

# CONTROLE DE PH EM TRATAMENTO DE EFLUENTES UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO

E. N. M. SANTOS<sup>1</sup>, M. G. MINATEL<sup>1</sup>, B. F. SANTORO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Paulo, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: bruno.santoro@unifesp.br

**RESUMO** – O pH é um dos principais parâmetros a controlar no tratamento de efluentes, pois efluentes básicos podem provocar severos danos a fauna e flora dos rios em que forem despejados. Neste trabalho, modela-se uma alternativa à estratégia clássica de neutralização de efluentes usando um ácido forte. Especificamente, considera-se o borbulhamento de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) no efluente a ser tratado. O objetivo deste trabalho foi avaliar a performance do sistema de neutralização de um efluente básico através da injeção de  $\text{CO}_2$ , manipulando a pressão parcial do gás através de controladores On/Off e PI. A metodologia consistiu primeiramente na modelagem das reações de neutralização utilizando o software Scilab. Posteriormente, foi feita a síntese dos controladores citados, representando o sistema em malha fechada. As simulações indicaram que o uso de  $\text{CO}_2$  é uma técnica promissora para a neutralização do sistema, por suas características tamponantes. Comparando os dois controladores, notou-se que o esquema On/Off não foi muito eficiente para o sistema em questão, principalmente na presença de distúrbios, por ter ação menos flexível. O controlador PI adequadamente sintonizado alcançou o *setpoint* em um tempo menor e rejeitou distúrbios na composição do efluente.

## 1. INTRODUÇÃO

O pH é um dos principais parâmetros a serem controlados no tratamento dos efluentes, já que efluentes básicos despejados sem tratamento em ambientes aquáticos provocam profundos danos ambientais, incluindo a morte de peixes e invertebrado, concentração de metais e precipitação de minerais, principalmente cálcio, que impede a penetração de luz nas águas (GOMES et al., 2015). O modo mais conhecido e utilizado para a regulação do pH de efluentes básicos é pela adição de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) no meio, mas esse método possui vários potenciais problemas, como ser difícil de ser manuseado e estocado. Caso o ácido seja dosado incorretamente, pode abaixar excessivamente o pH do efluente, deixando-o ácido.

Como alternativa ao uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pode-se usar o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para neutralização de efluentes básicos. Quando dissolvido em água, o  $\text{CO}_2$  produz uma reação de equilíbrio formando o ácido carbônico (ácido fraco). Esse ácido se ioniza, liberando  $\text{H}^+$  que reage com os íons  $\text{OH}^-$ , neutralizando o efluente. O uso de  $\text{CO}_2$  para neutralizar o efluente é sustentável, visto que com seu uso previne-se o acúmulo excessivo de sais como cloratos e

sulfatos, e sua utilização também é uma forma de reduzir parte da emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Por produzir um ácido fraco em contato com a água, o uso de CO<sub>2</sub> gera uma menor taxa de corrosão de equipamentos e tubulação, além de seu manuseio ser mais seguro quando comparado ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Outra vantagem é evitar uma alta acidificação do efluente devido a sua capacidade tamponante (Asti, 2013).

Para controlar o pH duas formas podem ser utilizadas: controle manual ou automático (utilizando controladores). Processos manuais geralmente estão sujeitos a erros humanos e são difíceis de serem padronizados. Já com a utilização de controladores tem-se um ganho de produtividade com o cálculo automático da quantidade de produto químico que deve ser utilizado (Stephanopoulos, 1984). Outra vantagem está no fato que variações mínimas de pH são suficientes para induzir o controlador a liberar uma quantidade adequada de produto necessário para trabalhar na faixa estabelecida.

Apesar das vantagens, o controle automático de pH é muito difícil devido a sua característica não-linear, provocando variações bruscas na ação de controle. Desse modo, um controlador mal sintonizado pode ter problemas de estabilidade e oscilações nas variáveis de processo, o que pode causar mais prejuízos do que a utilização de um simples controle manual (Stephanopoulos, 1984).

