

1. Objetivo

O objetivo da presente prática será a familiarização com um processo comum na indústria química como é a lavagem de correntes gasosas contaminadas com um poluente de natureza ácida (ou básica) com uma solução básica (ou ácida) mediante um processo de absorção reativa. No caso, será estudado o processo de absorção de CO₂ em uma solução de hidróxido de sódio.

2. Introdução teórica

A absorção é uma operação unitária consistente em que um ou vários solutos se absorvem da fase gasosa e passam à líquida. Este processo implica uma difusão molecular turbulenta ou uma transferência de massa do soluto através do gás B (gás portador) até um líquido C. O gás será geralmente insolúvel no líquido C, da mesma forma que o líquido não se volatilizará e passará ao gás B. Este processo pode ser realizado mediante o contato contínuo ou intermitente entre fases. No sistema empregado, o contato será contínuo e ocorrerá ao longo da torre de absorção. As colunas de absorção têm geralmente forma cilíndrica, entrando o gás pela parte inferior, e o líquido pela parte superior através de um sistema distribuidor. O gás depurado sai pela parte superior da torre, enquanto o líquido enriquecido sai pela parte inferior. Na Figura 1 é apresentado um esquema básico deste tipo de sistema.

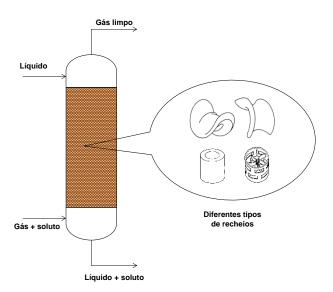


Figura 1. Esquema de um processo de absorção em torre empacotada

O processo de transferência de matéria pode ser melhorado se associado a um processo reativo. Desta forma, a "remoção" constante do soluto da solução torna o

processo muito mais eficiente. Para o desenho deste tipo de sistema serão aplicados os princípios básicos de desenho de colunas empacotadas com a adição de um processo reativo. Suponha-se o processo reativo da equação 1.

$$A (g\rightarrow l) + bB (l) \rightarrow produto$$
 $-r_A = kC_AC_B$ (1)

No caso de se ter um processo reativo envolvido ao processo de absorção, o perfil de concentrações que aparecerá na coluna terá uma forma similar à mostrada na Figura 2.

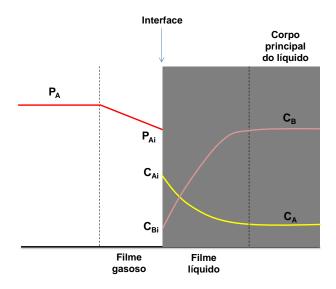


Figura 2. Esquema de um processo de absorção reativa

Conforme a figura, deverão ser considerados quatro processos: o que acontece no filme gasoso, no filme líquido, na interface líquido-gás e o processo reativo. Considerando o caso genérico que envolve todas as resistências, a expressão que determina o transporte de A (soluto) desde o seio do gás até a solução virá dada pela equação 2.

$$-r_{A} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_{A}}{k_{Al}aE} + \frac{H_{A}}{kC_{B}f_{l}}} p_{A}$$
 (2)

O parâmetro k_{Ag}a é o coeficiente de transporte de massa volumétrico na fase gás, k_{Al}a é o correspondente na fase líquida, H_A é a constante de Henry, E é um fator de aumento de absorção no filme líquido pelo efeito da reação, k é a constante de velocidade, C_B é a concentração do reagente B presente exclusivamente no líquido e f₁ é a fração ocupada pelo líquido no espaço livre da coluna. O primeiro termo do denominador se corresponde com a resistência imposta pelo filme gasoso, o segundo termo se corresponde com a resistência imposta pela fase líquida e finalmente o último termo se corresponde com a resistência imposta pelo corpo do líquido onde acontecerá a reação química.

