário nacional.



**Figura 11 – Reatores para a produção de Spirulina da Fazenda Tamanduá**

### 3 OBJETIVO DO TRABALHO

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Captura e reciclagem de CO<sub>2</sub> gerado em biodigestores por água do mar alcalinizada, para formar meio de cultura de Spirulina.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Montar sistema de geração de mistura de CO<sub>2</sub> e ar com a proporção típica de CO<sub>2</sub> gerado em biodigestores
- Montar um reator tubular com recheio de anéis de Rasching
- Realizar alcalinização de água do mar, de forma a se obter uma solução para absorção e reciclagem de CO<sub>2</sub>
- Absorver CO<sub>2</sub> na concentração do biogás em coluna vertical, com fluxo ascendente de gás e descendente de solução alcalinizada
- Obter uma solução de NaCl contendo HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>=</sup> e pH de saída ideal, com pH 10,5 de forma a se obter uma boa fonte de carbono para cultivo de microalgas
- Determinar elementos principais na matriz de água do mar alcalinizada + CO<sub>2</sub> absorvido.



## 4 TRABALHO EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES

Soda cáustica	CO <sub>2</sub> 99,9%
Água do mar	Ba(OH) <sub>2</sub> PA
Glicerina	NaCl PA
NaOH PA	HCl PA 37%
Padrão de Ca 1000 mg/L (5% HNO <sub>3</sub> )	Padrão de Mg 1000 mg/L (5% HNO <sub>3</sub> )

### 4.2 MATERIAIS

Coluna cilíndrica	Medidor de pH Metrohm modelo 827 pH lab
Espectrofotômetro Camspec modelo M501 Single Beam UV/Vis	Titulador automático SI Analytics modelo TitroLine 7000
Espectrômetro de absorção atômica Analytkjena contrAA 300	

### 4.3 MÉTODOS

#### 4.3.1 **Produção de anéis de Raschig**

Foram produzidos anéis de Raschig como recheio de coluna, com tubos PVC e  $\frac{1}{4}$  de polegada de diâmetro. Cortaram-se 5 m de tubos PVC em anéis de comprimento de 1 cm. Lixaram-se todos os anéis produzidos em suas extremidades, lavando-se os mesmos interna e externamente com água corrente.



**Figura 12 – Anéis de Raschig montados para utilização como recheio na coluna de absorção.**

#### 4.3.2 **Montagem de sistema para absorção de CO<sub>2</sub>**

Um sistema de absorção de CO<sub>2</sub> com coluna de acrílico foi montado. A coluna foi posicionada verticalmente anexa à bancada.

Para o topo da coluna, montou-se uma tampa de PVC, com saída para gases e entrada de líquidos. Acima da bancada, posicionou-se um recipiente de 20 L para alocação do líquido de injeção, conectado à tampa da coluna por uma mangueira com controle de vazão.

Para a base da coluna, montou-se uma tampa de PVC com saída para líquidos e entrada de gases. Abaixo da coluna posicionou-se um recipiente para coleta da solução final.

A entrada de gases da base da coluna foi conectada por mangueira a um frasco pulmão. Nesse frasco, foram conectadas as entradas de CO<sub>2</sub> e ar comprimido.

Preencheu-se a coluna internamente com anéis de Raschig. Inseriram-se primeiramente anéis de ¼ de polegada. Acima desses, adicionaram-se anéis de ½ polegada.

A montagem do sistema é esquematizada na Figura 13:

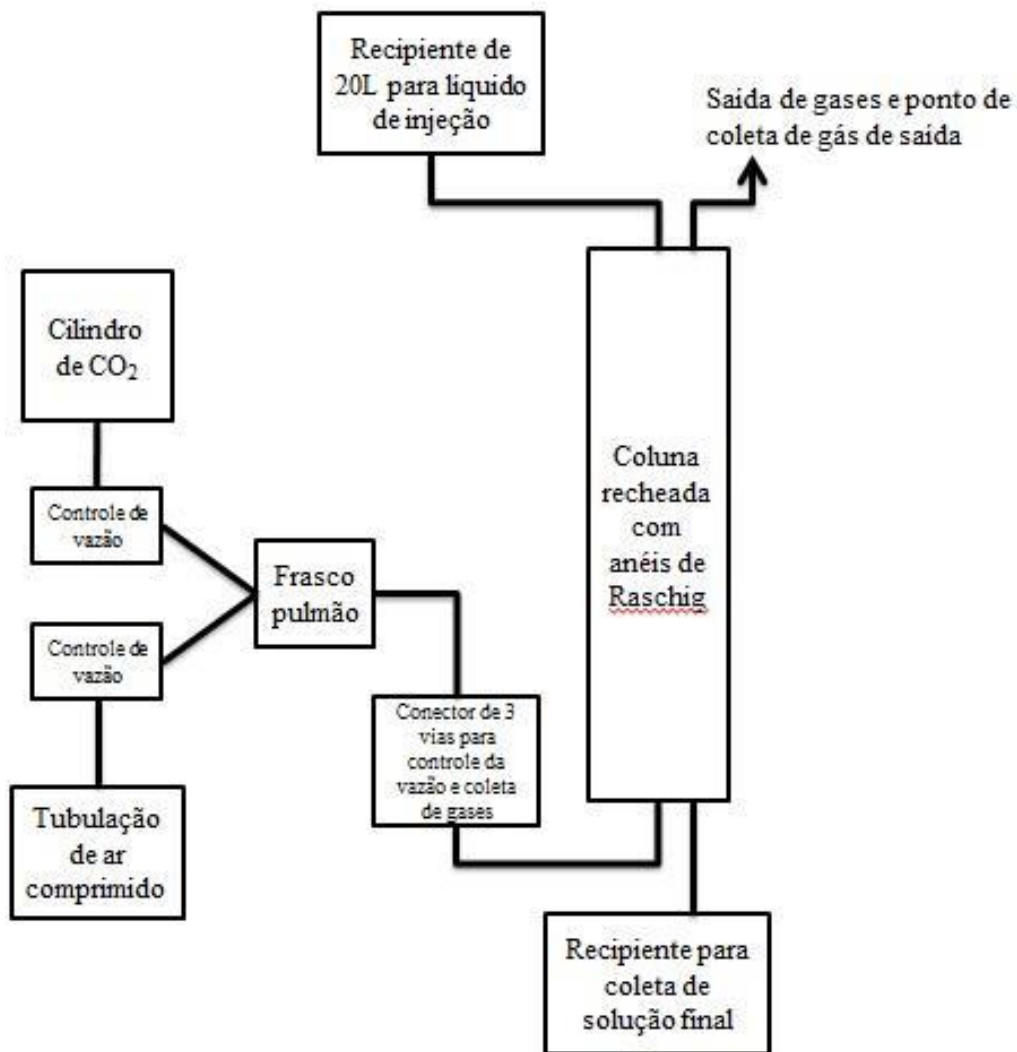
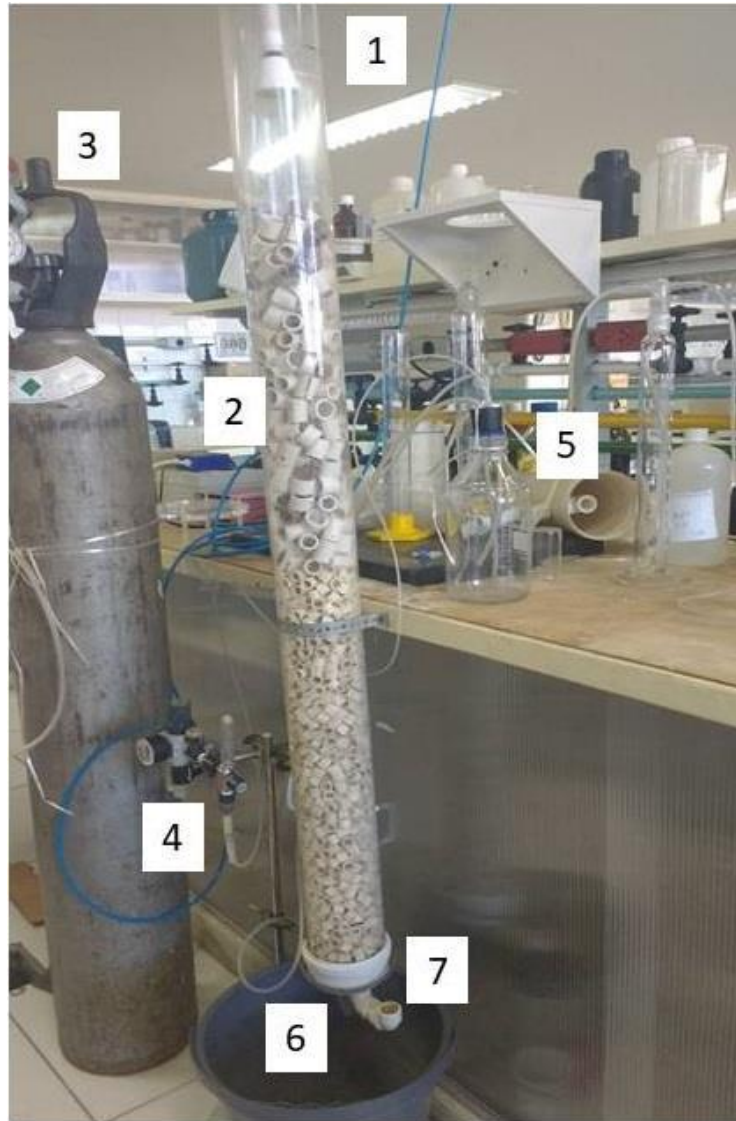


Figura 13 – Esquema de montagem da coluna.

O esquema da Figura 13 é ilustrado pela foto do sistema montado em laboratório, na Figura 14:



**Figura 14 – Foto da coluna instalada para absorção de CO<sub>2</sub>**

Observa-se na Figura 14:

1. Topo da coluna: chuveiro para injeção de líquido.
2. Corpo da coluna: recheios de anéis de ½ e ¼ de polegada
3. Cilindro de CO<sub>2</sub> 99,9% com regulador de vazão
4. Injeção da linha de ar comprimido com regulador de vazão
5. Frasco pulmão para mistura dos gases
6. Base da coluna: entrada da mistura de gases
7. Base da coluna: saída da solução após absorção

### 4.3.3 Absorção de CO<sub>2</sub> em coluna com água do mar alcalinizada

#### 4.3.3.1 Preparo de soluções e reagentes

- *Solução de soda cáustica 5M*

Pesaram-se 80 g de soda cáustica para 400 mL de volume final em água destilada.

- *Suspensão de Ba(OH)<sub>2</sub>*

Pesaram-se 1,5 g de Ba(OH)<sub>2</sub> e 20 g de NaCl em erlenmeyer com tampa. Adicionaram-se 250 mL de água e 25 mL de glicerina. Homogeneizou-se o sistema em placa de agitação com bastão magnético, para formação de suspensão.

#### 4.3.3.2 Operação da coluna para absorção de CO<sub>2</sub>

Primeiramente mediu-se a vazão de solução no topo da coluna. Adicionou-se volume suficiente de água ao recipiente acima da bancada, mantendo fechada a mangueira de injeção no topo da coluna. Abriu-se a passagem da água com o chuveiro de injeção direcionado para um béquer, cronometrando o tempo de queda da água. Após 60s, cessou-se a queda de água no béquer. O mesmo foi então pesado, descontando sua massa. Calculou-se a vazão de injeção de solução com a quantidade de água coletada durante 1 min.