O objetivo deste trabalho foi modelar a reação de neutralização de um efluente básico utilizando CO<sub>2</sub> no Scilab/Xcos, e realizar a síntese de controladores On/Off e PI para controle do pH desse efluente, comparando a eficiência das ações de controle e a complexidade da síntese dos arranjos de controle.

## 2. MODELAGEM DO SISTEMA

No processo de neutralização de um efluente básico, primeiro tem-se a adição de CO<sub>2</sub> gasoso no sistema, sendo o mesmo absorvido para obtenção do CO<sub>2</sub> aquoso como mostra a Equação 1 (Ámez, 2013):



Os balanços das espécies de interesse, com as constantes cinéticas apropriadas, foram extraídos de Schulz et al. (2006), contemplando as seguintes reações:



Todas as reações são reversíveis e os valores das constantes cinéticas diretas (Representadas por subscrito “+”) e inversas (Representadas por subscrito “-”). A partir da reação do dióxido de carbono aquoso com a água, forma-se o ácido carbônico (fraco), liberando os íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{H}^+$  com uma constante de equilíbrio  $k_1$ . O  $\text{CO}_2$  ainda reage com os íons hidroxila presentes na solução inicial, formando também íons  $\text{HCO}_3^-$  sendo a cinética dada pela constante de equilíbrio  $k_4$  (Equação 3). A dissociação da água também ocorre, sendo regida pela constante  $k_6$  (Equação 4).

O ânion  $\text{HCO}_3^-$  reage com os íons hidroxila conforme dinâmica definida pela constante  $k_5^{\text{OH}^-}$  (Equação 5) gerando íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e água. Os ânions carbonato formados reagem com o cátion hidrogênio presente na solução, formando novamente o ânion de bicarbonato, sendo a cinética dada pela constante  $k_5^{\text{H}^+}$  (Equação 6). Os valores utilizados foram (SCHULZ et al., 2006):

$$\mathbf{k}_{+1} = 3,71 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}; \mathbf{k}_{-1} = 2,67 \times 10^4 \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; \mathbf{k}_{+4} = 2,23 \times 10^3 \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; \mathbf{k}_{-4} = 9,71 \times 10^5 \text{ s}^{-1}; \mathbf{k}_{+5}^{\text{H}^+} = 5,00 \times 10^{10} \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; \mathbf{k}_{-5}^{\text{H}^+} = 59,44 \text{ s}^{-1}; \mathbf{k}_{+5}^{\text{OH}^-} = 6,00 \times 10^9 \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; \mathbf{k}_{-5}^{\text{OH}^-} = 3,06 \times 10^5 \text{ s}^{-1}; \mathbf{k}_{+6} = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}; \mathbf{k}_{-6} = 1,40 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$$

Para obter a concentração de  $\text{CO}_2$  aquoso é necessário considerar a dissolução do  $\text{CO}_2$  gasoso em água. Essa concentração pode ser obtida aplicando-se a Lei de Henry que modela essa dissolução. A Equação 7 abaixo mostra a Lei de Henry (SHAPLEY, 2011).

$$K_H = \frac{P^i}{[\text{gás}_{(\text{aq})}]} \quad (7)$$

Em que  $K_H$  = Constante da Lei de Henry para o gás trabalhado;  $[\text{gás}_{(\text{aq})}]$  = Concentração do gás dissolvido;  $P^i$  = Pressão de um gás puro, ou pressão parcial de um gás se existe uma mistura de gases na solução. De acordo com Shapley (2011), o valor de  $K_H$  para o  $\text{CO}_2$  é de 29,41 atm.L.mol<sup>-1</sup> a 25°C.

Para fins de simulação, foi considerado um tanque com volume de 1000 L, um fluxo de entrada constante (15m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> ou 4,15 L.s<sup>-1</sup>) de um efluente básico (que teve a composição simplificada para água e uma determinada concentração de  $\text{OH}^-$  para cada pH analisado) e um fluxo constante de saída do efluente neutralizado com valor igual ao de entrada. Admitiu-se também que a densidade do efluente era de 1 kg. L<sup>-1</sup> e que a temperatura era constante a 25°C.