No caso de operar-se com um sistema onde o componente A se encontra puro, a resistência da fase gasosa será desprezível, resultando na equação 3.

$$-r_{A} = \frac{1}{\frac{H_{A}}{k_{A1}aE} + \frac{H_{A}}{kC_{B}f_{1}}} p_{A}$$
 (3)

O parâmetro de desenho deste tipo de sistemas é a altura do leito de recheio. Para seu cálculo será necessário considerar um elemento diferencial de altura para o reator "dz", onde acontece o processo de transferência de soluto considerado. Definindo F_g como ao fluxo de gás portador e F_I ao fluxo de líquido suporte, Y_A aos mols de soluto/mols de portador e X_B aos mols de reagente B/mols de inerte no líquido, têm-se as seguintes equações para o processo reativo.

$$\begin{pmatrix} A \text{ perdido} \\ \text{pelo gas} \end{pmatrix} = \frac{1}{b} \begin{pmatrix} B \text{ perdido} \\ \text{pelo líquido} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{consumo de A} \\ \text{pela reação} \end{pmatrix}$$
(4)

$$F_{g}dY_{A} = -\frac{1}{b}F_{l}dX_{B} = -r_{A}Sdz \qquad (5)$$

Pela integração da equação anterior será possível estimar a altura necessária da torre para um determinado processo de absorção.

$$z = \frac{F_g}{S} \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(-r_A)} = \frac{F_1}{Sb} \int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{(-r_A)}$$
 (6)

No caso particular do experimento, dado que o componente A (CO₂) se encontra puro e o componente B (NaOH) se encontra diluído, o balanço de massa da equação 5 pode ser simplificado resultando na equação 7, onde C_T é a concentração total.

$$dF_{A} = -\frac{F_{I}}{bC_{T}}dC_{B} = (-r_{A})aSdz$$
 (7)

Aplicando o balanço à coluna, obtém-se a seguinte equação que permitirá saber qual é a quantidade de CO_2 absorvida (seção 1 a superior da coluna e seção 2 como superior; $\Delta F_A = F_{A2} - F_{A1}$).

$$F_{A2} - F_{A1} = \frac{F_{l}}{bC_{T}} (C_{Bl} - C_{B2}) \tag{8}$$

Com isto será possível saber ao longo da coluna a quantidade de CO₂ que foi absorvida. O valor de C_B é importante, pois influencia na velocidade de absorção de A (equação 3).

Finalmente, para sistemas diluídos, a altura da coluna poderá ser calculada pela equação 9.

$$z = \frac{F_{l}}{SbC_{T}} \int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_{B}}{(-r_{A})}$$
 (9)

A resolução do presente exercício vai requerer a integração numérica da equação 9, tal como mostrado na Figura 3.

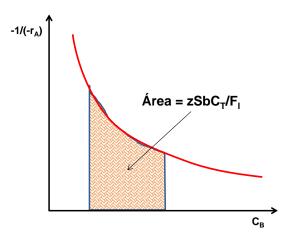


Figura 3. Resolução gráfica para o cálculo da altura da torre de absorção

3. Instalação experimental

A instalação experimental consiste em uma coluna de recheio de anéis Rasching de comprimento 0,65 metros e 0,05 metros de diâmetro. Na Figura 4 é apresentado um esquema do dispositivo experimental.

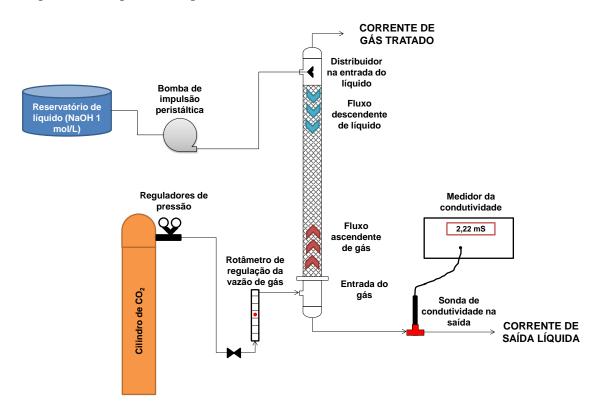


Figura 4. Instalação experimental de absorção

O gás a tratar, CO₂ no caso, se introduz pela parte inferior da coluna com o fluxo controlado com ajuda de um rotâmetro e uma válvula de agulha de regulação fina. O gás ascenderá pela coluna forçado pelo sifão de líquido na parte inferior da coluna que impede a saída do gás. Na parte superior acessará a corrente líquida de NaOH com ajuda de uma bomba peristáltica. Ambas as correntes entrarão em contato na coluna em contracorrente com objeto de tornar mais eficiente a transferência de massa. Portanto, o processo que ocorre na coluna é definido pela equação 10.