As vazões de CO<sub>2</sub> e ar comprimido foram então medidas. Para isso, um balão volumétrico de 2000 mL foi preenchido completamente com água e imerso em bacia cheia com água suficiente para impedir a entrada de ar no balão, como mostrado na Figura 15:



**Figura 15 – Medição da vazão de mistura gasosa pelo arraste de coluna de água.**

A mangueira de saída do frasco pulmão foi inserida no balão, sem passagem de nenhum gás. Após ser imersa no seio do líquido no balão, a passagem de gás foi liberada, a partir de um conector de 3 vias (Figura 16).



**Figura 16 – Conector de 3 vias para controle da vazão e coleta de gases**

O tempo que a mistura gasosa demorou a arrastar a coluna de líquido dentro do balão foi cronometrado e anotado. Com a razão do volume inserido no balão e o tempo cronometrado, calculou-se a vazão da mistura gasosa.

Mediram-se as vazões de CO<sub>2</sub> puro e ar comprimido até a proporção de 40% de CO<sub>2</sub>. Mediu-se então a vazão total da mistura de gases até 7,3 L min<sup>-1</sup>.

Com as vazões da mistura gasosa reguladas, posicionou-se a mangueira de saída do frasco pulmão na entrada de gases na base da coluna. Manteve-se a injeção da mistura gasosa na coluna por 30 min antes do começo do processo.

Mediram-se 10 Kg de água do mar em recipiente adequado de plástico. A essa massa, adicionaram-se lentamente 400g de solução de soda cáustica 4M, em constante agitação com bastão de vidro. Homogeneizou-se a suspensão formada ao final da mistura.

Coletaram-se amostras de gás de entrada pelo conector de três vias e gás de saída pela saída de gases no topo da coluna para análise por turbidimetria, como descrito em 4.3.3.3.

Levou-se a suspensão de água do mar alcalinizada para o recipiente acima da bancada, com a mangueira de conexão com o topo da coluna fechada. Deu-se início à corrida ao liberar da mangueira de entrada de líquidos no topo da coluna, acionando-se imediatamente o cronômetro. O tempo total do processo foi medido pelo cronômetro. Amostras de suspensão

foram coletadas diretamente na saída de líquido na base da coluna, em 5, 9 e 13 min. Amostras de gás de saída foram coletadas no topo da coluna também em 5, 9 e 13 min.

#### 4.3.3.3 Determinação de CO<sub>2</sub> de entrada e saída da coluna

A suspensão de Ba(OH)<sub>2</sub> foi mantida em agitação para homogeneização e foi então filtrada. Coletaram-se 15 mL do sobrenadante em frasco tampado para turbidimetria.

Fechou-se completamente a entrada de ar comprimido, mantendo apenas a injeção de CO<sub>2</sub> no frasco pulmão. Após 5 min de passagem de gás, coletou-se determinado volume de CO<sub>2</sub> em seringa graduada, rinsando a mesma com o gás antes da aferição.

Acoplou-se uma agulha à seringa, injetando o volume de gás coletado no frasco para turbidimetria que continha a suspensão de Ba(OH)<sub>2</sub>. Observou-se aparição de turbidez na solução. O frasco foi agitado manualmente por 1 min.

Transferiu-se parte a suspensão formada para uma cubeta, realizando a leitura do espalhamento de luz em espectrofotômetro Camspec modelo M501 Single Beam UV/Vis (Figura 17) a 450 nm.

Realizou-se o procedimento supracitado com 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5mL de CO<sub>2</sub> puro.

A mistura gasosa foi analisada de acordo com o procedimento supracitado para as injeções de CO<sub>2</sub> puro. Abriu-se a entrada de ar na coluna e esperou-se 5 min para a passagem da mistura gasosa. Coletou-se 1 mL da mistura gasosa pelo conector de 3 vias. Durante o processo, foram coletadas amostras de 1mL de gás de saída em 5, 9 e 13 min.



**Figura 17 - Espectrofotômetro Camspec modelo M501 Single Beam UV/Vis**



#### 4.3.3.4 Coleta de amostras e medição de pH

Coletaram-se amostras da suspensão na saída pela base da coluna e amostras de gás de saída pelo topo da coluna, durante a corrida. Coletaram-se amostras de suspensão em 5, 9 e 13 min. As amostras de suspensão foram coletadas em tubos Falcon de 50 mL, na base da coluna. As amostras de mistura gasosa foram coletadas de acordo com o já descrito na análise de CO<sub>2</sub> de saída em 3.3.2.3.

As amostras de suspensão foram deixadas em breve repouso após a coleta, para decantação do precipitado em suspensão. Sem resuspender o precipitado, mediu-se o pH da solução em medidor de pH Metrohm modelo 827 pH lab (Figura 18). O mesmo foi realizado para todas as amostras coletadas.



**Figura 18 – Medidor de pH Metrohm modelo 827 pH lab**

#### 4.3.4 **Determinação de carbonato formado na amostra integral**

Mediram-se 15 g de amostra de suspensão homogeneizada em béquer. Essa massa foi titulada integralmente contra HCl 0,2454 M em titulador automático SI Analytics modelo TitroLine 7000.

#### 4.3.5 Determinação de carbonato formado em precipitado e sobrenadante

Montou-se um sistema para destilação do carbonato em precipitado, na forma de  $\text{CO}_2$ . Pesaram-se 20,0 g da suspensão de solução final em tubo Falcon. Centrifugou-se essa quantidade por 30 min, separando o sobrenadante para análise. Ao tubo foram adicionados 20 mL de água destilada, agitando-se para formação de suspensão. Novamente centrifugou-se a suspensão, juntando o sobrenadante ao anterior. Adicionaram-se 20 mL de água destilada ao tubo Falcon, agitando-se para formar suspensão. Centrifugou-se novamente, descartando-se o sobrenadante. A Figura 19 mostra um esquema desse procedimento:

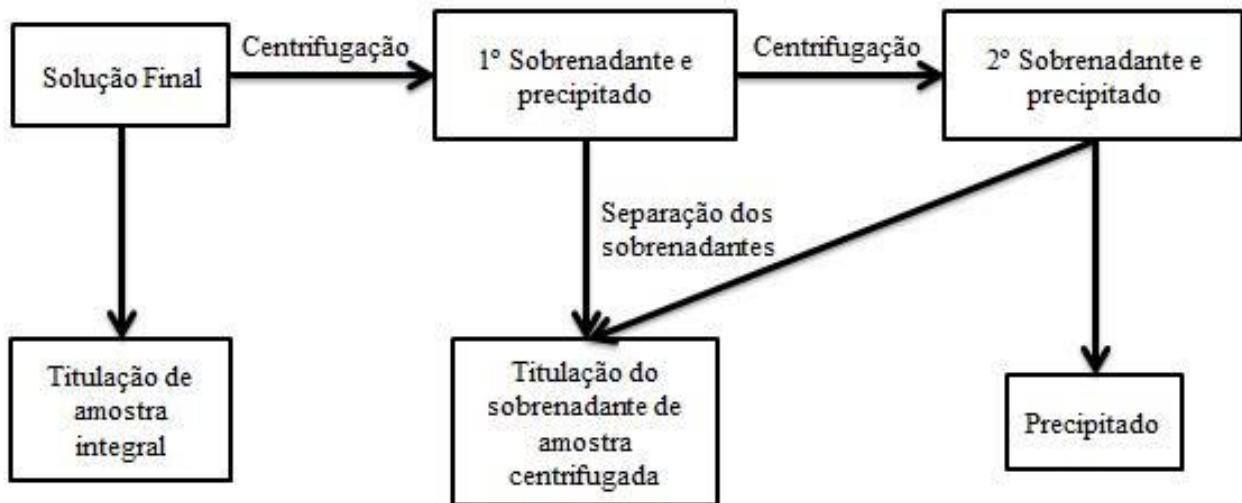


Figura 19 – Diagrama de blocos do procedimento de separação do precipitado da Solução Final.

O precipitado foi transferido para um frasco reator, com 20 mL de água destilada para formar suspensão. O frasco foi conectado a sistema de arraste com ar comprimido, junto a dois frascos de absorção com 10 mL de água destilada e 0,5 mL NaOH 4M em cada. Abriu-se a passagem de ar e então foi feita a injeção de HCl 1 M até a completa dissolução do precipitado. A passagem de ar foi mantida por 30 min após a observação da dissolução do precipitado no frasco reator. Um esquema da destilação de  $\text{CO}_2$  do precipitado é apresentado na Figura 20, juntamente com uma foto ilustrativa do sistema em laboratório na Figura 21.

O conteúdo de ambos os frascos de absorção foi transferido para béqueres respectivos e titulado separadamente contra HCl 0,1503 M. Os sobrenadantes coletados nas centrifugações também foram titulados contra a mesma solução de HCl.

