HENRY ALEXANDER RODRIGUEZ FLORES

**ESTUDO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO E DESSORÇÃO DE CO₂ NA
SOLUÇÃO AQUOSA DE METILDIETANOLAMINA E PIPERAZINA**

**São Paulo
2015**

HENRY ALEXANDER RODRIGUEZ FLORES

**ESTUDO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO E DESSORÇÃO DE CO₂ NA
SOLUÇÃO AQUOSA DE METILDIETANOLAMINA E PIPERAZINA**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientador:
Prof. Dr. José Luís de Paiva**

**São Paulo
2015**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ Agosto _____ de _____ 2015

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Rodriguez-Flores, Henry Alexander

ESTUDO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO E DESSORÇÃO DE CO₂
NA SOLUÇÃO AQUOSA DE METILDIETANOLAMINA E PIPERAZINA / H.
A. RODRIGUEZ-FLORES – versão corr. -- São Paulo, 2015.

213 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1.Aminas 2.Dióxido de carbono 3.Absorção 4.Dessorção 5.Infravermelho
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Química I.t.

Dedico esta tese aos meus pais
Silvério e Maria
e aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. José Luís de Paiva, pela amizade, dedicação, esforço, paciência e orientação ao longo de todos estes anos.

Aos meus pais Silvério e Maria, e aos meus irmãos pelo incentivo, carinho, apoio e motivação no objetivo de conquistar os meus sonhos.

À Professora Maria Elena Santos Taqueda pelo apoio nas diferentes etapas do curso de doutorado.

Ao Professor José Luis Pires Camacho pela orientação durante a monitoria do PAE.

À Denise pela amizade e suporte técnico no laboratório.

À Professora Márcia Miguel Castro Ferreira (UNICAMP) pela orientação e ajuda na compreensão da técnica de calibração multivariada.

Aos amigos e amigas: Yuri, Fredd, Jefferson, Marina, Flavia e Martina pela amizade, pelos momentos de risada e pelo café também.

Aos amigos do bloco 18: Jesús, Victor e Ernesto pela amizade.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, ao CNPq e à FAPESP, por terem possibilitado e financiado esta pesquisa.

RESUMO

Estudou-se o processo de absorção e dessorção de CO_2 em solução aquosa da mistura de metildietanolamina (MDEA) e piperazina (PZ). Os ensaios de absorção foram realizados numa coluna de parede molhada com promotor de película, e, os ensaios de dessorção num sistema de semibatelada, ambos em escala de laboratório.

Os testes experimentais de absorção foram realizados a 298 K e pressão atmosférica, com vazão de gás (CO_2 e ar atmosférico) de $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e as seguintes vazões de líquido: $1,0 \cdot 10^{-6}$; $1,3 \cdot 10^{-6}$ e $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. O sistema de absorção foi caracterizado através da determinação da área interfacial, “a”, o coeficiente volumétrico de transferência de massa, “ k_{Ga} ”, e o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, “ K_{Ga} ”. No caso dos ensaios de dessorção, estes foram realizados nas temperaturas de 353, 363 e 368 K, onde empregou-se uma solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA e uma corrente de ar atmosférico nas vazões de $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Este sistema foi caracterizado através da determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de massa, K_{La} .

Os resultados experimentais da área interfacial mostram que este é função da vazão do líquido, sugerindo uma maior área de irrigação como o aumento desta, onde teve-se uma maior área de transferência de massa. O resultado do parâmetro, K_{Ga} , indica uma dependência da vazão de líquido, a qual está associada à variação da área interfacial e à dependência do parâmetro K_G com o perfil das concentrações da MDEA e PZ ao longo da coluna. A partir da teoria do duplo filme e pelo conhecimento dos parâmetros “ K_{Ga} ”, “a” e “ k_{Ga} ”, estimou-se um parâmetro cinético-difusivo associado à fase líquida, $((k_1 + k_2 C_{\text{MDEA}}) D_{\text{CO}_2})^{0,5} / H$. Os resultados experimentais mostram que esse parâmetro varia pouco com a vazão de líquido, indicando tratar-se de um processo independente da hidrodinâmica do líquido, característico de sistemas com reação rápida.

A concentração das aminas e carbamatos, nos ensaios de absorção e dessorção, foi determinada através dos modelos de calibração obtidas pela técnica de espectroscopia no infravermelho. Nos ensaios de absorção, foram observados que a concentração de PZ teve uma variação considerável (4 a 5% massa massa⁻¹), entanto que a de MDEA variou pouco (0,3 a 0,5% massa massa⁻¹), sugerindo que o processo de absorção de CO_2 na mistura MDEA-PZ é controlado principalmente

pela PZ, e supõe-se que a MDEA tem um papel de receptor de prótons procedentes da reação entre a PZ e o CO₂.

Nos ensaios de dessorção, observou-se que esse processo é afetado pela temperatura, sendo que, em temperaturas perto da ebulição (372 K), a taxa de dessorção de CO₂ é maior do que em temperaturas menores, em certa forma é devido à dependência da velocidade de reação química com a temperatura. Os resultados do parâmetro K_La indicam que este diminui em função da concentração de carbamato de PZ (por exemplo, na temperatura de 368 K, de 7,5·10⁻⁴ a 1,0·10⁻⁴ s⁻¹), devido a que este componente é decomposto em altas temperaturas gerando o CO₂ e as aminas, sugerindo uma diminuição na velocidade de dessorção de CO₂. Assim também, os resultados experimentais do parâmetro K_La indicam que este aumenta ligeiramente com a vazão do gás.

Palavras-chave: Aminas. Dióxido de carbono. Absorção. Dessorção. Infravermelho. Calibração multivariada.

ABSTRACT

The CO₂ absorption and desorption process was studied in an aqueous mixture of methyldiethanolamine (MDEA) and piperazine (PZ). The absorption process was carried out in a wetted wall column with film promoter sized with inner diameter of 0,0184 m and height of 0,67 m. The desorption tests were carried out in semi batch system at laboratory scale.

The absorption experimental tests were conducted at 298 K, atmospheric pressure, gas flow rate of $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ and the following liquid flow rates: $1,0 \cdot 10^{-6}$; $1,3 \cdot 10^{-6}$ and $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

The absorption process was characterized by the following mass transfer parameters: interfacial area, "a", the volumetric mass-transfer coefficient of the gas phase, "k_{Ga}", and the overall volumetric mass-transfer coefficient, "K_{Ga}". In the case of desorption tests, these were carried out at temperatures of 353, 363 and 368 K, where was used a carbonated solution of 10% PZ-20% MDEA (% wt) and the air flow rates of $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ and $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. The desorption process was characterized by the overall volumetric mass-transfer coefficient of the liquid phase, K_{La}.