$$CO_2 (g\rightarrow l) + 2 NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$
 (10)

Na saída pelo fundo existe uma adaptação para acoplamento de uma sonda de condutividade, de modo a medir a variação da mesma até atingir um valor estacionário. A transferência de matéria ocorre no interior da coluna de absorção onde as duas correntes entrarão em contato. Uma bureta de 10 mL será utilizada no experimento para titular a solução de NaOH efluente com HCl com fenolftaleína como indicador. Para evitar as interferências dos carbonatos, será necessária a adição de BaCl₂, fazendo com que os carbonatos precipitem na forma de BaCO₃.

4. Materiais

Para a realização da prática será necessário:

- a) Instalação experimental já descrita.
- b) Cilindro de dióxido de carbono com reguladores de pressão (consultar o professor).
- c) Hidróxido de sódio (4 litros de solução 0,1 mol/L).
- d) Sonda de condutividade com o correspondente condutivímetro.
- e) Bomba peristáltica
- f) Regulador de vazão do gás com válvula de agulha incluída.
- g) Reservatório de 2 litros de hidróxido de sódio.
- h) Cloreto de bário.
- i) Ácido clorídrico (1 litro de solução 0,1 mol/L).

j) Bureta de 10 mL.

5. Procedimento operacional

A seguinte sequência operacional será realizada ao longo da prática:

- Preparar as soluções necessárias na prática (4 litros de solução 0,1 mol/L de NaOH e 1 litro de 0,1 mol/L de HCl).
- 2. Situar a solução de NaOH na linha de alimento da bomba.
- 3. Ligar a bomba na posição correspondente a 40 mL/min e esperar até observar a saída de líquido pela parte inferior da coluna.
- 4. Neste momento, anotar a condutividade e coletar uma amostra de 10 mL em em erlenmeyer para titulação com HCl (lembrar de adicionar uma ponta de espátula de BaCl₂). Titular com a bureta de 10 mL.
- 5. Ligar o fluxo de gás em uma vazão de 100 mL/min. Checar a saída de gás pela parte superior da coluna.
- 6. Monitorar a condutividade cada 2 minutos até chegar a um valor constante.
- 7. Neste momento, anotar o novo valor e coletar uma amostra de 10 mL para titulação com HCl (lembrar de adicionar 0,5 g de BaCl₂). Titular com a bureta de 10 mL.
- 8. Repetir o processo com as outras vazões volumétricas: 30, 20 e 10 mL/min nesta sequência.
- 9. Uma vez finalizado o experimento, coletadas e tituladas todas as amostras, a etapa final será a lavagem da coluna. Para isto, substituir a solução de NaOH 0,1 mol/L no alimento da bomba por água destilada, monitorando a condutividade até obter um valor próximo ao da água destilada.
- 10. Deixar o sistema limpo para o novo grupo de estudantes do dia seguinte.

6. Discussão de resultados

Responder às seguintes questões:

- Representar graficamente a evolução da condutividade com o tempo para as quatro vazões utilizadas. Justificar a forma da curva.
- Preencher a seguinte tabela

Vazão volumétrica líquido = 10 mL/min			
Tempo	Ω	[OH ⁻] = C _{NaOH}	
0	$\Omega_0 =$	$[OH^-]_0 = C_{NaOH,1} =$	
∞	$\Omega_{\infty}=$	$[OH^{-}]_{\infty} = C_{NaOH,2} = \dots$	

Vazão volumétrica líquido = 20 mL/min			
Tempo	Ω	[OH ⁻] = C _{NaOH}	
0	$\Omega_0 =$	$[OH^{-}]_{0} = C_{NaOH,1} =$	
∞	$\Omega_{\infty}=$	$[OH^{-}]_{\infty} = C_{NaOH,2} = \dots$	