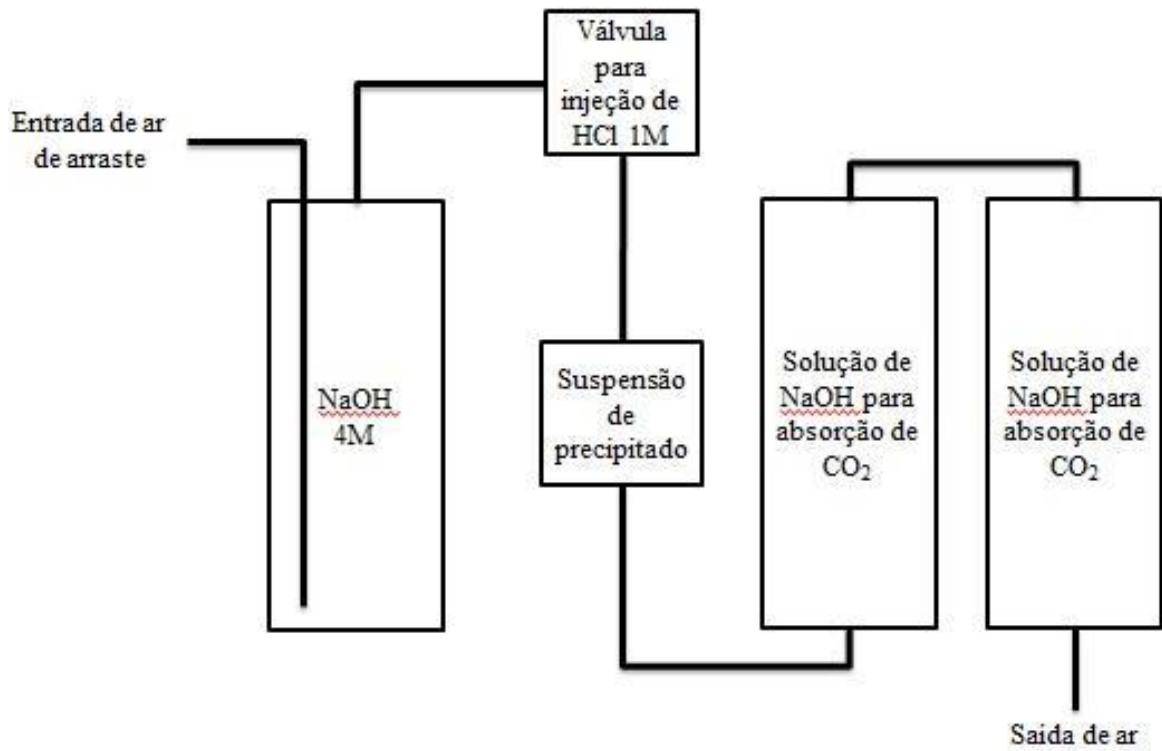


Figura 20 – Esquema do sistema de destilação de  $\text{CO}_3^{2-}$

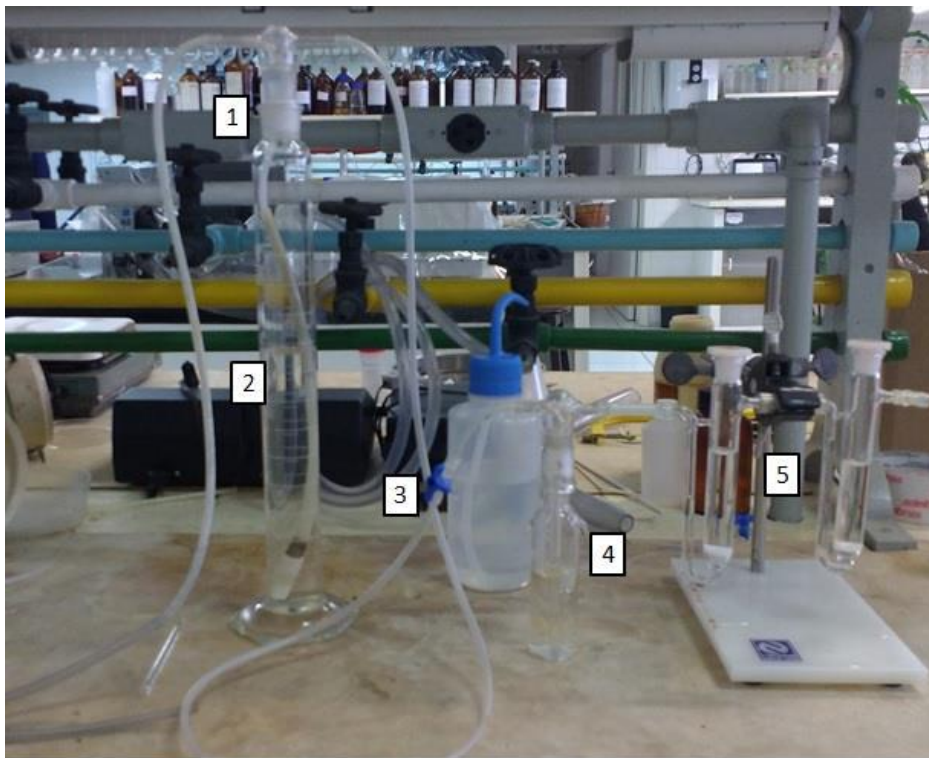


Figura 21 – Sistema de destilação de carbonato em precipitado.

Observa-se na Figura 21:

1. Entrada de ar de arraste
2. Proveta com solução lavadora de NaOH 4M
3. Válvula para injeção de HCl 1M
4. Frasco contendo suspensão de precipitado
5. Frascos para absorção de CO<sub>2</sub> gerado

#### 4.3.6 Determinação de Ca e Mg em solução e precipitado

##### 4.3.6.1 Preparo de soluções e padrões

###### - *Solução NaCl 0,5 M*

Pesaram-se 14,6 g de NaCl PA, dissolvendo-se essa massa em água destilada e avolumando-se para volume final de 500,0 mL.

###### - *Solução HCl 1 M*

Mediram-se 83,5 mL de HCl PA em proveta, transferindo para balão volumétrico de 1000,00 mL. Avolumou-se e aferiu-se o balão com água destilada.

###### - *Solução padrão Ca<sup>2+</sup> 50 mg/L*

Mediram-se 10,00 mL de solução padrão de Ca<sup>2+</sup> 1000 mg/L. Transferiu-se tal volume para balão volumétrico de 200,00 mL, adicionando-se solução de NaCl 0,5 M para concentração final de 0,1 M e HCl 1 M para concentração final de 0,5 M e avolumando a 200,00 mL com água destilada.

###### - *Solução padrão Mg<sup>2+</sup> 50 mg/L*

Mediram-se 10,00 mL de solução padrão de Mg<sup>2+</sup> 1000 mg/L. Transferiu-se tal volume para balão volumétrico de 200,00 mL, adicionando-se solução de NaCl 0,5 M para concentração final de 0,1 M e HCl 1 M para concentração final de 0,5 M e avolumando a 200,00 mL com água destilada.

- *Soluções padrão misto de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$*

Mediram-se volumes das soluções padrões de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  50 mg/L para balões volumétricos de 100,00 mL, de forma a obterem-se as concentrações finais de 0,10; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00 mg/L em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

Mediram-se também os volumes das soluções padrão de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  50 mg/L para balão de 200,00 mL, de forma a obter-se concentração final de 0,50 mg/L em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . A todos os balões adicionou-se volume de NaCl 0,5 M para concentração final de 0,02 M e HCl 1 M para concentração final de 0,5 M, sendo avolumados para seus respectivos volumes finais com água destilada.

#### 4.3.6.2 Preparo das amostras para análise de Ca e Mg

Pesaram-se 20,0 g da suspensão de solução final em tubo Falcon. Centrifugou-se essa quantidade por 30 min, separando o sobrenadante para análise. Ao tubo foram adicionados 20 mL de água destilada, agitando-se para formação de suspensão. Novamente centrifugou-se a suspensão, juntando o sobrenadante ao anterior. Adicionaram-se 20 mL de água destilada ao tubo Falcon, agitando-se para formar suspensão. Centrifugou-se novamente, descartando-se o sobrenadante.

Os sobrenadantes separados nas centrifugações foram transferidos para balão volumétrico de 100,00 mL. Ao balão foram adicionados 50,0 mL de HCl 1 M e avolumou-se o balão com água destilada. Esse balão foi identificado como “Amostra S”. A Amostra S foi diluída 40x para leitura de Mg.

Ao precipitado obtido ao fim das centrifugações, adicionou-se HCl 1 M até completa dissolução. Essa solução foi então transferida para balão volumétrico de 100,00 mL. Adicionaram-se 50,0 mL de HCl 1 M e 20,0 mL de NaCl 0,5 M, avolumando-se com água destilada. Esse balão foi identificado como “Amostra ppt”. A amostra ppt foi diluída 100 vezes para análise de Ca e 200 vezes para leitura de Mg. Um esquema do procedimento de preparo das amostras é apresentado na Figura 22:

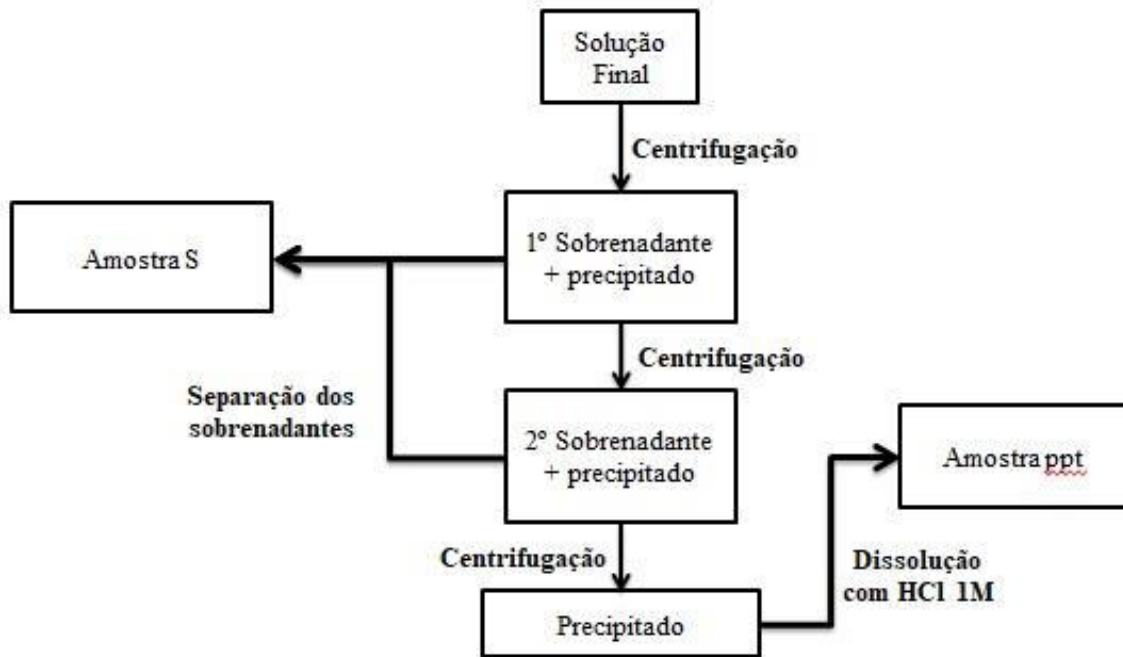


Figura 22 – Diagrama de blocos do procedimento de preparo de amostra para análise de Ca e Mg

#### 4.3.6.3 Análise de Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica

Realizaram-se as leituras dos padrões de Ca e Mg das amostras de precipitado e sobrenadante da solução final em aparelho espectrômetro de absorção atômica em chama Analytik Jena modelo ContrAA 300, com fonte contínua de lâmpada de Xe (Figura 23)



**Figura 23 - Espectrômetro de absorção atômica por chama Analytikjena modelo contraAA 300**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DETERMINAÇÕES DE CO<sub>2</sub> DE ENTRADA E SAÍDA DA COLUNA POR TURBIDIMETRIA

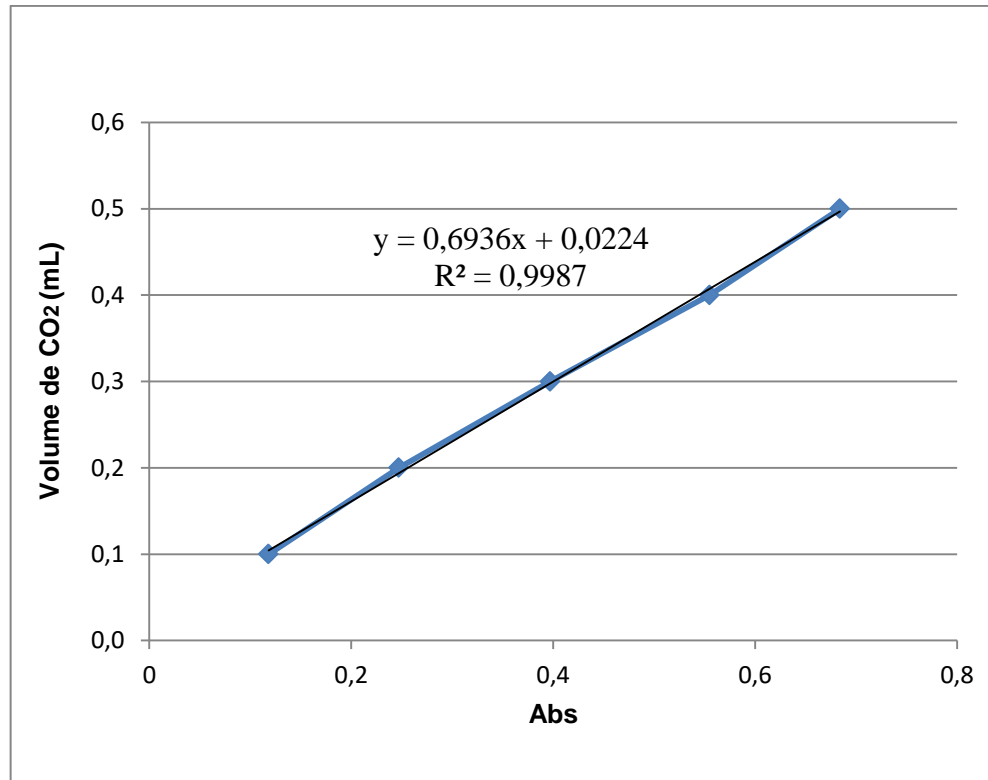
#### 5.1.1 Curva de calibração da turbidimetria