The experimental results of the interfacial area indicate that this parameter increases in function of the liquid flow rate, this effect is due to an larger irrigation on the inner wall of the column, and hence an available larger contact surface for the mass transfer. The overall volumetric mass-transfer coefficient, K_{Ga}, is influenced by the liquid flow rate, which is associated with a change in the interfacial area and the dependence of the parameter K_G of the concentration profile of MDEA and PZ along the column. From the two-film theory and by knowledge of the parameters "k_{Ga}", "a" and "K_{Ga}", it was estimated the kinetic-diffusive parameter, $\left((k_1 + k_2 C_{\text{MDEA}}) D_{\text{CO}_2}\right)^{0,5} / H$. The experimental results show that this parameter varies slightly in function of the liquid flow rate, and this behavior is characteristic of systems with rapid reaction. Furthermore, this behavior suggests that the absorption process is independent of liquid hydrodynamic occurring in the column.

The concentrations of MDEA, PZ and PZ carbamate, in the absorption and desorption tests, were determined by multivariate calibration models based on mid-infrared spectroscopy. In the absorption test, it was observed that the PZ concentration had a considerable variation (4 to 5% w w⁻¹), whereas MDEA varied

slightly along the column (0,3 to 0,5% w w⁻¹), suggesting that the CO₂ absorption process in the MDEA/PZ blend is mainly controlled by PZ, and it is supposed that MDEA participates as a proton receptor coming from reaction between CO₂ and PZ. The results of the desorption tests shown that this process is affected by desorption temperature, and at temperatures near the boiling point (372 K), the CO₂ desorption rate is higher than at lower temperatures, a certain shape is due to the dependence chemical reaction rate with temperature. The results of parameter K_La indicated that this decreases in function of the concentration of PZ carbamate (for instance, at the temperature of 368 K, from 7,5·10⁻⁴ to 1,0·10⁻⁴ s⁻¹), because this component is decomposed at high temperatures generating CO₂ and amines, suggesting a decrease in the CO₂ desorption rate. Likewise, experimental results of the parameter K_La indicated that this increased slightly with the gas flow rate.

Keyword: Amines. Carbon Dioxide. Absorption. Desorption. Infrared. Multivariate calibration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Perfil de concentrações gás-líquido segundo a teoria do filme duplo. Fonte: Sherwood e Pigford (1975)	6
Figura 2. 2 – Representação da estrutura da piperazina (PZ)	14
Figura 2. 3 – Velocidades de absorção e dessorção de CO ₂ em função da força motriz. Fonte: Kierzkowska-Pawlak (2007)	20
Figura 2. 4 – Velocidade de dessorção experimental e predito em função da proporção de saturação. Fonte: Kierzkowska-Pawlak (2007)	22
Figura 2. 5 – Diagrama esquemático dos diferentes escoamentos de gás em uma coluna de bolhas. Fonte: Bouaifi et al. (2001)	27
Figura 2. 6 - Propagação da radiação eletromagnética. Fonte: Skoog et al. (2005)	29
Figura 2. 7 – Oscilação periódica unidimensional	30
Figura 2. 8 - Diferentes tipos de vibrações moleculares. Fonte: Skoog et al. (2005)	31
Figura 2. 9 - Diagrama esquemático da absorção da radiação de infravermelho ..	33
Figura 2. 10 – Espectro da monoetanolamina na região do infravermelho	33
Figura 2. 11 – Representação da construção da matriz X para calibração multivariada.....	42
Figura 2. 12 – Parâmetro PRESS em função do número de fatores.....	46
Figura 3. 1 – Fotografias do equipamento de infravermelho ReactIR 45m	51
Figura 3. 2 - Esquema para a obtenção de um modelo de calibração	53
Figura 3. 3 – Exemplo de seleção do tamanho de uma banda espectral para diferentes concentrações	58
Figura 3. 4 – Recipiente para borbulhamento de gás no líquido	60
Figura 3. 5 – Representação esquemática do promotor de película	61
Figura 3. 6 – Diagrama esquemático da coluna de parede molhada	62
Figura 3. 7 - Esquema do sistema de absorção	66
Figura 3. 8 – Fotografia do sistema de absorção	67
Figura 3. 9 – Fotografia do titulador automático.....	69
Figura 3. 10 – Sistema de batelada para determinar a temperatura de ebulição das soluções 10% PZ-20% MDEA e a mesma solução carbonatada.....	71

Figura 3. 11 – Sistema de semibatelada usado para a dessorção do CO ₂ na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA.....	73
Figura 3. 12 – Vista frontal do sistema de dessorção	74
Figura 3. 13 – Diagrama esquemático do sistema de estudo da dessorção de CO ₂ na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA.....	80
Figura 4. 1 - Espectros no IV do CO ₂ gasoso usados para a obtenção do modelo de calibração.....	81
Figura 4. 2 - Espectros no IV do CO ₂ gasoso na região de 2340-2240 cm ⁻¹	82
Figura 4. 3 – Reta de calibração para a quantificação do CO ₂ na fase do gás	83
Figura 4. 4 – PRESS em função do número de fatores para o modelo de previsão do CO ₂ na fase do gás	84
Figura 4. 5 – Espectros referentes às soluções padrão de MDEA.....	85
Figura 4. 6 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação de MDEA	86
Figura 4. 7 – PRESS em função do número de fatores para o modelo de previsão de MDEA.....	87
Figura 4. 8 – Espectros das soluções aquosas de PZ em diferentes concentrações	88
Figura 4. 9 – Espectros das diferentes soluções aquosas de PZ parcialmente neutralizadas com HCl	89
Figura 4. 10 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação de PZ.....	91
Figura 4. 11 - PRESS em função do número de fatores para o modelo de previsão de PZ	92
Figura 4. 12 – Comparação dos espectros das soluções carbonatadas de MDEA e a de 15% MDEA.....	94
Figura 4. 13 – Espectros de soluções carbonatadas de PZ e suas respectivas concentrações.....	95
Figura 4. 14 – Bandas de absorção da PZ no espectro no IV das misturas MDEA-PZ	96
Figura 4. 15 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação da PZ na mistura MDEA e PZ	97
Figura 4. 16 – Espectros da mistura MDEA e PZ com a região marcada para a quantificação da MDEA.....	98

