

ESTUDO DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

I. C. P. COUTO¹, S. C. P. COUTO¹ e E. N. de OLIVEIRA Jr²

¹ Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Engenharia Química e Estatística

² Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos

E-mail para contato: eniobio@ufsj.edu.br

RESUMO – O dióxido de carbono (CO_2) é um problema nas questões industriais (qualidade dos produtos gasosos, envenenamento de catalisador) e ambientais (efeito estufa). Por isso ele é foco de estudo neste trabalho que visa estudar e promover a absorção deste gás em solução de hidróxido de sódio (NaOH). Utilizou-se uma coluna de absorção laboratorial com conformação que promove o contato em contra corrente do gás (CO_2 e ar) e o NaOH além de possibilitar a variação da vazão de entrada de CO_2 (20, 10 e 5 L min^{-1}). Os resultados mostram que quanto maior a vazão de CO_2 mais rápido se atinge a saturação do NaOH . Em relação ao NaOH a absorção fica em torno de 50% para as três condições estudadas. Em relação à fase gasosa a porcentagem de recuperação máxima de CO_2 é 73% e ocorre na condição de menor vazão de CO_2 , para esta mesma vazão o coeficiente de transferência de massa, também é máximo, $0,08690 \text{ mol min}^{-1}\text{m}^{-3}$. Isto é, estes parâmetros são inversamente proporcionais às vazões de CO_2 adotadas.

1. INTRODUÇÃO

A remoção de dióxido de carbono (CO_2) tem sido há décadas, um passo essencial em muitos processos industriais de transformação operações, como a síntese de amônia, gás natural, purificação e refino de petróleo. Nestes processos, o CO_2 é considerado uma impureza que tem de ser removido a partir de gases industriais, a fim de melhorar a qualidade dos produtos gasosos ou a evitar problemas no processo como envenenamento do catalisador. Nos últimos anos, a remoção de CO_2 a partir de fluxos de gases industriais tornou-se ainda mais importante. Isso é resultado da preocupação com meio ambiente e a redução das emissões de gases de efeito estufa a partir de fontes industriais. O CO_2 é considerado o maior contribuinte para o problema do aquecimento global, e é, portanto, o principal objetivo de redução. A remoção de CO_2 de correntes de gás pode ser conseguida por absorção em um solvente líquido. Este processo de separação geralmente ocorre nas colunas de absorção recheadas (Aroonwilas *et al.*, 2003).

Os recheios são materiais que promovem o contato direto entre a fase líquida e a fase de gás. Eles proporcionam a transferência de massa eficiente com baixo consumo de energia que são requisitos necessários para a economia industrial (Aroonwilas *et al.*, 2003).

O presente trabalho visa compreender o processo de absorção quando se utiliza hidróxido de sódio como absorvente de dióxido de carbono.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes e Equipamentos

Os reagentes utilizados foram: água destilada, hidróxido de sódio da Ecibra, ácido clorídrico da Labsynth, Carbonato de sódio Labsynth, fenolftaleína da Impex.

Os equipamentos usados: balança analítica digital Elgin DP 15 plus, cronômetro digital Caston, altímetro e barômetro digital da Oregon, coluna de absorção de CO₂ do Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Alto Paraopeba.

2.2. Métodos

Foram preparadas soluções de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ e de ácido clorídrico 0,168 mol L⁻¹ (padronizada).

Para cada experimento realizado foi adicionado ao kit de coluna de absorção 14 litros de hidróxido de sódio colorido com algumas gotas de fenolftaleína. Realizaram-se três experimentos com a coluna ligada em condições constantes de vazão de hidróxido de sódio (2 L min⁻¹) e de ar (40 SCIH (normal pé cúbico por hora)). Houve variação na alimentação de CO₂ na coluna: 20 L min⁻¹; 10 L min⁻¹; 5 L min⁻¹. Anotou-se a temperatura e pressão ambiente e temperaturas de entrada e saída do gás e da solução de NaOH durante todos os experimentos. Nos primeiros 2 minutos e meios de experimento a solução de hidróxido foi coletada em um segundo compartimento do equipamento para não recircular na coluna, a fim de medir a absorção de dióxido de carbono sem reciclo.

Para cada experimento retirou-se alíquotas de 10 mL de hidróxido de sódio nos primeiros 2 minutos e meio e depois a cada cinco minutos para que fosse titulada (em duplicata) com ácido clorídrico a fim de determinar quanto de CO₂ estava sendo absorvido pela solução. O experimento terminava quando a solução de hidróxido de sódio se tornava incolor na coluna e o volume de ácido gasto na titulação fosse baixo.