Quadro 7 – Valores para construção de curva analítica da turbidimetria

Abs	Volume CO <sub>2</sub> (mL)
0,118	0,1
0,247	0,2
0,397	0,3
0,555	0,4
0,684	0,5

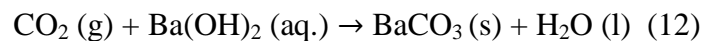


Os valores apresentados no Quadro 7 são respectivos às leituras de CO<sub>2</sub> puro, para construção de curva analítica. Segue-se com a confecção da curva no Gráfico 5:



**Gráfico 5 – Curva analítica para turbidimetria**

A turbidimetria tem como objetivo a medição do espalhamento de luz provocado pela presença de sólidos em suspensão em dada amostra líquida. A adição de CO<sub>2</sub> a uma solução saturada de Ba(OH)<sub>2</sub> levará à seguinte reação:



$$K_{ps} = 5,1 \times 10^{-9}; \text{p}K_{ps} = 8,29 \quad (\text{LURIE, 1978})$$

O produto BaCO<sub>3</sub> é um sólido pouco solúvel em água, sendo suspenso no meio aquoso diante agitação do mesmo. Sua formação será diretamente dependente da quantidade de CO<sub>2</sub> adicionada à solução de Ba(OH)<sub>2</sub> saturada. Portanto, é possível medir o espalhamento da luz, provocado pela suspensão de BaCO<sub>3</sub>, em um espectrofotômetro, selecionando o comprimento de onda ótimo para esse tipo de medidas (450 nm).

### 5.1.2 CO<sub>2</sub> de entrada e saída da coluna

Com a curva analítica para turbidimetria obtida, pôde-se determinar a concentração de CO<sub>2</sub> no gás de saída após medição das vazões de 40% de CO<sub>2</sub> e 60% ar. Os resultados estão apresentados no Quadro 8.

**Quadro 8 – Composição da mistura gasosa medida pelas vazões de injeção**

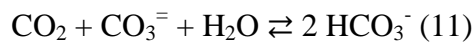
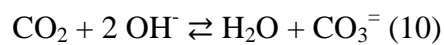
Mistura (L / min)		CO <sub>2</sub> (L / min)	Ar (L / min)	% CO <sub>2</sub>	% Ar
7,3	FP	2,8	4,5	38,4	61,6
	TC				

No Quadro 8:

FP = Frasco Pulmão

TC = Topo da Coluna

A vazão total de injeção de mistura gasosa foi calculada a partir da vazão de líquido, tendo em vista o número de mols de NaOH na mistura. A razão entre as concentrações de NaOH e CO<sub>2</sub> foi de 2 : 1,5, respectivamente, de acordo com as reações:



**Quadro 9 – Composição da mistura gasosa medida pela turbidimetria**

Amostra	Abs	[CO <sub>2</sub> ] (L/L)	[CO <sub>2</sub> ] (mol/L)	% CO <sub>2</sub>	% Ar
Branco	0,015	-	-	-	-
1	0,537	0,384	0,0158	38,4	61,6
2	0,531	0,380	0,0156	38,0	62,0

Com os dados da curva analítica da turbidimetria e a concentração de CO<sub>2</sub> original de injeção, foram determinadas as concentrações de CO<sub>2</sub> no gás de saída da coluna em diferentes tempos do processo. A porcentagem de CO<sub>2</sub> que reagiu foi calculada subtraindo os valores obtidos para cada tempo da concentração original (Quadro 10).

**Quadro 10 – Dados da saída de CO<sub>2</sub> durante a corrida de amostra pela coluna.**

Amostra	Volume (mL)	Abs	[CO <sub>2</sub> ] (L/L)	[CO <sub>2</sub> ] (mol/L)	Excesso (mol/L)	[CO <sub>2</sub> ] real (mol/L)	% CO <sub>2</sub> que reagiu
Branco	-	0,015	-	-	-	-	-
5 min	1,0	0,476	0,342	0,0140	0,0031	0,0109	30,7
9 min	1,0	0,481	0,346	0,0142		0,0111	29,8
13 min	1,0	0,463	0,333	0,0137		0,0106	33,0

O rendimento de absorção de CO<sub>2</sub> do processo montado foi de aproximadamente 31%. Comparativamente com outros trabalhos feitos pelo LAM sobre absorção de CO<sub>2</sub>, o rendimento aqui encontrado foi menor. Como por exemplo, FLORENTINO, 2017 obteve rendimentos de absorção de até 83%. ÁMEZ, 2013 encontra 96% de rendimento de absorção em coluna recheada com anéis de Raschig, assim como neste trabalho.

Apesar disso, o presente trabalho é o primeiro dentre tais que apresenta um reator em chuveiro, com injeção de solução absorvente por ação da gravidade. Esse procedimento é simples o bastante para ser aplicado a diferentes localidades fora do laboratório, não havendo necessidade de um bom sistema de bombeamento de líquidos.

Além disso, o processo de injeção por chuveiro demorou cerca de 10 min, enquanto os processos com coluna preenchida demoraram por volta de 120 min. Essa comparação demonstra que apesar do rendimento de absorção ser menor, o presente trabalho apresenta uma vantagem quanto ao tempo hábil para se realizar a absorção e obter uma solução com  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  como possível meio de cultura para Spirulina.

Neste trabalho, o contato entre  $\text{CO}_2$  e a solução de água do mar alcalinizada passa por duas problemáticas. A primeira sendo a difusão de gás e suspensão pelo recheio da coluna. Para haver reação, os caminhos de ambos os fluidos devem coincidir, sendo o gás em fluxo ascendente e a suspensão em fluxo descendente. Assim, a probabilidade de contato entre  $\text{CO}_2$  e NaOH é menor, diminuindo a probabilidade da reação de absorção ocorrer.

Além disso, a solução absorvente aplicada trata-se de uma suspensão de hidróxidos formados com a alcalinização da água do mar. A velocidade de difusão do sólido em suspensão, assim como sua probabilidade de contato com o  $\text{CO}_2$ , são limitados. Dessa forma, a reação de absorção de  $\text{CO}_2$  também é comprometida.

Apesar das desvantagens em termos de rendimento de absorção de  $\text{CO}_2$ , o reator proposto oferece vantagens técnicas de aplicação. O reator com injeção por chuveiro é mais fácil para ser adaptado a um processo contínuo ou semi-contínuo de absorção. Desde que haja um fluxo constante de biogás, o processo contínuo pode ser aplicado a biodigestores sem uso de muitos equipamentos. Outra vantagem é a ausência de equipamentos elétricos para a aplicação desse reator, o que o torna também muito versátil para ser instalado em diferentes localidades. Além de tudo, como já foi discutido acima, o tempo de processo neste reator proposto é muito menor quando comparado aos demais trabalhos.

## 5.2 COLETA DE AMOSTRAS E MEDIÇÃO DE pH

**Quadro 11 – Dados da coleta de amostras e controle do pH**

Amostra	pH
Inicial	12,0
5 min	10,0
9 min	10,0
13 min	9,9
Final	10,0

O Quadro 11 apresenta os resultados da medição de pH na coleta de amostras durante o decorrer do processo de absorção. Nota-se que o pH não varia muito durante a corrida, porém já apresenta uma queda de duas unidades logo após os primeiros 5 min de operação. Esse resultado já é por si uma evidência da absorção de CO<sub>2</sub>, havendo a formação da espécie H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que consumirá íons OH<sup>-</sup> do meio, reduzindo assim o pH.

## 5.3 DETERMINAÇÕES DE CARBONATO E BICARBONATO

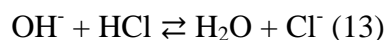
### 5.3.1 **Titulações das amostras de suspensão integral**

No Quadro 12 estão dispostos os resultados das titulações de amostras integrais. Os Gráficos 6 a 10 representam as titulações respectivas a cada amostra.

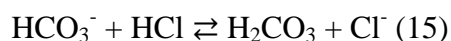
Quadro 12 – Resultados das titulações de amostras integrais

Amostra	pH	Massa titulada (g)	[HCl] (mol/L)	Volume de HCl consumido (mL)				
				1ª titulação		2ª titulação		(2ª - 1ª) titulação
				mL	pH	mL	pH	mL
Inicial	12,0	15,01	0,2454	1,91	11,0	9,21	6,6	7,30
5 min	10,0	15,18		6,96	7,9	9,28	4,1	2,32
9 min	10,0	15,06		7,20	8,1	9,56	4,0	2,36
13 min	9,9	15,05		7,59	7,9	10,0	4,1	2,41
Final	10,0	15,01		6,81	8,0	9,09	4,0	2,28

Esperava-se que a titulação integral das amostras fosse suficiente para a quantificação da concentração de carbonatos e bicarbonatos. Com a obtenção de dois pontos de equivalência, pode-se determinar a concentração do íon  $\text{HCO}_3^-$  pela diferença entre os volumes do 2º e 1º pontos de equivalência. Tem-se em vista as seguintes reações:



Sendo tais referentes à titulação do 1º ponto de equivalência. E:



Sendo a reação (13) referente à titulação do 2º ponto de equivalência.

A segunda reação irá ocorrer com o consumo dos íons  $\text{HCO}_3^-$  já existentes no meio e aqueles provenientes da ocorrência da reação (14). Dessa forma, afirma-se que a diferença de volume entre os pontos de equivalência representa o total de espécies do equilíbrio do carbonato em solução, uma vez que estarão nas suas formas  $\text{CO}_3^{=}$  ou  $\text{HCO}_3^-$ . A especiação desse equilíbrio pode ser realizada então com os valores de pH determinados para cada amostra, pelo cálculo do coeficiente de ionização ( $\alpha$ ), como descrito em [1.2.1](#).