Figura 4. 17 – Verificação da reta de calibração para a quantificação da MDEA na mistura MDEA e PZ	98
Figura 4. 18 - PRESS em função do número de fatores para os modelos de previsão de PZ e MDEA na mistura destas	100
Figura 4. 19 - Espectros referentes às amostras coletadas, a cada 10 minutos, durante a reação entre o CO ₂ e a mistura MDEA e PZ.....	102
Figura 4. 20 – Comparação dos espectros das soluções 10% PZ-20% MDEA e 10% PZ-20% MDEA carbonatada.....	105
Figura 4. 21 – Comparação entre os espectros da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA e 20% MDEA saturado com CO ₂	106
Figura 4. 22 – Espectros das soluções padrão da mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ e a região relacionada à MDEA.....	109
Figura 4. 23 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação da MDEA na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ.....	110
Figura 4. 24 – Representação esquemática da piperazina e os produtos formados pela reação com o CO ₂	110
Figura 4. 25 – Espectros da mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ e a região referida ao grupo funcional “NH ₂ ⁺ ”	111
Figura 4. 26 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação da PZH ⁺ na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ.....	112
Figura 4. 27 – Espectros das soluções padrão usadas para a quantificação do carbamato de PZ na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ	112
Figura 4. 28 – Valores de referência versus valores previstos do modelo para a quantificação do carbamato de PZ na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ	113
Figura 4. 29 - PRESS em função do número de fatores para os modelos de previsão de MDEA, PZH ⁺ e o Carbamato de PZ na mistura destas	115
Figura 4. 30 – Área interfacial da coluna de parede molhada com promotor de película em função da vazão de líquido	117
Figura 4. 31 – Coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa, k _{Ga} , em função da vazão do líquido.....	119
Figura 4. 32 – Coeficiente volumétrico de transferência de massa, K _{Ga} , em função da vazão de líquido para a mistura 10% PZ-20% MDEA.....	121

Figura 4. 33 – Comparação dos espectros referentes às amostras de líquido na entrada e saída da coluna de absorção	123
Figura 4. 34 – Parâmetro cinético-difusivo global em função da vazão do líquido..	125
Figura 4. 35 – Parâmetro cinético-difusivo relacionado à mistura MDEA e PZ em função da vazão do líquido	126
Figura 4. 36 - Efeito da concentração de PZ na mistura MDEA e PZ sobre o parâmetro K_{Ga}	127
Figura 4. 37 – Parâmetro cinético-difusivo global em função das diferentes proporções de MDEA e PZ	129
Figura 4. 38 – Parâmetro K_{Ga} para as soluções aquosas de 10% PZ-20% MDEA, 10% PZ e 20% MDEA.....	130
Figura 4. 39 – Parâmetro cinético-difusivo para a solução aquosa de piperazina ..	131
Figura 4. 40 – Diagrama esquemático de uma coluna de absorção	134
Figura 4. 41 – Perfil de concentração das aminas e do CO_2 e da temperatura ao longo da coluna.....	136
Figura 4. 42 – Dessorção de CO_2 na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA em diferentes temperaturas	138
Figura 4. 43 – Temperatura de ebulição da solução de 10% PZ-20% MDEA e da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA.....	139
Figura 4. 44 – Resultados da dessorção de CO_2 na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA para a vazão de gás de $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	142
Figura 4. 45 – Evaporação da água com a corrente de ar seco no borbulhador.....	143
Figura 4. 46 – Coeficiente volumétrico global de transferência de massa, K_{La} , nas temperaturas de 353, 363 e 368 K, para a vazão de $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$	148
Figura 4. 47 – Resultados da dessorção de CO_2 na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA para a vazão de $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$	150
Figura 4. 48 – Resultados da taxa de dessorção de CO_2 para $G_l = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.	152
Figura 4. 49 – Resultados do parâmetro K_{La} para os testes de dessorção	153
Figura A. 1 – Diagrama esquemático para o dimensionamento de uma coluna de absorção	173
Figura A. 2 – Diagrama esquemático da coluna discretizada.....	181

Figura A. 3 – Diagrama esquemático do sistema de estudo na dessorção de CO ₂ na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA.....	184
Figura A. 4 – Fluxograma para o cálculo do coeficiente volumétrico global de transferência de massa, K _L a	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Estudos experimentais da absorção de CO ₂ na mistura MDEA e PZ	17
Tabela 2. 2 - Estudos experimentais de dessorção de CO ₂ em aminas	25
Tabela 2. 3 - Regiões espectrais no infravermelho. Fonte: Skoog et al. (2005)	29
Tabela 3. 1 – Proporções da MDEA e PZ nas diferentes soluções padrão da mistura destas.....	55
Tabela 3. 2 – Proporções de MDEA, PZ e Carbamato de PZ (expresso como %CO ₂ absorvido) nas diferentes soluções padrão da mistura destas.....	57
Tabela 3. 3 – Condições de operação dos ensaios experimentais na coluna de absorção	64
Tabela 4. 1 - Parâmetros estatísticos do modelo de previsão do CO ₂ gasoso	83
Tabela 4. 2 - Parâmetros estatísticos do modelo de previsão de MDEA numa solução aquosa	86
Tabela 4. 3 – Resultados da validação externa	88
Tabela 4. 4 – Parâmetros estatísticos do modelo de calibração para a quantificação da PZ.....	92
Tabela 4. 5 – Resultados da validação externa	93
Tabela 4. 6 – Resumo dos parâmetros estatísticos para os modelos de previsão de PZ e MDEA na mistura destas	99
Tabela 4. 7 – Resultados da validação externa dos modelos de previsão de PZ e MDEA na mistura destas.....	101
Tabela 4. 8 – Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos de calibração para a quantificação da MDEA, PZ e o Carbamato de PZ na mistura destas	113
Tabela 4. 9 - Comparação dos resultados de concentração determinados pelos métodos de referência (ref) e de calibração multivariada (cal).....	116
Tabela 4. 10 – Características da coluna e resumo das condições operacionais	116

Tabela 4. 11 – Resumo das condições operacionais para o ensaio experimental	119
Tabela 4. 12 – Resumo das condições operacionais para os ensaios de absorção	120
Tabela 4. 13 – Concentração de aminas na entrada e saída da coluna de absorção	122
Tabela 4. 14 – Proporção mássica de PZ e MDEA nas diferentes misturas destas	127
Tabela 4. 15 – Concentração de aminas na entrada e saída da coluna de absorção	128
Tabela 4. 16 – Características do recheio estruturado Mellapak 250Y	132
Tabela 4. 17– Condições operacionais para o dimensionamento da coluna de absorção	133
Tabela 4. 18 – Condições operacionais para os ensaios de dessorção	137
Tabela 4. 19 – Resultados do ensaio de fervura da solução aquosa de 10% PZ - 20% MDEA (duração do ensaio = 93 min)	140
Tabela 4. 20 – Condições operacionais para os ensaios de dessorção	140
Tabela 4. 21 – Resultados do ensaio de evaporação da água com a corrente de ar seco no borbulhador.....	143
Tabela 4. 22 – Resultados da análise química do carbamato de PZ	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEE	2-(2-amino etilamina) etanol
AEPDMH ₂	N-(2-aminoetil) -1,3-propanodiamina
AMP	2-amino-2-metil-1-propanolamina
DIPA	diisopropanolamina
DEA	dietanolamina
DGA	diglicolamina
FAR	Far-infrared spectroscopy – Espectroscopia de infravermelho distante
IV	infravermelho
MEA	monoetanolamina
MID	Middle-infrared spectroscopy- Espectroscopia de infravermelho médio
MDEA	metildietanolamina
MDEAH ⁺	metildietanolamina protonada
MSC	<i>Multiplicative Signal Correction</i> – Correção de espalhamento multiplicativo de luz
NIR	Near-infrared spectroscopy- Espectroscopia de infravermelho próximo
PLS	<i>Partial Least Square Regression</i> – Regressão por mínimos quadrados parciais
PZ	piperazina
PZH ⁺	piperazina protonada
PZCOO ⁻	carbamato de piperazina
PRESS	<i>Predicted Residual Error Sum of Squares</i> – Soma dos Quadrados do Erro de Previsão
RMSEC	<i>Root Mean Square Error of Calibration</i> – Media do Erro Quadrático do Erro de Calibração
RMSECV	<i>Root Mean Squared Error of Cross Validation</i> - Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> – Raiz do Erro Quadrático Médio dos Valores de Previsão
TEA	trietanolamina