Para determinar a concentração de CO₂ é necessário conhecer as relações estequiométricas das reações. De acordo com a concentração de ácido clorídrico e o seu volume gasto na titulação é possível determinar o número de mols e a massa de NaOH livre, ou seja, aquele hidróxido que não absorveu CO₂. A partir da diferença de mols de NaOH inicial (no ponto zero) com o número de mol de NaOH de cada tempo pode-se quantificar quanto de CO₂ que foi absorvido na solução de NaOH, tendo portanto a concentração de CO₂ absorvida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos primeiros dois minutos e meio e depois a cada cinco minutos foram aferidos os

valores das temperaturas de entrada e saída do gás, temperatura de entrada e saída da solução de NaOH, pressão e temperatura ambiente, que foram constantes para todos os pontos, além do volume de HCl gastos nas titulações. A Tabela 1 apresenta as condições dos três experimentos realizados.

Tabela 1 – Dados experimentais

Dados	1ª Condição	2ª Condição	3ª Condição
Vazão de ar	18,88 L min ⁻¹	18,88 L min ⁻¹	18,88 L min ⁻¹
Vazão de CO ₂	20 L min ⁻¹	10 L min ⁻¹	5 L min ⁻¹
Vazão NaOH	2 L min ⁻¹	2 L min ⁻¹	2 L min ⁻¹
Pressão amb.	895,5 hPa	889,8 hPa	887,9 hPa
Temp. amb.	27,2°C	24,1°C	26°C
Temperatura da água na entrada	27°C	23°C	26°C
Temperatura da água na saída	26°C	22°C	24°C
Temperatura do ar na entrada	26°C	23°C	25°C
Temperatura do ar na saída	26°C	23°C	25°C

O volume de hidróxido de sódio consumido no primeiro ponto foram os mais altos de cada duplicada do experimento (1ª condição: 8,0 e 7,4 mL; 2ª condição: 8,6 e 7,8 mL; 3ª condição: 8,2 e 8,8 mL). Este volume foi reduzindo no decorrer do experimento até se atingir 0,2 mL de hidróxido no último ponto de cada condição.

A primeira análise que se faz do experimento é que absorção de CO₂ no hidróxido de sódio é uma reação visível devido à perda da coloração rósea do absorvente. A temperatura de entrada do ar é menor que a temperatura ambiente porque o gás encontra-se comprimido e a sua expansão gera decaimento da temperatura.

Com o volume de HCl necessário para titular a solução de NaOH foi possível calcular o números de mols e a concentração de CO₂ absorvidos em 10 mL da solução de hidróxido de sódio. Os valores das concentrações de dióxido de carbono (CO₂) e das concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) são as médias das duplicatas realizadas no experimento.

Há uma diferença na concentração inicial de NaOH nas três condições experimentais. À medida que o tempo vai aumentando essa concentração diminui e atingi um mínimo de 0,00336 mol L⁻¹ para as três condições, indicando o ponto de saturação. As concentrações de CO₂ iniciam-se diferentes entre os três experimentos, elas aumentaram com o tempo atingindo valores semelhantes entre si com 0,06467 mol L⁻¹, 0,06887 mol L⁻¹ e 0,07140 mol L⁻¹ para as vazões de

20, 10 e 5 L min⁻¹ de CO₂ respectivamente.

Uma possível justificativa para a menor absorção de CO₂ na solução na primeira condição é que a vazão de CO₂ foi maior que a vazão de ar. Em contrapartida, uma vazão mais reduzida, como é o caso da terceira condição, acarreta na necessidade de mais tempo para atingir o máximo de absorção de CO₂.

As variações das concentrações de CO₂ com o tempo ficam com melhor visualização na Figura 1.