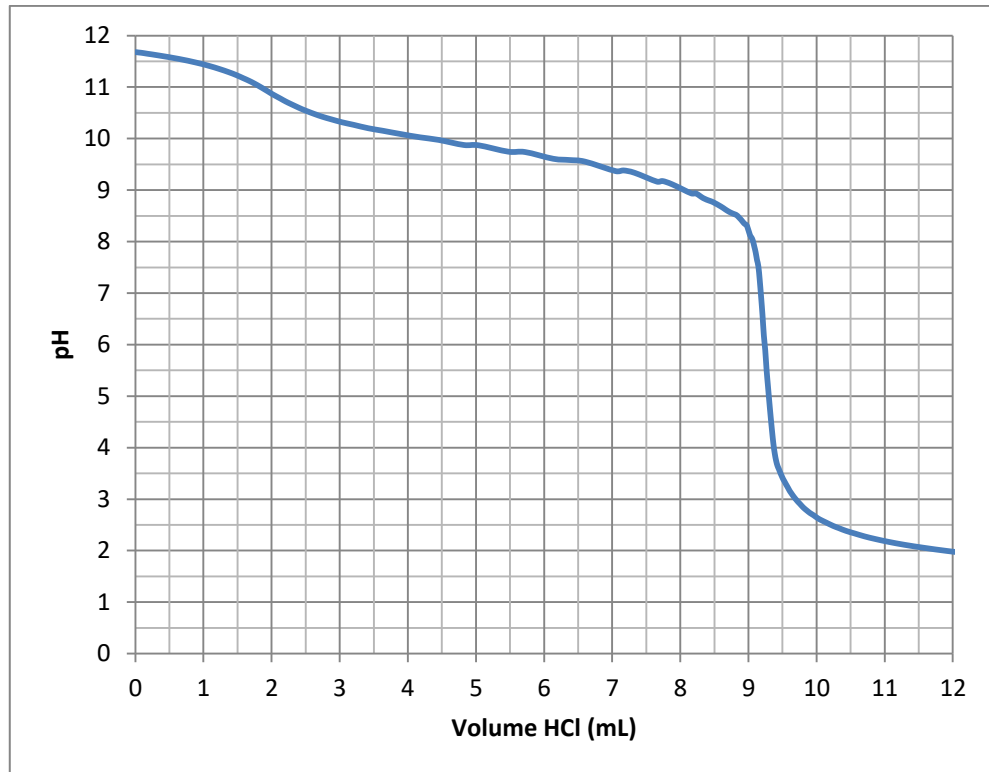


Gráfico 6 – Titulação de amostra integral Inicial contra HCl 0,2454M

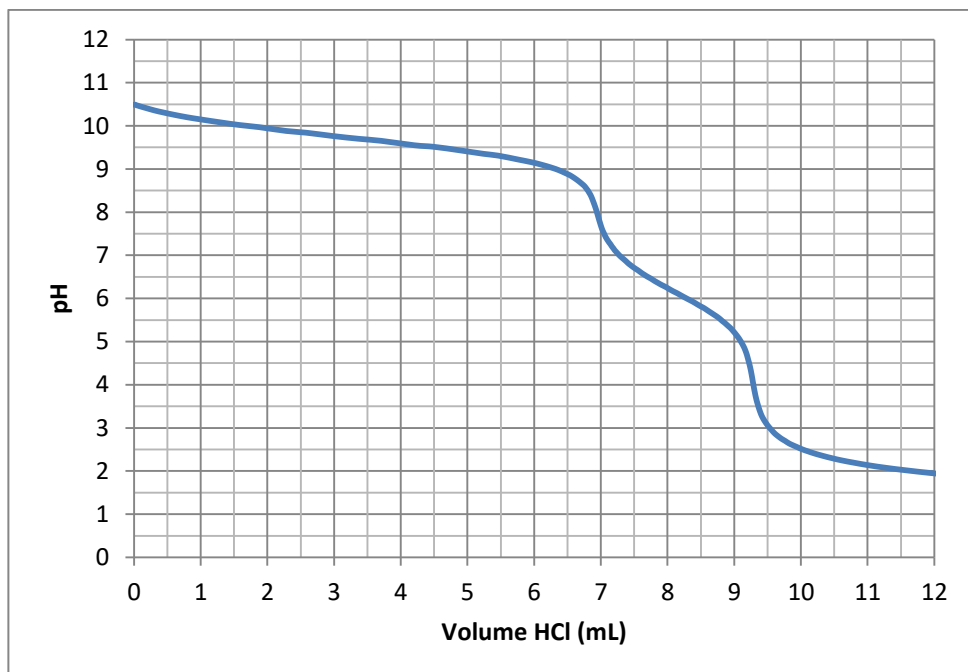


Gráfico 7 – Titulação de amostra integral 5 min contra HCl 0,2454M

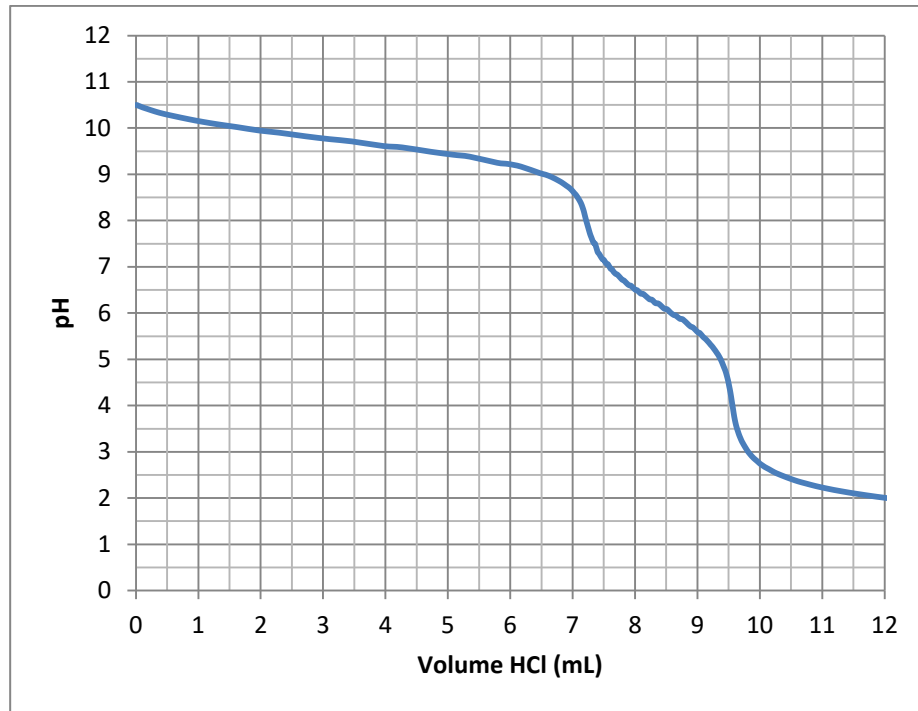


Gráfico 8 – Titulação de amostra integral 9 min contra HCl 0,2454M

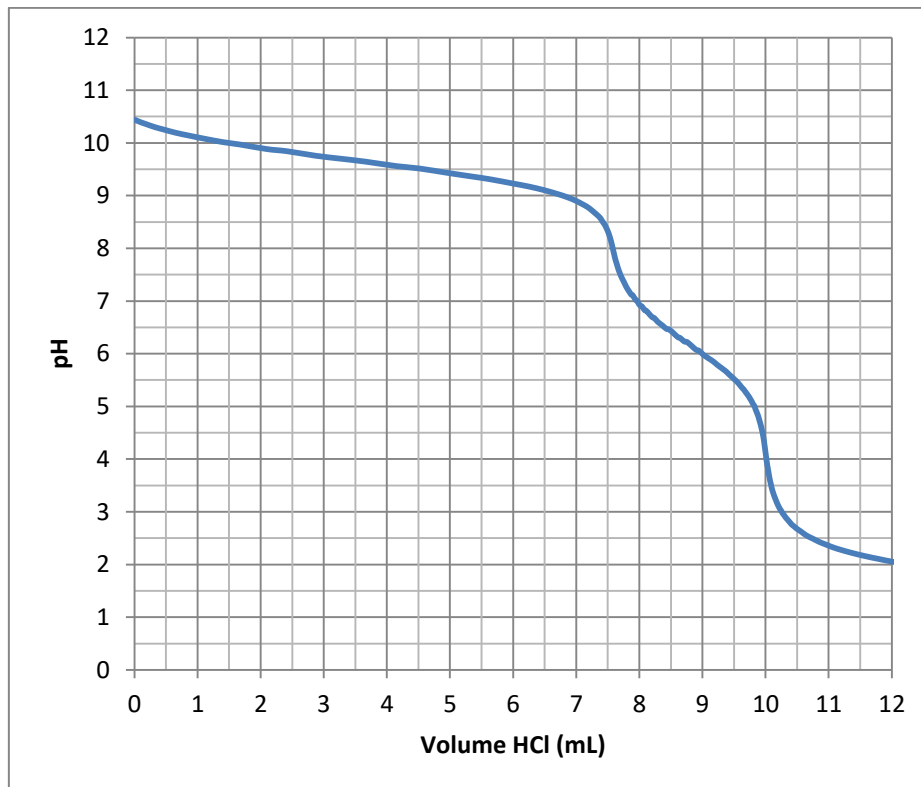
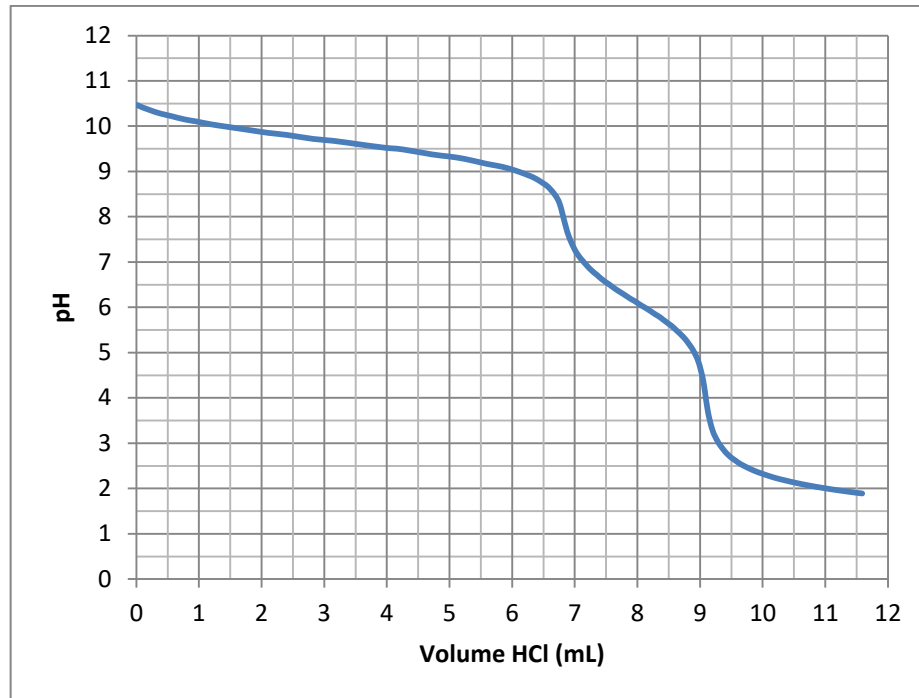


Gráfico 9 – Titulação de amostra integral 13 min contra HCl 0,2454M



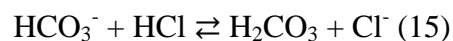


**Gráfico 10 – Titulação de amostra integral Final contra HCl 0,2454M**

Nos Gráficos de 6 a 10, apesar da ocorrência de dois pontos de equivalência na titulação contra HCl 0,2454 M, a diferença entre o 2º e o 1º ponto não irá necessariamente representar a titulação da espécie bicarbonato. Ao decorrer da titulação, observou-se o frasco contendo amostra. Após a titulação do 1º ponto de equivalência, notou-se que ainda restava um pouco de precipitado em suspensão na amostra. Assim, não é possível afirmar que a diferença entre os pontos de equivalência será totalmente respectiva à titulação de bicarbonato.