LISTA DE SIMBOLOS

a	área efetiva de transferência de massa, $m^2 m^{-3}$
a, b	parâmetros do modelo de calibração referente à eq.(34)
a_G	área geométrica da coluna, m^2
A	valor da absorbância na eq.(30)
A	área da secção transversal da coluna, m^2
b_i	coeficiente de regressão do modelo linear entre u_i e t_i na eq.(37)
C_i	concentração molar da espécie química i , $kmol m^{-3}$
C_A^i	concentração de A na interface, $mol m^{-3}$
$C_{A,L}^b$	concentração de A no seio do líquido, $mol m^{-3}$
C_A^*	concentração de A que estaria em equilíbrio com o seio da fase gasosa
$C_{PZ,o}$ e $C_{MDEA,o}$	concentração de PZ e $MDEA$ inicial, no topo da coluna, $kmol m^{-3}$
C_{pCO_2}	capacidade calorífica do CO_2 , $J kg^{-1} K^{-1}$
C_{pG} e C_{pL}	capacidade calorífica da solução gasosa e da solução líquida, $J kg^{-1} K^{-1}$
C_{par}	capacidade calorífica do ar, $J kg^{-1} K^{-1}$
c	velocidade da luz, $cm s^{-1}$
D	diâmetro da coluna, m
D_{CO_2}	difusividade do CO_2 na mistura $MDEA-PZ$, $m^2 s^{-1}$
D_{CO_2-ar}	difusividade do CO_2 no ar, $m^2 s^{-1}$
E	fator de aumento
E_p	energia de um fóton, $erg s cm^{-1}$
E	erro residual referente à eq.(35)
f	número de fatores ou variáveis latentes, referido na eq.(37)
F	erro residual referente à eq.(36)
G	vazão volumétrica de gás, $m^3 s^{-1}$
$\tilde{G}_I$	vazão volumétrica molar do gás inerte, $mol s^{-1}$
h	constante de Planck, $6,6 \cdot 10^{-27} erg s$
h	coeficiente de transferência de calor, $J m^{-2} s^{-1} K^{-1}$, nas eqs. (A.29)–(A.31)
Ha	número de Hatta
H	constante de Henry para a espécie química A , $Pa m^3 mol^{-1}$
$(-\Delta H_R)$	calor de reação, $kJ kmol^{-1} CO_2$
I_o	radiação incidente

I	radiação transmitida
k_{ar}	condutividade térmica do ar, $J s^{-1} m^{-1} K^{-1}$
k_1	constante cinética da velocidade de reação direta, $m^3 kmol^{-1} s^{-1}$
k_{-1}	constante cinética da velocidade de reação inversa, $m^3 kmol^{-1} s^{-1}$
k_2	constante cinética da velocidade de reação direta na eq.(67)
k_B	constante cinética de desprotonação do <i>zwitterion</i>
k_3	constante cinética da velocidade de reação na eq.(16), $m^3 kmol^{-1} s^{-1}$
k_{ov}	constante cinética global da velocidade de reação, s^{-1}
k_G	coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa, $m s^{-1}$
k_G'	coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, k_G/RT , $kmol kPa^{-1} m^{-2} s^{-1}$
k_{Ga}	coeficiente de transferência de massa volumétrico da fase gasosa, s^{-1}
k_L	coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida, $m s^{-1}$
k_{La}	coeficiente de transferência de massa volumétrico da fase líquida, s^{-1}
K_G	coeficiente global de transferência de massa referido à fase gasosa, $kmol kPa^{-1} m^{-2} s^{-1}$
K_{Ga}	coeficiente global volumétrico de transferência de massa referido à fase gasosa, $kmol kPa^{-1} m^{-3} s^{-1}$
K_L	coeficiente global de transferência de massa referido à fase líquida, referido na eq.(3)
K_{eq}	constante de equilíbrio entre o CO_2 e o carbamato na fase líquida
l	caminho óptico do feixe de luz, cm^{-1}
L	vazão volumétrica de líquido, $m^3 s^{-1}$
$\dot{m}$	vazão mássica, $kg s^{-1}$
m	constante de equilíbrio referido na eq.(2)
M_L e M_G	massa molecular da solução líquida e da solução gasosa
$\dot{n}_{CO_2,n}$	taxa de absorção de CO_2 no elemento n da coluna discretizada
n	número de amostras usadas para obter o modelo de calibração
N_A	fluxo molar da espécie química A, $kmol m^{-2} s^{-1}$
P	pressão, $N m^{-2}$
P^t	matriz transposta dos “loadings” da matriz X na eq.(35)
Q^t	matriz dos “loadings” da matriz Y na eq.(36)

p_i, q_i	elementos das matrizes P e Q
R	constante universal dos gases, $8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Re_G	número adimensional de Reynolds do escoamento da fase gasosa $Re_G = (G \rho_G / A) D / \mu_G$
Re_L	número adimensional de Reynolds do escoamento da fase líquida, $Re_L = 4 \dot{m} / (\pi D \mu)$
R^2	coeficiente de regressão linear da reta de calibração
R_X	erro residual na eq.(35)
R_Y	erro residual na eq.(36)
T	temperatura, K
T_{Lo}	temperatura da fase líquida e da fase gasosa no topo da coluna, K
T_{Go}	temperatura da fase gasosa no fundo da coluna, K
T	transmitância
T	matriz dos “scores” da matriz X na eq.(35)
u_G	velocidade superficial do gás, m s^{-1}
U_i	erro absoluto relacionado às diferentes variáveis
U	matriz dos “scores” da matriz Y na eq.(36)
u_i, t_i	elementos das matrizes U e T
v	velocidade de propagação de onda, m s^{-1}
V_L	volume da solução líquida, m^3
x	variável independente do modelo de calibração referente à eq.(34)
x_{ij}	valor da variável j na amostra i
$\bar{x}_j$	média das amostras na coluna j
$x_{ij, (norm)}$	corresponde ao valor normalizado para a variável j na amostra i
$x_{ij, cm}$	corresponde ao valor centrado na média para a variável j na amostra i
X	matriz de dados referente à medida instrumental na eq.(35)
$x_{CO_2}^b$	fração molar do CO_2 no seio do líquido
$x_{\text{carbamato}}^b$	fração molar do carbamato no seio do líquido
$y_{CO_2, E}$	fração molar do CO_2 na entrada da coluna (fundo da coluna)
Δy_{CO_2}	fração de remoção do CO_2 na coluna de absorção
y	variável dependente do modelo de calibração referente à eq.(34)
y_i	valor obtido pelo método de referência
$\hat{y}_i$	valor predito pelo modelo de calibração