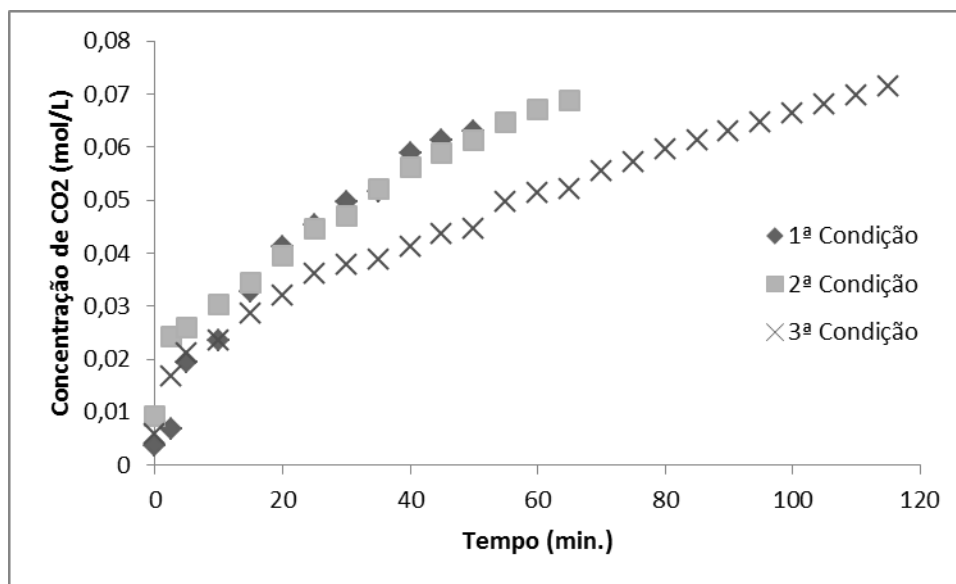


Figura 1 – Absorção de CO₂ (mol L⁻¹) em função do tempo

A Figura 1 mostra que a relação de absorção com o tempo não é linear. A primeira condição, com alimentação de CO₂ de 20 L min⁻¹ atinge a concentração máxima de absorção em 55 minutos. Apesar de a segunda condição possuir a metade da vazão de alimentação de CO₂ (10 L min⁻¹) o tempo gasto para atingir a saturação de absorção foi apenas 10 minutos a mais que a primeira (65 min). Porém essa relação com o tempo não é proporcional, pois para a alimentação de 5 L min⁻¹ de CO₂ o tempo para absorção máxima foi de 115 minutos.

A relação percentual entre o número de mols de CO₂ absorvido com o número de mols de NaOH na solução pode ser expressa pela razão entre o número de mols do componente absorvente (NaOH) e o número de mols de absorvido (CO₂) multiplicada por 100%

A porcentagem é mais bem visualizada na forma de gráfico como apresentado na Figura 2.

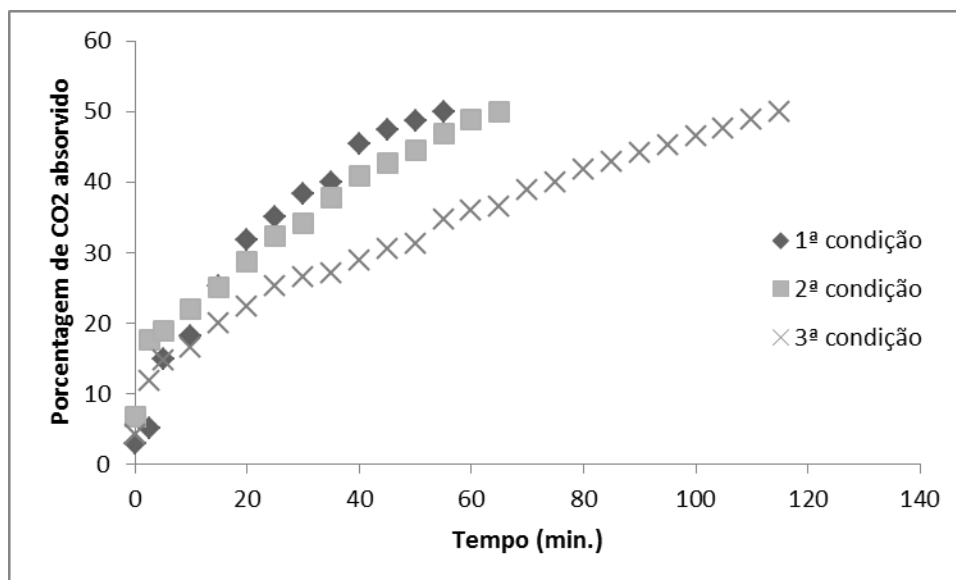


Figura 2 – Gráfico da porcentagem de CO₂ absorvido, com relação à NaOH, pelo tempo.