Apesar disso, a presença do bicarbonato já é notável nos gráficos de titulações das amostras integrais. Assim como também discutido em [1.2.1](#), o sistema carbonato tem a capacidade de formar soluções tampão, uma vez que suas espécies de equilíbrio são ácidos e bases fracos.

O efeito tamponante de um equilíbrio é visto em um gráfico de titulação. Conforme a titulação decorre após o 1º ponto de equivalência, os íons  $\text{HCO}_3^-$  reagem com HCl, segundo a equação:



Antes do total consumo de bicarbonato e formação de ácido carbônico, ambos coexistem. Isso permite a manifestação de um efeito tampão. A identificação desse efeito se dá pela resistência ao abaixamento do pH notada entre as duas inflexões da curva. O patamar criado por essa resistência tem seu ponto médio exatamente no valor de pH idêntico ao valor de  $pK_{a1}$ . No exato meio do patamar entre as inflexões, as concentrações de  $HCO_3^-$  e  $H_2CO_3$  são idênticas. Portanto, prevê-se pela equação de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Onde,  $[A^-] = [HCO_3^-]$

$[HA] = [H_2CO_3]$

Uma vez que  $[HCO_3^-] = [H_2CO_3]$ , a equação resultará em:

$$pH = pKa_1$$

Portanto, é possível identificar a presença de um sistema tamponante específico e de interesse através de uma curva de titulação, salve situações de equilíbrios simultâneos.

O valor encontrado para o patamar médio da titulação da amostra solução Final é de  $pH = 6,1$ . Esse valor se aproxima do tabelado como  $pK_{a1}$  do ácido carbônico de 6,38. Desvios são razoáveis não apenas pela consideração de que nesse patamar ainda há precipitado a ser titulado juntamente ao bicarbonato, mas também que as determinações de constantes de equilíbrio são medidas e tabeladas a partir de outros testes. De qualquer forma, a avaliação do patamar entre as inflexões mostra-se uma maneira eficaz de rápida identificação de um equilíbrio ácido-base com o qual se trabalha.

### 5.3.2 Titulações dos sobrenadantes de suspensão centrifugada

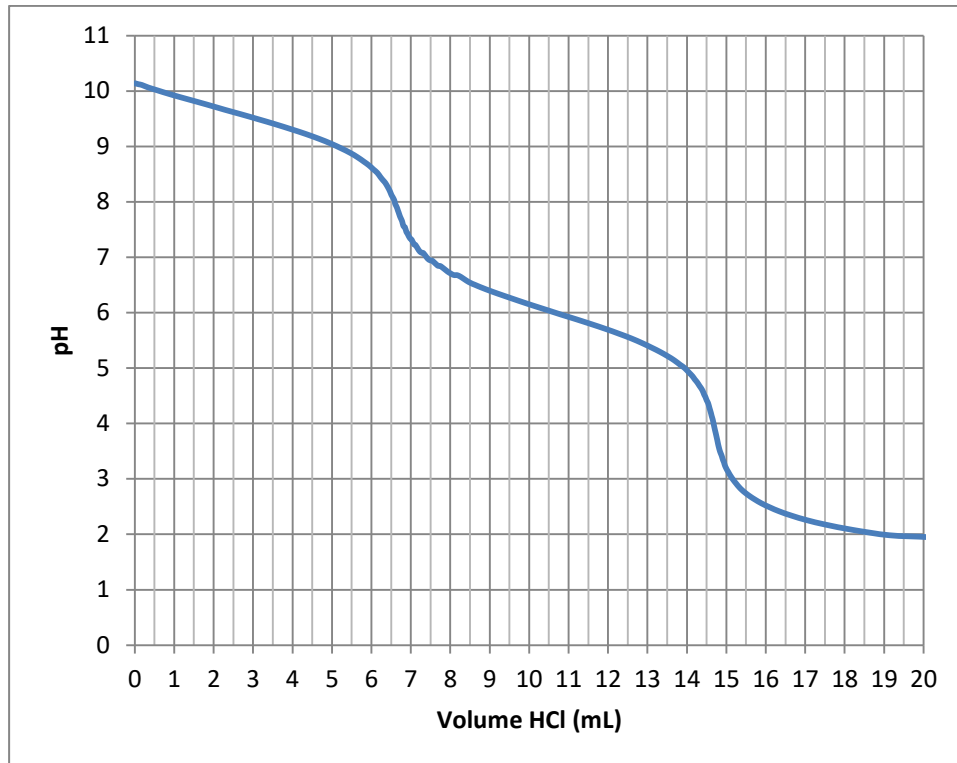
Os Quadros 13 e 14 apresentam os resultados das titulações de sobrenadantes de suspensão de Solução Final centrifugada, assim como os cálculos para determinação da concentração de  $\text{CO}_3^{=}$  total.

**Quadro 13 – Dados das titulações dos sobrenadantes de amostra Final centrifugada**

Amostra	Massa titulada (g)	[HCl] (mol/L)	HCl consumido				
			1ª titulação		2ª titulação		2ª - 1ª
			mL	pH	mL	pH	mL
Final 1	50,0	0,1503	6,79	8,0	14,71	8,0	7,92
Final 2	50,0		6,59	4,1	14,74	3,9	8,15

**Quadro 14 – Cálculo de carbonato em solução**

Amostra	Massa titulada (g)	[HCl] (mol/L)	$\text{CO}_3^{=}$		
			mol/Kg	mol	mol (média)
Final 1	50,0	0,1503	<b>0,0238</b>	<b>0,248</b>	<b>0,251</b>
Final 2	50,0		<b>0,0245</b>	<b>0,255</b>	



**Gráfico 11 – Titulação de amostra centrifugada Final contra HCl 0,1503 M**

As titulações de sobrenadante da amostra centrifugada não apresentaram a problemática da dissolução do precipitado como na titulação integral das amostras. Essas medidas foram feitas apenas para a amostra de Solução Final, pois era a única com massa suficiente para se realizar o experimento. As demais amostras estão em baixas quantidades, o que dificulta a coleta de massa suficiente para quantificação.

As discussões acima da transformação de  $\text{CO}_2$  a carbonatos estão completamente associadas à Solução Final, sendo essa o produto final do processo de absorção. A determinação de carbonatos e bicarbonatos absorvidos ao término da corrida é o escopo deste presente trabalho.

Com gráficos de titulações como no Gráfico 11, puderam-se calcular as concentrações de carbonato total de acordo com os quadros 13 e 14. Preferiu-se não fazer a especiação de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  a partir dos gráficos de titulação, e sim tomar como medida uma concentração de carbonatos totais. Com a medição do valor de pH da amostra, porém, é possível a especiação a partir do cálculo do grau de ionização.

### 5.3.3 Titulações do carbonato destilado em precipitados de suspensão centrifugada

Levantou-se a suspeita de formação de carbonatos em meio ao sólido, seja no momento da alcalinização da água do mar ou durante a corrida de absorção de  $\text{CO}_2$ . Pelos dados da composição média da água do mar, os cátions dissolvidos mais abundantes, além do  $\text{Na}^+$ , são  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , respectivamente.

Já se esperava que a alcalinização fosse levar majoritariamente à formação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  insolúvel. A formação de carbonatos de Ca e Mg é possível, pela disponibilidade do íon  $\text{CO}_3^-$  no decorrer da reação de absorção de  $\text{CO}_2$ , levando à formação das espécies insolúveis  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ . O Mg também tem a possibilidade de formação de um precipitado de carbonato básico,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Mg}_5\text{O}_{14}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , cuja estequiometria é dificilmente determinada. Por isso foi montado um sistema para captura do  $\text{CO}_2$  advindo apenas do precipitado.

Os Quadros 15 e 16 apresentam os resultados das titulações de sobrenadantes de suspensão de Solução Final centrifugada, assim como os cálculos para determinação da concentração de  $\text{CO}_3^-$  total.

**Quadro 15 – Dados das titulações dos precipitados de amostra Final centrifugada**

Amostra	Massa titulada (g)	[HCl] (mol/L)	HCl consumido				
			1ª titulação		2ª titulação		(2ª - 1ª) titulação
			mL	pH	mL	pH	mL
Final ppt. 1	50,0	0,1503	17,58	7,8	21,36	3,6	3,78
Final ppt. 2	50,0		15,19	7,8	19,17	3,6	3,98

Quadro 16 – Cálculo do carbonato em precipitado

Amostra	Massa titulada (g)	[HCl] (mol/L)	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>		
			mol/Kg	mol	mol (média)
Final ppt. 1	50,0	0,1503	<b>0,0114</b>	<b>0,118</b>	<b>0,121</b>
Final ppt. 2	50,0		<b>0,0120</b>	<b>0,124</b>	

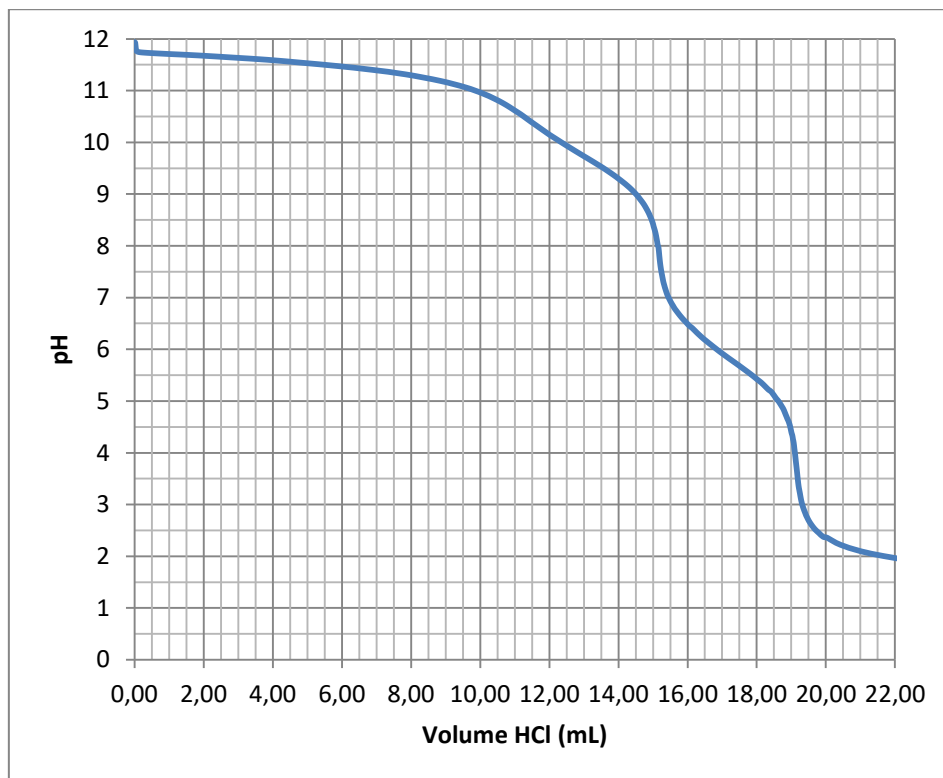


Gráfico 12 – Titulação de carbonato do precipitado da amostra Final.