$\hat{y}_{i,VC}$	valor previsto a partir do modelo de calibração obtido sem a amostra i (validação cruzada), referido na eq.(42)
y_A	fração molar do componente A
y_A^b	fração molar do componente A no seio do gás
y_A^i	fração molar do componente A na interface gás – líquido
y_A^*	concentração de A que estaria em equilíbrio com o seio da fase líquida
Y	matriz de dados referente à concentração na eq.(36)
z	altura da coluna, m
Δz	incremento na altura da coluna, m

Letras gregas

δ_G	espessura do filme de gás referente à teoria do filme, m
δ_L	espessura do filme líquido referente à teoria do filme, m
ε	absortividade molar, $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
λ	comprimento de onda, m
μ_G	viscosidade mistura gasosa, $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
μ_L	viscosidade solução líquida, $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ν	frequência de onda, s^{-1}
$\bar{\nu}$	número de onda, cm^{-1}
ρ_G	densidade da mistura gasosa, kg m^{-3}
$\tilde{\rho}$	densidade molar da mistura gasosa, kmol m^{-3}
σ	taxa de supersaturação

Índices inferiores

A	componente A (referido ao CO_2)
B	componente B (referido à amina)
e	entrada da coluna
s	saída da coluna

Índices superiores

i	interface
b	seio da fase considerada
*	em equilíbrio com a concentração principal na outra fase

SUMÁRIO

Resumo

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de abreviaturas e siglas

Lista de símbolos

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVOS	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE ABSORÇÃO DE GASES	5
2.1.1	Teoria da absorção com reação química.....	8
2.2	REAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO COM AMINAS	10
2.2.1	Absorção de CO ₂ na mistura de metildietanolamina e piperazina	12
2.3	TEORIA DA DESSORÇÃO	18
2.3.1	Coluna de bolhas.....	26
2.4	FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	28
2.4.1	Propriedades da radiação eletromagnética	29
2.4.2	Lei de Beer-Lambert.....	34
2.5	FUNDAMENTOS SOBRE QUIMIOMETRIA.....	35
2.5.1	Ferramentas para o pré-tratamento de um espectro	36
2.5.2	Calibração univariada e multivariada.....	39
2.5.3	Parâmetros de avaliação de um modelo de calibração	44
2.6	REGIÕES DO INFRAVERMELHO MÉDIO ASSOCIADAS À ESTRUTURA DAS AMINAS	46
3	MATERIAL E MÉTODOS	49
3.1	REAGENTES	49
3.2	DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE INFRAVERMELHO	49

3.3	OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO PARA OS DIFERENTES COMPONENTES QUÍMICOS.....	52
3.3.1	Obtenção dos espectros no infravermelho para as soluções aquosas de metildietanolamina (MDEA) e piperazina (PZ).....	53
3.3.2	Obtenção do espectro do CO ₂ gasoso no infravermelho.....	54
3.3.3	Preparação das soluções padrão da mistura MDEA e PZ e obtenção dos seus respectivos espectros no infravermelho.....	55
3.3.4	Preparação das soluções padrão para a mistura de MDEA, PZ e Carbamato de PZ e obtenção dos seus respectivos espectros no infravermelho.....	56
3.3.5	Procedimento para obter o modelo de calibração.....	57
3.4	MONITORAMENTO DA REAÇÃO DO CO ₂ E A MISTURA MDEA E PZ POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	60
3.5	DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE ABSORÇÃO.....	61
3.5.1	ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE ABSORÇÃO DE CO ₂ NAS AMINAS MDEA E PZ, E NA MISTURA DESTAS.....	63
3.5.2	Procedimento operacional para o ensaio de absorção.....	64
3.6	DETERMINAÇÃO DA ÁREA INTERFACIAL.....	67
3.6.1	Análise das amostras do líquido.....	68
3.7	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA FASE GASOSA, k _{Ga}	69
3.7.1	Amostragem e análise da fase gasosa.....	69
3.7.2	Análise da fase líquida.....	70
3.7.3	Procedimento operacional do ensaio de absorção.....	70
3.8	DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DA SOLUÇÃO DE 10% PZ-20% MDEA E DA SOLUÇÃO CARBONATADA DE 10% PZ-20% MDEA.....	71
3.9	DESSORÇÃO DE CO ₂ NA SOLUÇÃO CARBONATADA DE 10% PZ-20% MDEA EM SISTEMA DE SEMIBATELADA.....	72
3.10	MÉTODO DE CÁLCULO.....	75

3.10.1	Determinação do coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, $\overline{K_{Ga}}$	75
3.10.2	Determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa – k_{Ga}	76
3.10.3	Determinação da área interfacial.....	77
3.10.4	Determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa, K_{La} , para o processo de dessorção	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.1	MODELO DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DO CO ₂ NA FASE GASOSA	81
4.2	MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DA MDEA E PZ84	
4.3	ESTUDO DOS ESPECTROS NO IV DAS SOLUÇÕES CARBONATADAS DE MDEA E PZ	93
4.4	MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE MDEA E PZ NA MISTURA DESTAS	96
4.5	ESTUDO DA REAÇÃO ENTRE O CO ₂ E A MISTURA MDEA E PZ ATRAVÉS DO MONITORAMENTO POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO IV.....	101
4.5.1	Teste experimental da absorção de CO ₂ na mistura MDEA e PZ na coluna de parede molhada com promotor de película	104
4.6	MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE MDEA, PZ E CARBAMATO DE PZ NA MISTURA DESTAS	108
4.6.1	Validação dos modelos de calibração	115
4.7	ÁREA INTERFACIAL DA COLUNA DE PAREDE MOLHADA COM PROMOTOR DE PELÍCULA	116
4.8	COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA FASE GASOSA – k_{Ga}	118
4.9	ABSORÇÃO DE CO ₂ NA SOLUÇÃO AQUOSA DA MISTURA MDEA E PZ120	
4.10	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PZ SOBRE O PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO ₂ NA SOLUÇÃO AQUOSA DA MISTURA MDEA E PZ127	