Foi utilizado o Scilab/Xcos (SCILAB ENTERPRISES, 2012) a fim de simular as equações diferenciais relativas aos balanços molares por componente do sistema, além de reportar os gráficos e resultados para análises e discussões. Foi definido também que o pH seria a variável controlada e a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  a variável manipulada.

### 3. CONTROLADORES

Controladores PID são amplamente utilizados na indústria devido a sua simplicidade e eficiência. O ajuste de controle das variáveis é contínuo, realizado a partir da diferença entre o *setpoint* da variável controlada e o valor do sinal de saída. O controlador PID possui três

parâmetros que influenciam em sua ação: Proporcional, Integral e Derivativo. O controlador PID é implementado em Xcos na forma dada pela equação 8 a seguir:

$$u'(t) = P \cdot e(t) + I \cdot \int_0^t e(t) dt + D \frac{de(t)}{dt} \quad (8)$$

No caso presente, apenas os modos Proporcional e Integral foram utilizados nas simulações. A introdução do modo derivativo causou problemas numéricos durante a resolução das equações diferenciais e portanto as simulações consideraram apenas o caso PI (Proporcional e Integral). O controlador On/Off foi construído a partir dos blocos fundamentais disponíveis no Xcos. O bloco obtido permite que o usuário configure o valor de erro que aciona o controlador e as suas saídas nos estados ligado e desligado.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Feita a modelagem do sistema e a síntese dos controladores, pôde-se simular a neutralização do sistema utilizando os controladores On/Off e PI. O pH foi definido como a variável controlada e a pressão parcial de CO<sub>2</sub> a variável manipulada. Através de simulações em malha aberta, determinou-se que o valor de pressão parcial de CO<sub>2</sub> que deixava o sistema com pH próximo a 7 era de 3,48 x 10<sup>-3</sup> atm.

### 4.1 Controlador On/Off

Para o controlador On/Off foi realizada uma simulação com pH inicial em 10 e utilizou-se um valor máximo de 4,00 x 10<sup>-3</sup> atm e mínimo de 3,40 x 10<sup>-3</sup> atm de pressão parcial de CO<sub>2</sub>. O valor da pressão máxima foi escolhido por estar perto do valor de pressão obtido em malha aberta como ideal. A pressão mínima escolhida tinha valor muito próximo da encontrada em malha aberta, visando uma baixa alternância entre o “liga e desliga” e conseqüentemente um menor desgaste do atuador, além de uma estabilização do pH na faixa de neutralidade aceitável, entre 6,5 e 7,5, como indicado nas Figuras 1 e 2. Notou-se que o sistema conseguiu estabilizar o pH na faixa de neutralidade desejada e sem muitas alternâncias do controlador.

Figura 1: pH, controle On/Off

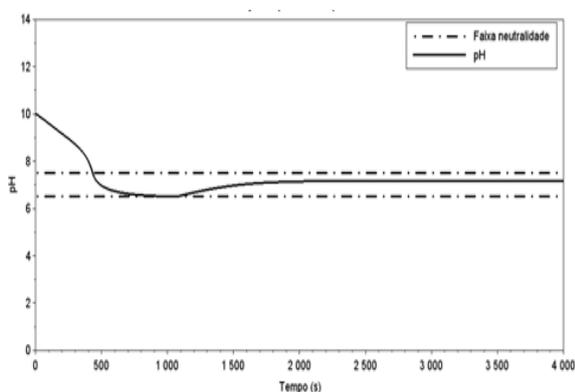
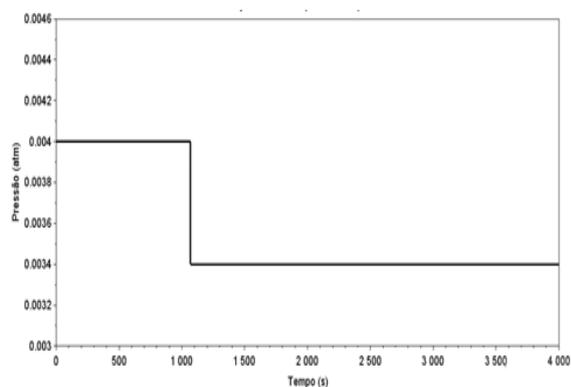