Foi determinado carbonato total na amostra Final de carbonato em precipitado, assim como foi calculado para amostra de sobrenadante da mesma.

#### 5.4 DETERMINAÇÕES DE Ca e Mg

Foram realizadas medidas de Ca e Mg em sobrenadante e precipitado em amostra de solução Final. A investigação da presença desses cátions em solução ou sobrenadante

forneceu informações importantes para elucidar a composição do precipitado formado a partir da alcalinização da água do mar e como o mesmo interagiu com a solução após a corrida de absorção de CO<sub>2</sub>.

O Quadro 17 representa os valores da curva analítica construída para Ca, assim como os valores encontrados para as amostras “Amostra S” e “Amostra ppt”, em suas respectivas concentrações. O Gráfico 13 é a curva analítica para Ca. Os Quadros 18 e 19 representam os cálculos realizados para determinação da concentração de Ca na amostra de Solução Final, em sobrenadante e precipitado.

**Quadro 17 – Valores para a construção de curva analítica para determinação para Ca por absorção atômica e valores das amostras de sobrenadante e precipitado, com suas respectivas diluições.**

Amostra	Linha (nm)	[Ca] (mg/L)	Abs	Abs - Branco
Branco	422	0,00	0,09178	0,0000
Cal-Std2	422	0,50	0,3256	0,2338
Cal-Std3	422	0,75	0,40748	0,3157
Cal-Std4	422	1,00	0,51896	0,4272
Cal-Std5	422	1,25	0,57194	0,4802
Cal-Std6	422	1,50	0,66161	0,5698
Amostra S	422	-	0,44062	0,3488
Amostra ppt 100x	422	-	0,30100	0,2092

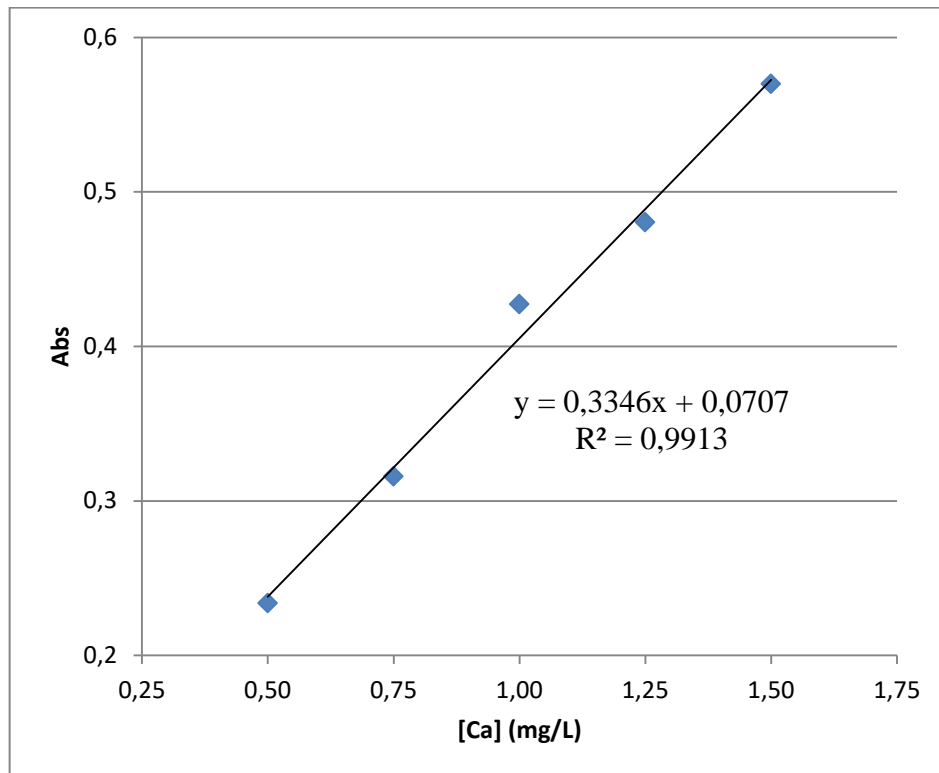


Gráfico 13 – Curva analítica para determinação de Ca por absorção atômica

Quadro 18 – Cálculos da quantidade de Ca no sobrenadante e precipitado para a solução Final

[Ca Amostra S]	0,83	mg/L
[Ca Amostra ppt100x]	0,41	mg/L
[Ca Amostra S]	0,83	mg/L
[Ca Amostra ppt]	41	mg/L
Massa de Ca no sobrenadante	0,083	mg
Massa de Ca no precipitado	4,1	mg



**Quadro 19 – Concentrações de Ca no sobrenadante, precipitado e total para a solução Final**

<b>[Ca sobrenadante]</b>	<b>0,004</b>	<b>g/Kg</b>
<b>[Ca precipitado]</b>	<b>0,207</b>	<b>g/Kg</b>
<b>[Ca total]</b>	<b>0,21</b>	<b>g/Kg</b>

O Quadro 20 representa os valores da curva analítica construída para Mg, assim como os valores encontrados para as amostras “Amostra S” e “Amostra ppt”, em suas respectivas concentrações. O Gráfico 14 é a curva analítica para Mg. Os Quadros 21 e 22 representam os cálculos realizados para determinação da concentração de Mg na amostra de Solução Final, em sobrenadante e precipitado.

**Quadro 20 – Valores para construção de curva analítica para determinação para Mg por absorção atômica e valores das amostras de sobrenadante e precipitado, com suas respectivas diluições.**

Amostra	Linha (nm)	[Mg] (mg/L)	Abs	Abs - Branco
Branco	285	0	0,02651	0,00000
Cal-Std2	285	0,75	0,89287	0,86636
Cal-Std3	285	1,00	1,0025	0,97599
Cal-Std4	285	1,25	1,1600	1,13349
Cal-Std5	285	1,50	1,2837	1,25719
Cal-Std6	285	1,75	1,3687	1,34219
Amostra S40x	285	-	1,16840	1,14189
Amostra ppt200x	285	-	1,0832	1,05669

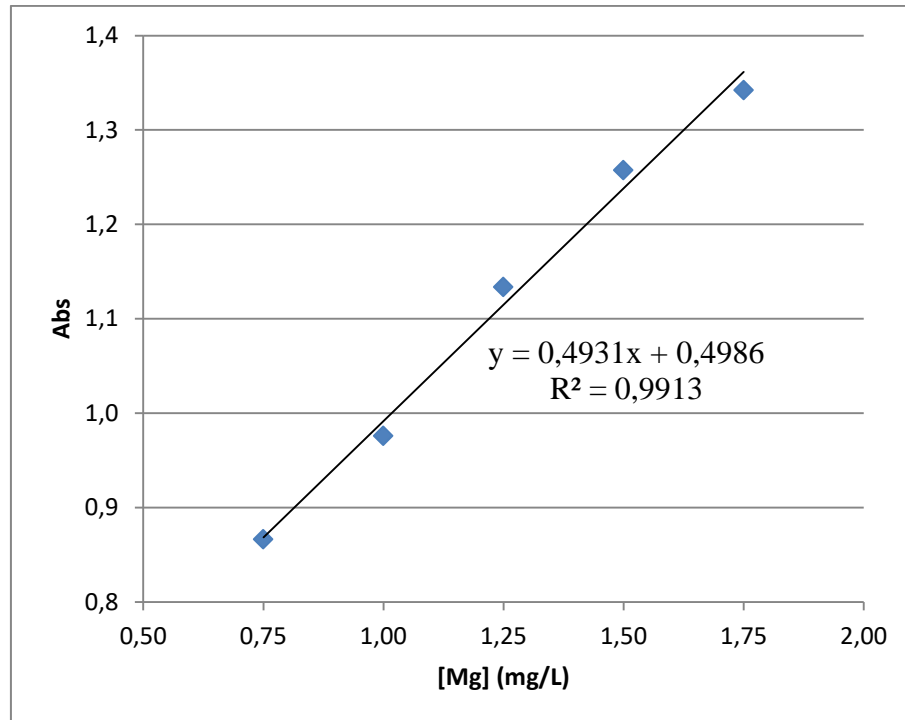


Gráfico 14 – Curva analítica para determinação de Mg por absorção atômica

Quadro 21 – Cálculos da quantidade de Mg no sobrenadante e precipitado para a solução Final

[Mg Amostra S40x]	1,30	mg/L
[Mg Amostra ppt200x]	1,13	mg/L
[Mg Amostra S]	52,2	mg/L
[Mg Amostra ppt]	226	mg/L
Massa de Mg no sobrenadante	5,22	mg
Massa de Mg no precipitado	22,6	mg

Quadro 22 – Concentrações de Mg no sobrenadante, precipitado e total para a solução Final

[Mg sobrenadante]	0,261	g/Kg
[Mg precipitado]	1,13	g/Kg
[Mg total]	1,39	g/Kg

A determinação de Ca e Mg na amostra de solução Final por espectrometria de absorção atômica por chama é suficiente para obtenção de bons resultados. Apesar disso, as altas concentrações salinas na amostra, por tratar-se de uma grande quantidade de água do mar, trazem complicações quanto à operação do equipamento. Essa técnica pode ser substituída por determinações volumétricas, por exemplo, com titulações contra solução padrão de EDTA. Essas medidas poderão ser realizadas em trabalhos futuros para melhoria e adaptação do processo de análise.

### 5.5 BALANÇO MOLAR

Com todos os resultados das análises realizadas, foi construído o quadro 23:

Quadro 23 – Valores do balanço molar total da solução Final

	CO <sub>3</sub>			Ca			Mg		
<b>Precipitado</b>	Conc.:	0,0115	mol/Kg	Conc.:	0,207	g/Kg	Conc.:	1,13	g/Kg
	n° mol:	0,1196	mol	Conc.:	0,005162	mol/Kg	Conc.:	0,046502	mol/Kg
	<b>n° mmol:</b>	<b>119,6</b>	<b>mmol</b>	n° mol:	0,053686	mol	n° mol:	0,483621	mol
				n° mmol:	<b>53,7</b>	<b>mmol</b>	<b>n° mmol:</b>	<b>484</b>	<b>mmol</b>
<b>Solução Final</b>	Conc.:	0,024	mol/Kg	Conc.:	0,0042	g/Kg	Conc.:	0,261	g/Kg
	n° mol:	0,2496	mol	Conc.:	0,000105	mol/Kg	Conc.:	0,010741	mol/Kg
	<b>n° mmol:</b>	<b>250</b>	<b>mmol</b>	n° mol:	0,001089	mol	n° mol:	0,111704	mol
	pH Solução Final = 10,0			<b>n° mmol:</b>	<b>1,09</b>	<b>mmol</b>	<b>n° mmol:</b>	<b>112</b>	<b>mmol</b>

$$\text{Total de carbonatos gerados} = 119,6 + 250 = \mathbf{370 \text{ mmol}}$$

A concentração de Ca e Mg no precipitado é maior do que na solução, levando a crer que a grande maioria desses metais encontra-se como precipitados de carbonatos e hidróxidos, sendo em grande parte de  $\text{Mg(OH)}_2$ . Ca precipitou apenas como carbonato, na forma  $\text{CaCO}_3$ . Porém, a razão de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  em precipitado por íons  $\text{Ca}^{2+}$  é superior a 1. Sugere-se então que também houve a formação de carbonatos básicos de Mg, constituindo o corpo que carrega o restante da concentração de carbonato no precipitado.