4.11	COMPARAÇÃO DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, K_{Ga} , ENTRE AS AMINAS INDIVIDUAIS MDEA E PZ E A MISTURA DESTAS	130
4.12	DIMENSIONAMENTO DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO A PARTIR DE DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO.....	132
4.13	ESTUDO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE CO_2 NA SOLUÇÃO CARBONATADA DE 10% PZ-20% MDEA EM SISTEMA DE SEMIBATELADA	137
4.13.1	Dessorção de CO_2 da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA em sistema de semibatelada nas temperaturas de 353, 363 e 368 K	138
4.13.2	Efeito da velocidade da fase gasosa sobre o processo de dessorção de CO_2 na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA em sistema de semibatelada	149
5	CONCLUSÕES.....	155
6	SUGESTÕES	157
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158
	APÊNDICE A - Procedimento de cálculo para o dimensionamento de uma coluna de absorção	173
	APÊNDICE B - Procedimento de cálculo para estimativa do coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase líquida, K_{La} , na dessorção de CO_2	184

1 INTRODUÇÃO

A remoção e captura de CO₂ de uma mistura de gases é essencial em muitos processos industriais, como na produção de biocombustíveis ou na produção de gás de síntese entre outros, mas, principalmente visando-se a redução da emissão deste gás para a atmosfera (KOHL et al., 1985; WILCOX, 2012; EIMER, 2014).

Atualmente, existem diferentes tecnologias disponíveis para captura ou separação do CO₂ de uma corrente gasosa, tais como: absorção física ou química, adsorção (física ou química), método criogênico e separação com membranas. O processo de absorção química é o mais utilizado por apresentar uma maior taxa de remoção em relação aos outros métodos (ZARZYCKI e CHACUK, 1993; KOHL et al., 1985).

O processo de absorção química envolve o uso de uma solução absorvente, na qual o componente gasoso é absorvido através de uma reação química. Um dos absorventes bastante empregados industrialmente para absorção de CO₂ são as aminas, as quais podem ser classificadas em três categorias: aminas primárias, secundárias e terciárias. Entre as aminas primárias, destaca-se a monoetanolamina (MEA), entre as aminas secundárias, a dietanolamina (DEA) e a diisopropanolamina (DIPA) e entre as aminas terciárias, a metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA) (KOHL et al., 1997; MANDAL et al., 2003; MORES et al., 2011).

A MEA distingue-se por sua maior reatividade. Mas, há várias desvantagens associadas ao uso da MEA, como por exemplo, o problema operacional de corrosão, perda do solvente devido à sua elevada pressão de vapor que é maior em relação às outras aminas, degradação térmica e principalmente, a necessidade da alta carga térmica na etapa de regeneração (KOHL et al., 1997; VEAWAB et al., 1999; EIMER, 2014). A DEA é outra amina bastante empregada para o tratamento de gases ácidos, porém, é menos reativa que a MEA, mas, apresenta várias vantagens como a maior resistência à degradação térmica; é menos corrosiva e menos volátil. A MDEA por sua vez apresenta uma menor taxa de remoção de CO₂, mas mostra-se altamente resistente à degradação térmica, tem uma baixa pressão de vapor em relação às aminas primárias e secundárias e tem um valor baixo de entalpia de reação, o que conduz a uma menor demanda térmica para a etapa de regeneração em comparação à MEA, DEA e outras aminas tradicionais (KOHL et al., 1997; MUDHASAKUL et al., 2013).

De acordo com Bishnoi e Rochelle (2000); Derks et al. (2005); Samanta e Bandyopadhyay (2007); Freeman et al. (2010) e Rochelle et al. (2011) recentemente, outra amina tem recebido considerável importância, devido ao seu efeito “acelerador” na velocidade da absorção de CO_2 , a piperazina (PZ). Esta amina tem uma velocidade de reação com o CO_2 muito superior à MEA e às outras aminas tradicionais, em que pode ser usada em baixas concentrações e ter o mesmo ou um melhor desempenho de absorção que as aminas tradicionais. Esta amina é resistente à degradação térmica, menos corrosiva e menos volátil, mas, tem uma baixa solubilidade na água (~19% m/m a 25 °C), a qual é outra razão para ser usada em baixas concentrações.

De modo recente, uma alternativa interessante é o uso de misturas de aminas, e segundo Mandal e Bandyopadhyay (2006), o intuito é de combinar uma amina de maior reatividade com outra amina de menor reatividade, nesse sentido citam-se as misturas: amina primária e secundária, amina primária e terciária ou amina secundária e terciária. A importância do uso de misturas de aminas deve-se à possibilidade de combinar as diferentes propriedades químicas e físicas destas, e reduzir as características desfavoráveis, principalmente à referida com a demanda térmica para a recuperação do absorvente (TOBIESEN e SVENDSEN, 2006; SAKWATTANAPONG et al., 2009; KREANGKRAI et al., 2010; LEVENTE et al., 2011).

De acordo com as considerações anteriores, tanto as características da MDEA como da PZ fazem interessante o seu estudo, como uma mistura, no processo de absorção e dessorção de CO_2 , pois, a principal característica da MDEA é que requer uma menor quantidade de energia para sua regeneração, e a baixa velocidade de absorção de CO_2 pode ser compensada pela alta velocidade de absorção de CO_2 da PZ.

Na literatura científica, há poucos estudos sobre a absorção de CO_2 na mistura MDEA e PZ (ZHANG et al., 2001; EDALI et al., 2010; ZOGHI et al., 2012; MUDHASAKUL et al., 2013) e, principalmente, não foram encontrados dados sobre a dessorção de CO_2 na solução carbonatada da mistura MDEA e PZ.

Diferentes sistemas e dispositivos de absorção são usados para estudar o processo de absorção, tais como coluna de disco, coluna de jato líquido, torres com recheio, sistema batelada entre outros. A coluna de parede molhada também pode ser empregada para realizar testes de absorção em escala de laboratório. Este tipo de dispositivo permite trabalhar com baixas vazões e usar pequenas quantidades de reagentes (SPEDDING e JONES, 1988). Também existe a possibilidade de colocar um promotor de película dentro de uma coluna de parede molhada, para aumentar a área interfacial de transferência de massa. Um modelo deste tipo de coluna com promotor de película foi usada por Salvagnini e Taqueda (2004), como um evaporador de película líquida descendente para medir a taxa de evaporação da água.

A avaliação de um dispositivo de absorção ou dessorção pode ser realizada através da determinação de diferentes parâmetros de transferência de massa, tanto da fase gasosa como da fase líquida. Para tanto, faz-se importante o uso de técnicas que permitam a quantificação dos diferentes componentes químicos em ambas as fases. Dentre as técnicas mais modernas, a espectroscopia no infravermelho integrada com o método de regressão multivariada revela-se importante na quantificação simultânea dos diferentes componentes em uma mistura (ADAMS, 1995). Sendo um método relativamente novo, na literatura têm-se poucos trabalhos reportados sobre a aplicação desta técnica na quantificação dos diferentes componentes nos processos de absorção e dessorção de CO_2 em aminas. Entretanto, em crescimento devido as diferentes vantagens como a obtenção de resultados de forma rápida e a quantificação dos diferentes componentes na mistura destas (JACKSON et al., 2009; MERGLER et al., 2011; VOGT et al., 2011).