Vazão volumétrica líquido = 30 mL/min			
Tempo	Ω	[OH-] = C _{NaOH}	
0	$\Omega_0 =$	$[OH^{-}]_{0} = C_{NaOH,1} =$	
∞	$\Omega_{\infty}=$	$[OH^{-}]_{\infty} = C_{NaOH,2} = \dots$	

Vazão volumétrica líquido = 40 mL/min			
Tempo	Ω	[OH ⁻] = C _{NaOH}	
0	$\Omega_0 =$	$[OH^{-}]_{0} = C_{NaOH,1} =$	
∞	$\Omega_{\infty}=$	$[OH^{-}]_{\infty} = C_{NaOH,2} = \dots$	

- Calcular a quantidade de CO_2 absorvida aplicado à equação 8 (b = 2; C_T = 55,6 mol/L) na operação estacionária.
- Estimar o valor de k₁a do sistema de recheio. Para isto, deve ser integrada a equação
 9. A princípio, seria necessário usar a equação 3. Entretanto, será usada a equação simplificada 11, supondo que a reação química de neutralização é instantânea.

$$-r_{\text{CO2}} = \left(k_{\text{CO2,l}}a\right) \frac{P_{\text{CO}_2}}{H_{\text{CO}_2}} \left(1 + \frac{H_{\text{CO}_2}D_{\text{NaOH}}C_{\text{NaOH}}}{bD_{\text{CO}_2}P_{\text{CO}_2}}\right)$$
(11)

Dados: $H(CO_2) = 25000 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$; $D(CO_2) = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $D(NaOH) = 3.06 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $P(CO_2) = 101300 \text{ Pa}$; $concentração\ em\ mol/m^3$

A altura da torre pode ser estimada pela equação 12.

$$z = \frac{F_{l}}{bSC_{T}} \cdot \frac{H_{CO_{2}}}{P_{CO_{2}}} \cdot \frac{1}{(k_{l}a)} \int_{C_{NaOH,\infty}}^{C_{NaOH,0}} \frac{dC_{NaOH}}{1 + \frac{H_{CO_{2}}D_{NaOH}C_{NaOH}}{bD_{CO_{2}}P_{CO_{2}}}}$$
(12)

A integração da equação anterior dá lugar à equação 13, a partir do qual o único parâmetro desconhecido é (k_{CO2,1}a).

$$z = \frac{F_{l}}{SC_{T}} \frac{1}{(k_{CO2,l}a)} \frac{D_{CO2}}{D_{NaOH}} ln \left(\frac{2D_{CO2} + H_{CO2}D_{NaOH}C_{NaOH,1}}{2D_{CO2} + H_{CO2}D_{NaOH}C_{NaOH,2}} \right)$$
(13)

• Para torres de absorção, o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k₁) pode ser estimado a partir de uma correlação empírica de dependência potencial entre o próprio coeficiente e a velocidade mássica do líquido (G_L, Kg/(m²s)), assumindo que as propriedades do líquido permanecem constantes com independência da vazão volumétrica. A equação que define esta correlação é a 14, onde c e c₀ são parâmetros empíricos do ajuste dos dados.

$$k_{CO21} = c_0 G_1^c$$
 (14)

O cálculo de G_L é feito dividindo a vazão volumétrica pela área transversal da coluna (S) e corrigindo pela densidade do líquido (ρ_L), que será considerada igual à

da água (1 kg/m³), tal como mostrado na Equação 14. Comparar os valores obtidos com aqueles disponíveis na literatura: MCCABE W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit Operation of Chemical Engineering**, Ed. McGraw-Hill Int., 7th edition, New York, USA, 2005, pp. 600-601. Que conclusões podem ser tiradas dos valores obtidos?

7. Leituras recomendadas

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

McCABE W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operation of Chemical Engineering**, 7th edition, New York, USA: McGraw-Hill Int., 2005.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. México Cecsa, 1998.