A porcentagem de CO₂ desse gráfico considera a quantidade de NaOH reagido na solução absorvente. Pelo fato das três condições possuírem concentrações de hidróxido de sódio similares entre si, as porcentagens finais de absorção também devem ser próximas. O que varia neste caso é o tempo para atingir o valor máximo de absorção. A diferença de porcentagem foi ínfima podendo arredondar as três porcentagens em 50%. As máximas absorções de CO₂ (50%) foram atingidas na primeira, segunda e terceira condições após 55, 65 e 115 minutos de processo. Esses valores já eram esperados uma vez que a relação estequiométrica da reação é de 2 mols de NaOH para 1 mol de CO₂

Outro fator que também pode ser analisado é a porcentagem de recuperação. Ela considera a quantidade de CO₂ que é recuperado em relação à fase gasosa da coluna. Essa porcentagem é calculada a partir das frações de CO₂ por ar sem CO₂ na base e no topo da coluna. A Figura 3 mostra a recuperação de CO₂ com o tempo para as três condições estudadas.

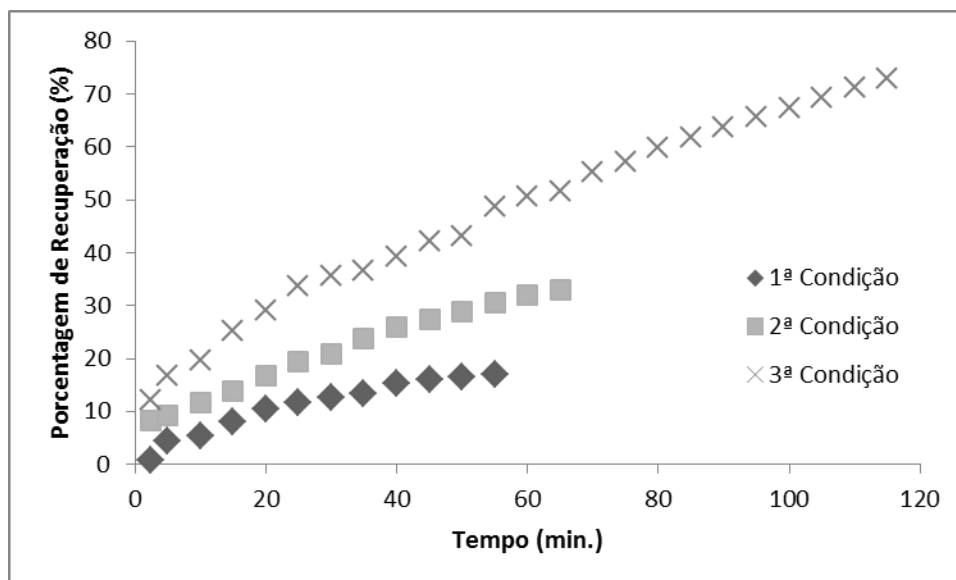


Figura 3 – Porcentagem de recuperação de CO₂ com o tempo.

A porcentagem de recuperação de CO₂ na primeira condição foi de 16,90%, na segunda condição 32,92% e na terceira condição 73,00%. Essas porcentagens são em relação à quantidade de CO₂ na vazão gasosa. Como no final as concentrações de hidróxido de sódio, nas três condições são iguais, essa recuperação deve ser maior para o gás pobre em CO₂. Ou seja, quanto menor a vazão volumétrica de CO₂ no gás, maior será a porcentagem recuperada de CO₂.

Segundo Yoo *et al.* (2013), a taxa de absorção é proporcional a concentração de NaOH. Portanto, o enriquecimento da solução de NaOH torna a absorção de CO₂ mais eficaz em detrimento a variação de vazão do gás.

Outro parâmetro de grande importância na análise de absorção de gases é o coeficiente de transferência de massa. A determinação desse coeficiente é dada pela Equação 1.

$$k_{ya} = \frac{V}{H_{OG} A} \quad (1)$$

Sendo V a vazão molar do gás inerte (ar), H_{OG} a altura de uma unidade de transferência e A a área de seção transversal da coluna.

Os resultados encontrados para o coeficiente global de transferência de massa (k_{ya}) foram:

1ª condição (20 L min⁻¹ de CO₂) – 0,04242 mol min⁻¹ m⁻³;

2ª condição (10 L min⁻¹ de CO₂) – 0,07190 mol min⁻¹ m⁻³;

3ª condição (5 L min⁻¹ de CO₂) – 0,08690 mol min⁻¹ m⁻³.

Como pode ser observado, os coeficientes de transferência de massa e a porcentagem de recuperação foram inversamente proporcionais à vazão de CO_2 utilizada. Ou seja, quando foi empregada uma vazão de CO_2 de $20,0 \text{ L min}^{-1}$, que é o valor mais alto utilizado nesse experimento, obteve-se o menor coeficiente de transferência de massa de $0,04242 \text{ mol min}^{-1}\text{m}^{-3}$ e a menor porcentagem de recuperação de CO_2 de 16,90%. Em contrapartida, para a vazão mais baixa de CO_2 , de 5 L min^{-1} , alcançou-se o maior coeficiente de transferência de massa, $0,0869 \text{ mol min}^{-1}\text{m}^{-3}$, e a maior porcentagem de recuperação do referido gás, 73,00 %.