Figura 2: pressão de CO<sub>2</sub>, controle On/Off



## 4.2 Controlador PI

Pelo estudo do sistema em malha aberta, percebeu-se que o pH diminuía com o aumento de pressão de  $\text{CO}_2$ , então se pode afirmar que o ganho do processo é negativo. Tendo isso em vista, o ganho do controlador também precisa ser negativo, e então P e I devem ser negativos para o controlador conseguir levar o sistema ao *setpoint* de forma estável. Sintonizando por tentativa e erro, encontraram-se parâmetros aceitáveis iguais a  $P = -7 \cdot 10^{-3}$  e  $I = -3 \cdot 10^{-5}$ . As Figuras 3 e 4 a seguir mostram respectivamente a variação do pH e da pressão:

Figura 3: pH, controle PI

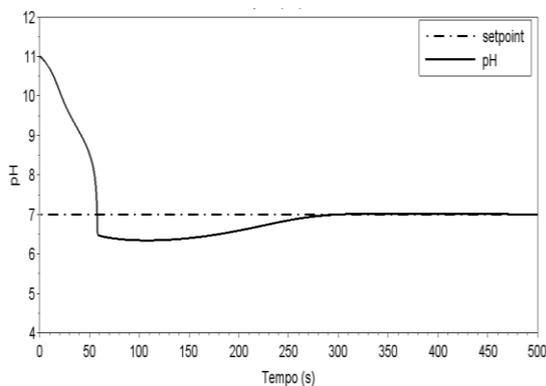
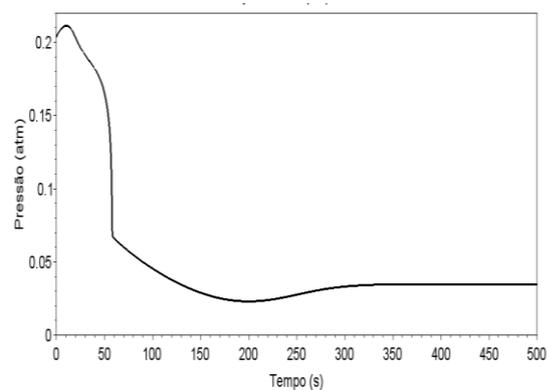


Figura 4: pressão de  $\text{CO}_2$ , controle On/Off



Para comparar os controladores, uma das simulações realizadas considerou o sistema com um distúrbio aumentando a concentração de entrada de  $\text{OH}^-$  de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/L para  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L no instante  $T=1900$ s. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5 e 6:

Figura 5: pH, comparação entre controladores

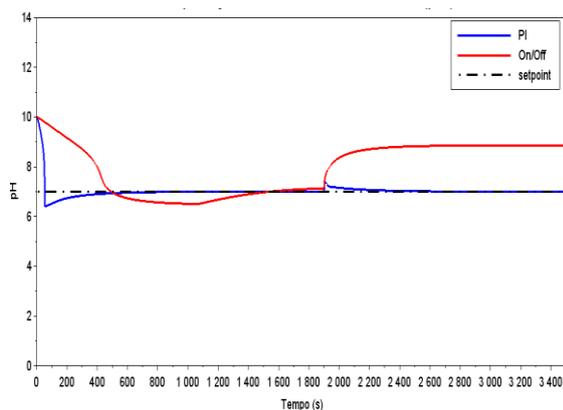
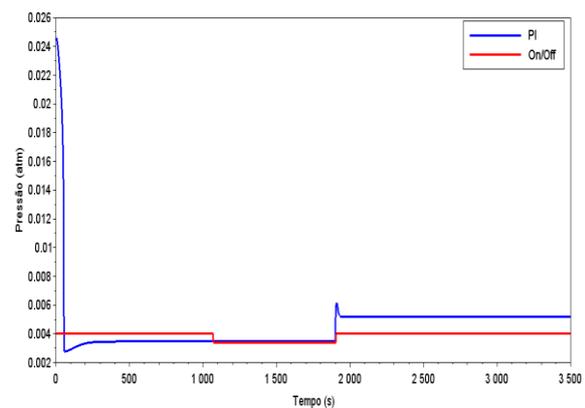