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo o estudo do processo de absorção e dessorção de CO_2 na solução aquosa da mistura metildietanolamina e piperazina, com o auxílio da técnica de espectroscopia no infravermelho para a quantificação dos diferentes componentes químicos envolvidos nestes processos.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi estudar o processo de absorção e dessorção de CO_2 na solução aquosa de metildietanolamina e piperazina.

E os objetivos específicos foram:

- a) Estudar a reação entre o CO_2 e a mistura MDEA e PZ através do monitoramento por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho.
- b) Determinar modelos de calibração por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho para a quantificação do CO_2 gasoso, assim como, as diferentes aminas dissolvidas na fase líquida.
- c) Avaliar o desempenho de absorção da mistura MDEA e PZ em uma coluna de parede molhada através do coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase gasosa.
- d) Quantificar o parâmetro cinético-difusivo do transporte de massa na fase líquida para o sistema de absorção de CO_2 na mistura MDEA e PZ.
- e) Estudar o processo de dessorção de CO_2 na solução carbonatada da mistura MDEA e PZ em um sistema de semibatelada.
- f) Obter o coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase líquida para o processo de dessorção em sistema semibatelada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentada uma descrição sobre: a) o processo de absorção e dessorção de gases em líquidos; b) a espectroscopia no infravermelho; c) o método de calibração multivariada PLS (Partial Least Square Regression) e d) o funcionamento de uma coluna de bolhas.

2.1 ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE ABSORÇÃO DE GASES

A absorção de gases é um processo muito usado em plantas industriais, como na preparação ou obtenção de um insumo, assim como na purificação de um produto ou na remoção de um ou mais componentes de uma mistura gasosa. Nesta operação, ocorre o transporte de matéria desde a fase gasosa para a fase líquida, que pode ser unicamente físico ou através de uma reação química. O principal efeito da reação química é o aumento da velocidade de transferência de massa, proporcionando, assim, colunas com dimensões menores (HOBLER, 1966; TREYBAL, 1981; ZARZYCKI e CHACUK, 1993).

A difusão molecular em um meio estacionário refere-se ao movimento ou migração das moléculas de uma substância desde uma região de maior concentração à outra região de baixa concentração, o que constitui a força motriz. No caso de uma corrente contínua de um fluido, além da difusão molecular, também tem-se o transporte de massa por convecção, onde o fluido é transportado de uma região a outra devido ao escoamento contínuo (SHERWOOD e PIGFORD, 1975). Este aspecto de transferência de massa pode ser ilustrado com base na teoria de Lewis e Whitman, conhecida como o modelo do filme duplo. Existem outros modelos de transferência de massa, tais como: o modelo de penetração, proposto por Higbie; e o modelo da superfície renovada, proposto por Danckwerts; contudo, o modelo do filme duplo é o mais utilizado (TREYBAL, 1981).

O modelo do filme duplo sugere que duas fases, como por exemplo, um gás e um líquido, estão em equilíbrio na interface, o que faz com que não exista resistência ao transporte de massa na interface e que toda a transferência de massa é definida nas duas camadas adjacentes à interface. Este modelo pode ser ilustrado como na Figura 2.1.

Figura 2. 1 – Perfil de concentrações gás-líquido segundo a teoria do filme duplo.

Fonte: Sherwood e Pigford (1975)

Segundo a teoria do filme duplo, na região adjacente à interface gás-líquido, a transferência de massa ocorre apenas por difusão. Assim também, as concentrações no seio de ambas as fases são admitidas como uniformes (SHERWOOD e PIGFORD, 1975; TREYBAL, 1981).

A transferência de massa de um soluto A desde a interface para o seio da fase líquida, como mostra-se na Figura 2.1, pode ser expressa pela eq.(1).

$$N_A = k_L(C_A^i - C_A^b) \quad (1)$$

sendo N_A o fluxo de transferência de A ($\text{mol/m}^2\text{s}$), k_L o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (m/s), C_A^i e C_A^b as concentrações na interface e no seio do líquido (mol A/m^3), respectivamente. A concentração C_A^i é a concentração naquela microregião da fase líquida na interface, e está diretamente relacionada com a concentração y_A^i da microregião no lado da fase gasosa. Assim, a relação entre y_A^i e C_A^i é dada por uma relação de equilíbrio, que no caso diluído é expresso pela eq.(2).

$$y_A^i = mC_A^i \quad (2)$$

em que m é a constante de equilíbrio. Esta hipótese implica que não há nenhuma

resistência ao transporte de massa na interface, quando o componente A é transferido da fase gasosa para a fase líquida.

De acordo com Sherwood e Pigford (1975), as concentrações no seio de ambas as fases, y_A^b e C_A^b , podem ser determinadas experimentalmente, mas para se determinar o valor de k_G ou k_L , seriam necessários os valores de y_A^i e C_A^i . Segundo Foust et al. (1987) e Asano (2006), as concentrações na interface de ambas as fases são de difícil determinação experimental, pois não seria possível se retirar uma amostra da região da interface gás-líquido. Aliás, as espessuras dos filmes são microscópicas, e, portanto, não podem ser determinadas de maneira direta as concentrações na interface. E, por consequência, não se pode determinar diretamente os parâmetros k_G ou k_L .

Na prática, esses coeficientes podem ser obtidos indiretamente utilizando algumas técnicas, por exemplo, eliminando a resistência da fase líquida ou da fase gasosa, colocando-se alguma substância que reaja rapidamente com a substância A. Portanto, é mais prático expressar o fluxo de transferência de massa em termos do coeficiente global de transferência de massa K_G ou K_L . Assim, o fluxo de transferência de massa, N_A , é expresso em função das concentrações C_A^b e y_A^b , passíveis de serem medidas como na eq.(3) e eq.(4).

$$N_A = K_L (C_A^* - C_A^b) \quad (3)$$

$$N_A = K_G P (y_A^b - y_A^*) \quad (4)$$

sendo C_A^* a concentração de A que estaria em equilíbrio com o seio da fase gasosa, y_A^b , e C_A^b a concentração de A no seio da fase líquida; y_A^* a concentração de A na fase gasosa que estaria em equilíbrio com o seio da fase líquida, C_A^b .

A resistência ao transporte de massa é expressa pelo inverso do coeficiente de transferência de massa e de acordo com a teoria do filme duplo representado pela eq.(5) ou eq.(6), a soma das resistências à transferência de massa de cada fase é igual à resistência global (TREYBAL, 1981; FOUST et al., 1987; THEODORE e RICCI, 2010).