Os resultados de $k_y a$ são de grande importância, pois os valores instantâneos de transferência de massa são correspondentes aos pontos na coluna e podem variar consideravelmente da entrada até a saída da coluna, sendo assim o $k_y a$ que é o coeficiente global fornece a média necessária para uma melhor análise. É importante perceber que a absorção é um fenômeno físico complexo e que o coeficiente $k_y a$ é mais uma variável de correlação empírica do que uma taxa de velocidade exata. Este coeficiente por si só pode ter pouco significado prático, uma vez que altos valores não indicam, necessariamente, elevada absorção (Houghton, 1956).

No modelamento dos efeitos da alimentação de CO_2 sobre a área efetiva de transferência de massa (a), desenvolvido por Cormos *et al.* (2012) foi observado que quanto maior for a velocidade deste gás na coluna de absorção, menor será a área de transferência de massa efetiva. Convergindo com os resultados deste trabalho, no sentido de inferir que vazões menores de CO_2 propiciam uma transferência de massa mais efetiva entre este gás e o absorvente utilizado, NaOH, o que implica em recuperação mais elevada de CO_2 nesta condição.

A quantificação das características de transferência de massa na absorção é de difícil determinação. Isto resultou na publicação de Valens *et al.* (2009) que em seu trabalho comparou resultados de diversos autores e concluiu que há muita divergência nos valores encontrados para o coeficiente global de transferência de massa na absorção de CO_2 em NaOH. Portanto, comparar valores de $k_y a$ não é um bom argumento de análise. Valens *et al.* (2009) no entanto não invalidou a relação de maiores coeficiente de transferências de massa para menores vazões de CO_2 . Na prática esses valores conflitantes para esse parâmetro são fruto da grande quantidade de dados que são avaliados por diferentes métodos. O que força os engenheiros a superestimar grandemente parâmetros de coluna em seus projetos (Valens *et al.*, 2009).

4. CONCLUSÃO

Este estudo mostra que o hidróxido de sódio é um bom absorvente de CO_2 e que cálculos estequiométricos são capazes de fornecer dados fundamentais para a análise da absorção. Quando se trata do número de mols de CO_2 absorvido em relação ao hidróxido de sódio inicial tem-se que quanto maior a vazão de CO_2 mais rápido se atinge a saturação da solução de NaOH. Para as condições estudadas a saturação foi de praticamente 50% da massa de NaOH inicial. Já a porcentagem de recuperação relaciona a quantidade de CO_2 na vazão gasosa, quanto menor a vazão volumétrica de CO_2 no gás maior será a porcentagem recuperada. Portanto, a porcentagem de recuperação máxima foi de 73% para a menor vazão de CO_2 : 5 L min^{-1} . A mesma relação inversa ocorre para o coeficiente de transferência de massa. A menor vazão de CO_2 , 5 L min^{-1} ,

possui o maior coeficiente k_y a $0,08690 \text{ mol min}^{-1}\text{m}^{-3}$, ou seja, houve uma variação do coeficiente de transferência de massa e da porcentagem de recuperação inversamente proporcional às vazões de CO_2 adotadas no experimento.

5. REFERÊNCIAS

AROONWILAS, Adisorn et al. Mathematical modelling of mass-transfer and hydrodynamics in CO_2 absorbers packed with structured packings. *Chemical Engineering Science*, Ontario, Canada, v. 58, p.4037-4053, 2003.

CORMOS, A. M; GASPAR, J. Assessment of mass transfer and hydraulic aspects of CO_2 absorption in packed columns. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Cluj-Napoca, Romania, v. 6, p. 201–209, 2012.

HOUGHTON, G. et al. Absorption of carbon dioxide in water under pressure using a gas-bubble column. *Chemical Engineering Science*, Glasgow, v. 7, p.26-39, 1956.

VALENZ, L. et al. Methods standardization in the measurement of mass-transfer characteristics in packed absorption columns. *Chemical Engineering Research And Design*, Prague, Czech Republic, v. 87, p.695-704, 2009.

YOO, M.; HAN, S., WEE, J. Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, Gyeonggi-do, Republic of Korea, v.114 p. 512-519, 2013.