Figura 6: pressão de  $\text{CO}_2$ , comparação entre controladores



O controlador PI alcança o *setpoint* mais rápido inicialmente e consegue manter o sistema no valor desejado após o distúrbio, enquanto o On/Off deixa a entrada saturada em um valor não adequado. Se os limites mínimo e máximo da pressão de  $\text{CO}_2$  fossem alargados no controlador On/Off, a performance do sistema seria ainda pior, com chaveamento

constante entre os estados. Dessa forma, não foi possível obter uma performance adequada para esse controlador no caso de um distúrbio persistente.

## 5. Conclusões

A modelagem da reação de neutralização utilizando o CO<sub>2</sub> no Scilab/Xcos foi considerada satisfatória por apresentar o comportamento esperado para as curvas de neutralização. Graças à capacidade tamponante do sistema, observaram-se quedas menos bruscas no pH ao variar a pressão parcial de CO<sub>2</sub>, em comparação com adição de ácido forte.

Comparando a performance dos dois controladores, notou-se que o controlador On/Off não foi muito eficiente para um sistema de controle de pH, principalmente quando há distúrbios no sistema. Já o controlador PI apresentou bons resultados no controle do pH alcançando o *setpoint* em um tempo rápido e se comportando bem na presença de distúrbios de diferentes intensidades, sendo o controlador indicado para este tipo de controle.

A continuação desse trabalho envolve melhorias na modelagem e no controle. O primeiro ponto pode ser aperfeiçoado considerando-se uma composição mais detalhada do efluente a ser tratado, com eventuais interações adicionais com o CO<sub>2</sub> borbulhado. Do ponto de vista de controle, a plataforma Scilab se mostrou pouco robusta para um problema dessas dimensões; em particular, a inclusão do modo derivativo no controlador causava o algoritmo de resolução de equações diferenciais a falhar. Uma alternativa é buscar outro ambiente de programação, como Matlab (através do módulo Simulink) ou Octave, para manter o caráter de código livre.

## REFERÊNCIAS

- ÁMEZ, P. G. *Estudo da absorção de CO<sub>2</sub> de gases exaustos de usinas termelétricas em reator cilíndrico contendo solução de NaOH*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2013.
- ASTI. Carbon Dioxide for pH Control. *Site da Asti sensor*, 2013. Disponível em: <[http://www.astisensor.com/Carbon\\_Dioxide\\_Versus\\_Mineral\\_Acids.pdf](http://www.astisensor.com/Carbon_Dioxide_Versus_Mineral_Acids.pdf)>. Acesso em: 29 ago. 2016.
- GOMES, H.; MAYES, W.; ROGERSON, M.; STEWART, D.I.; BURKE, I.T. Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities. *J. Clean. Prod.* v. 112, p. 1-12, 2015.
- SCILAB ENTERPRISES (2012). Scilab: Free and Open Source software for numerical computation (OS, Version 5.5.2) [Software]. Disponível em: <http://www.scilab.org>.
- SHAPLEY, P. University of Illinois, 2011. Disponível em: <<http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem1/L23/web-L23.pdf>>. Acesso em: 07 set. 2016.
- SCHULZ, K. G.; RIEBESELL, U.; ROST, B.; THOMS, S.; ZEEBE, R. E Determination of the rate constants for the carbon dioxide to bicarbonate inter-conversion in pH-buffered seawater systems. *Marit. Chem.*, n. 100, p. 53-65, 2006.
- STEPHANOPOULOS, G. *Chemical process control*. New Jersey: Prentice hall, 1984.