Em solução, a concentração de carbonato total está distribuída entre carbonatos e bicarbonatos. Com pH 10,0 da Solução Final, pode ser determinada a especiação do sistema carbonato. Como visto em CARNEIRO, 2012, os valores do grau de ionização ( $\alpha$ ) do sistema carbonato podem variar de acordo com a concentração salina ( $[\text{NaCl}]$ ) do meio aquoso. Para fins estimativos, supõe-se uma aproximação razoável à especiação de carbonato a  $[\text{NaCl}] = 1 \text{ M}$ .

**Quadro 24 – Especiação de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  em solução (Fonte: Adaptado de CARNEIRO, 2012).**

Em pH = 10,0 ( $[\text{NaCl}] = 1,0 \text{ M}$ ):			
$\alpha \text{HCO}_3^-$	0,78	$\alpha \text{CO}_3^{2-}$	0,22
nº mmol $\text{HCO}_3^-$		<b>195</b>	<b>mmol</b>
=			
nº mmol $\text{CO}_3^{2-}$	=	<b>55</b>	<b>mmol</b>

Como pode notar-se a partir de tudo já discutido, a absorção de  $\text{CO}_2$  em água do mar alcalinizada no reator com chuveiro prova-se efetiva, tendo em vista as condições de trabalho. A absorção de  $\text{CO}_2$  de aproximadamente 31% é suficiente para reduzir emissões em larga escala do gás. A injeção por gravidade mostrou-se suficiente para esse processo, livrando a corrida do uso de bombas de injeção e compressores, que poderiam complicar e encarecer a absorção de  $\text{CO}_2$ .

O método para coleta de amostras e separação da solução do precipitado é crucial para toda análise realizada. Por tratar-se de uma suspensão, a coleta de quantidade de amostra é

dificultada, pois obter uma massa representativa do todo exige um esforço para homogeneização do sistema. Esse fator dificulta a obtenção de resultados precisos.

Segundo os resultados de análise, a absorção de  $\text{CO}_2$  levou à formação preferencial da espécie bicarbonato como evidenciado no Quadro 24.

## 6 CONCLUSÕES

Em locais próximos da costa marítima a captura e reciclagem de  $\text{CO}_2$  gerado em biodigestores por água do mar alcalinizada é uma alternativa simples para resolver o problema da emissão de  $\text{CO}_2$  gerado em sistemas de tratamento de esgotos sanitários e rejeitos orgânicos, produzindo uma solução alcalina contendo mistura de carbonato e bicarbonato com a proporção aproximada de 50% de cada, meio ideal para utilização na produção de Spirulina.

As concentrações de  $\text{Mg}^{2+}$ , em torno de 0,05 M e a de  $\text{Ca}^{2+}$ , em torno de 0,01 M levam à precipitação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , além de possível formação de dolomita e de carbonato básico de magnésio, em formas facilmente solúveis em meios fracamente ácidos. As titulações feitas nas soluções e nos precipitados mostram claramente a facilidade de dissolução dos carbonatos formados, bem como do hidróxido de magnésio. Apesar de parte do  $\text{CO}_2$  e dos íons de Ca e Mg ficarem precipitados todos estarão disponíveis para as microalgas sendo disponíveis como fontes de  $\text{Ca}^{2+}$  e principalmente de  $\text{Mg}^{2+}$ .

O processo estudado, em reator cilíndrico recheado com anéis de Rasching improvisados, sob chuveiro da água do mar alcalinizada e injeção da mistura de ar /  $\text{CO}_2$ , simula a mistura de  $\text{CH}_4$  /  $\text{CO}_2$  gerada nos biodigestores, após a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Os resultados mostram que, nas condições utilizadas de vazões da solução e do gás, em pouco mais de 10 minutos de reação é possível absorver a terça parte do  $\text{CO}_2$  injetado, o que justifica o desenvolvimento de trabalho complementar, para aperfeiçoar o reator e o processo, por exemplo, melhorando o meio de recheio, alterando as vazões e recirculando a solução, ou trabalhando com reatores em série.

O processo é promissor e poderá dar uma contribuição significativa para o desenvolvimento de um projeto de planta piloto para ser integrada a uma instalação com unidade de biodigestão de esgotos sanitários e rejeitos orgânicos, para gerar eletricidade e fertilizantes, e planta de produção de Spirulina em localidades da costa brasileira.

## REFERÊNCIAS

ABNT; **Classificação de Resíduos Sólidos**, NBR 10004:2004

ÁMEZ, P. G.; **Estudo da absorção de CO<sub>2</sub> de gases exaustos de usinas termelétricas em reator cilíndrico contendo solução de NaOH**; Projeto de Graduação; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica; Rio de Janeiro, 2013

ANDRADE, M. A. N., RANZI, T. J. D., MUNIZ, R. N., De SOUZA, L. G. e ELIAS, M. J.; **Biodigestores rurais no contexto da atual crise de energia elétrica brasileira e na perspectiva da sustentabilidade ambiental**; Universidade Federal de Santa Catarina, Coordenadoria de Gestão Ambiental; 4º Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 2002

CARNEIRO, A. R.; **Captura e conversão de CO<sub>2</sub> em bicarbonato de sódio: Um estudo físico-químico**; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química; Trabalho de Conclusão de Curso; Rio de Janeiro, 2012

Da ROCHA, C. M.; **Proposta de implantação de um biodigestor anaeróbio de resíduos alimentares**; Trabalho de Conclusão de Curso; Universidade Federal de Juiz de Fora, Engenharia Ambiental e Sanitária; Juiz de Fora, 2016

DONEY, S. C., FABRY, V. J., FEELY, R. A. and KLEYPAS, J. A.; **Ocean Acidification: The Other CO<sub>2</sub> Problem**; Annual Review of Marine Science, Vol. 1, p. 169 – 192; Janeiro, 2009

ELETROBRAS; **Relatório Anual 2017**; 2018; Disponível em:

[http://eletrobras.com/pt/SobreaEletrobras/Relatorio\\_Anuar\\_Sustentabilidade/2017/Relatorio-Anual-Eletrobras-2017.pdf](http://eletrobras.com/pt/SobreaEletrobras/Relatorio_Anuar_Sustentabilidade/2017/Relatorio-Anual-Eletrobras-2017.pdf); Acesso em: 01/07/2018

EMPRESAS ELETROBRAS; **Inventário de emissões de gases de efeito estufa, ano base 2010**; Junho, 2011; Disponível em: <http://eletrobras.com/pt/MeioAmbiente/Inventario-de-Emissoes-de-Gases-de-Efeito-Estufa-das-Empresas-Eletrobras-2010.pdf>; Acesso em: 03/07/2018

FARADAY, M.; **Experimental Researches in Electricity**; Vol. 1; London, Royal Institution, March, 1839; Versão eletrônica por Paul Murray, Richard Prairie e o Projeto Gutenberg; 9 de fevereiro, 2005

FLORENTINO, U. S.; **Reciclagem de CO<sub>2</sub> gerado em biodigestores para a produção de carbonato e bicarbonato de sódio**; Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química; Rio de Janeiro, 2017

FRIIS-CHRISTENSEN, E. and LASSEN, K.; **Length of the Solar Cycle: An Indicator of Solar Activity Closely Associated with Climate**; Science, New Series, Vol. 254, p. 698 – 700; 01 de novembro, 1991

HENRIKSON, R.; **Spirulina World Food – How this micro algae can transform your health and our planet**; 7<sup>a</sup> ed.; Setembro de 2010

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA); **Key world energy statistics**; 2017; Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>; Acesso em: 01/07/2018

KEITH, D., MAHMOUDKHANI, M.; **CARBON DIOXIDE PACTURE**; United States Patent, Patent No.: US 8119091 B2; 21 de fevereiro, 2012

KOCH, M., BOWES, G., ROSS, C. and ZHANG, X.; **Climate change and ocean acidification on seagrasses and marine macroalgae**; Global Change Biology, Vol. 19, p. 103 – 132; 30 de maio, 2012

LURIE, J.; **Handbook of Analytical Chemistry**; Traduzido do russo por Nicholas Bobrov; 2<sup>a</sup> ed., Mir Publishers; Moscow, 1978

MATAS, R. R. A.; **Análisis de la evolución histórica de las máquinas térmicas durante el periodo 1826-1914 a través de las patentes españolas de la época**; Universidad Politécnica



de Madrid, Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomeánica; Tese de doutorado; 17 de setembro, 2004

PECORA, V.; **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de caso**; Dissertação de Mestrado; Universidade de São Paulo, Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia; São Paulo, 2006

PORTAL VIRTUAL: **TÉCNOLOGIA SUSTENTÁVEL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL; Biodigestor: Ferramenta para a sustentabilidade rural**; Setembro de 2011; Disponível em: <https://sustentabilidade-tecnologica.blogspot.com/2011/09/biodigestor-ferramenta-para.html>; Acesso em: 30/07/2018

RAVAL, A. and RAMANATHAN, V.; **Observational determination of the greenhouse effect**; Nature, Vol. 342, p. 758 – 61; 14 de dezembro, 1989

ROOT, T. L., PRICE, J. T., HALL, K. R., SCHNEIDER, S. H., ROSENZWEIG, C. and POUNDS, J. A.; **Fingerprints of global warming on wild animals and plants**; Nature, Vol. 421, p. 57 – 60; 02 de janeiro, 2003

TOMALSQUIM, M. T.; **Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear**; 1ª ed.; Empresa de Pesquisa Energética (EPE); Rio de Janeiro, 2016

VOGEL, A. I.; **Química Analítica Cualitativa**; Versão em castelhano de Miguel Catalano e Elsiades Catalano; Editorial Kapelusz, Buenos Aires; 4ª ed.; novembro de 1959

WANG, L., WANG, L. LIU, X., WANG, H., ZHANG, W., YANG, Q., MA, J., DONG, X., YOO, S. J., K, K., MENG, X. and XIAO, F.; **Selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> into ethanol over cobalt catalysts**; Angewandte Chemie, Vol. 57, p. 6104 – 6108; 16 de abril, 2018

WICKLAND, K. P., STRIEGL, R. G., NEFF, J. C. and SACHS, T.; **Effects of permafrost melting on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> exchange of a poorly drained black spruce lowland**; Journal of Geophysical Research, Vol. 111, G02011, 02 de junho, 2006

ZIMOV, S. A., SCHUUR, E. A. G. and CHAPIN III, F. S.; **Permafrost and the Global Carbon Budget**; Science, New Series, Vol. 312, p. 1612 – 1613; 16 de junho, 2006