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (5)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{Hk_G} + \frac{1}{k_L} \quad (6)$$

sendo H a constante de proporcionalidade da lei de Henry, a qual pode ser definida como a relação entre as concentrações molares de um composto em sua fase vapor e em sua fase líquida, em estado de equilíbrio, em que numa solução diluída, a concentração de A na fase líquida tende a zero.

Os coeficientes individuais levam em conta apenas o mecanismo de transporte de massa, enquanto que o coeficiente global, além do mecanismo de transporte, expressa a informação sobre o equilíbrio através do parâmetro H. Na prática, os coeficientes globais são os que permitem o dimensionamento de um equipamento e estes podem ser obtidos através de medidas experimentais (SHERWOOD e PIGFORD, 1975; TREYBAL, 1981).

2.1.1 Teoria da absorção com reação química

O efeito da reação química no processo de absorção de um gás produz um aumento na velocidade de transferência de massa do gás. Esquematicamente, pode-se admitir que um soluto A (gás) é absorvido a partir de uma mistura de gases por uma solução líquida (substância B), e reagem entre si, o que pode ser expresso pela eq. (7).

O processo de transferência de massa do componente A pode ser descrito através das seguintes etapas (SHERWOOD e PIGFORD, 1975):

- a) Inicialmente, o componente A difunde-se desde o seio da fase gasosa até a interface gás-líquido.
- b) O componente gasoso A difunde-se através da interface em direção à fase líquida.
- c) No caso do componente B, ele difunde-se, de forma simultânea, desde o seio da fase líquida para à interface. Na fase líquida, perto da interface gás-líquido, tem-se uma região onde o componente A reage com o componente B.

d) O produto formado na reação química, o componente C, difunde-se na direção do seio do líquido, em função do gradiente gerado pela reação química.

As etapas b), c) e d) ocorrem simultaneamente e em série com a etapa a). Se a etapa a) for a etapa limitante, sua velocidade é bem inferior à velocidade das etapas b), c) e d), assim, o processo global não é influenciado pela reação química e pode ser tratado como uma absorção puramente física. No caso do processo de transferência de massa com reação química, só se justifica quando o fenômeno resultante das etapas b), c) e d) possui velocidade maior quando comparada à da etapa a).

O efeito do incremento na velocidade de transferência de massa devido à reação química é descrito através do parâmetro denominado fator de aumento (E). Portanto, o fluxo de transferência de massa, N_A , passa a ser expresso conforme a eq.(8) (SHERWOOD e PIGFORD, 1975).

$$N_A = E k_L (C_A^i - C_A^b) \quad (8)$$

O fator de aumento indica a proporção de incremento na velocidade de transferência de massa com reação química em relação à velocidade de transferência de massa por absorção física. Matematicamente, é expresso pela eq.(9).

$$E = \frac{(k_L)_{\text{quim}}}{(k_L)_{\text{fis}}} \quad (9)$$

onde $(k_L)_{\text{fis}}$ é o coeficiente de transferência de massa referido à absorção física, e $(k_L)_{\text{quim}}$ representa o coeficiente de transferência de massa na presença de uma reação química. Daqui para diante, o parâmetro $(k_L)_{\text{fis}}$ será referido como k_L . Portanto, o fluxo de transferência de massa será expresso em função do fator de aumento, como indicado na eq.(8). Nesse sentido, a equação da teoria do filme duplo é expressa segundo a eq.(10) (SHERWOOD e PIGFORD, 1975; TREYBAL, 1981; ASANO, 2006).

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{E k_L} \quad (10)$$

Em equipamentos de absorção de gases, é mais prático apresentar o coeficiente de transferência de massa baseado na unidade do volume da coluna, portanto, pode ser expresso pela eq.(11).

$$\frac{1}{K_{Ga}} = \frac{1}{k_{Ga}} + \frac{H}{E k_{La}} \quad (11)$$

Aparentemente, o coeficiente volumétrico global de transferência de massa (K_{Ga}) pode ser diretamente determinado pela eq.(11), a partir do conhecimento dos diferentes parâmetros associados às duas fases, gás e líquido, que formam o filme duplo. Mas, este enfoque não é extensamente usado porque a determinação dos coeficientes de transferência de massa individuais envolve o uso de técnicas complexas. Uma abordagem prática é medir o perfil de concentração do componente absorvido ao longo da coluna de absorção ou simplesmente medir a concentração do componente A no gás tanto na entrada como na saída da coluna. Adotando-se as seguintes premissas:

- a) A fase líquida e a fase gás são formalmente tratadas como misturas ideais,
 - b) Regime estacionário,
 - c) A variação da pressão ao longo da coluna é considerada insignificante,
- e, pela aplicação de um balanço de massa na fase gasosa em um elemento de volume diferencial, dV , de uma coluna de absorção obtém-se a eq.(12), a qual pode ser usado para calcular o parâmetro K_{Ga} (AROONWILAS e VEAUWAB, 2004; TREYBAL, 1981).

$$K_{Ga} = \frac{\tilde{G}_I}{P (y_A^b - y_A^*)} \frac{d\left(\frac{y_A}{1 - y_A}\right)}{dz} \quad (12)$$

A eq.(12) pode ser avaliada em função das concentrações da entrada e da saída da fase gasosa da coluna, como mencionado anteriormente, e assim, obter-se um valor médio do parâmetro K_{Ga} .

2.2 REAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO COM AMINAS

As aminas tais como a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA), entre outras, têm sido empregadas como uma boa alternativa para remover o CO_2 de uma mistura de gases (KOHL e RIESENFELD, 1985; WILCOX, 2012; EIMER, 2014).

A reação entre o CO₂ e uma amina primária ou amina secundária em meio aquoso acontece em duas etapas; este mecanismo foi proposto, originalmente, por Caplow (1968) e retomado por Danckwerts (1979):

a) na primeira etapa, produz-se um complexo intermediário denominado “*zwitterion*” conforme a eq.(13),

b) a segunda etapa compreende a desprotonação do *zwitterion* por uma base B como mostra-se na eq.(14).

Os produtos formados nesta reação são o carbamato de amina (R₁NH-COO⁻) e a base protonada (BH⁺). k₁ e k₋₁ são as constantes cinéticas da reação de formação e reação inversa do *zwitterion*, respectivamente. k_B é a constante cinética de desprotonação do *zwitterion*.

Se a base “B” na reação da eq.(14) for a própria amina, tem-se a reação global indicada na eq.(15).

Esta reação é considerada de primeira ordem em relação ao CO₂, e, de primeira ordem em relação à amina, portanto, corresponderia a uma reação de segunda ordem global, e é classificada como reação rápida. Este mecanismo é válido quando se tem aminas primárias ou secundárias (BLAUWHOFF et al. 1983; GLASSCOCK et al., 1991; BISHNOI e ROCHELLE, 2000).

Nos últimos anos, o interesse em usar uma amina terciária como a “metildietanolamina” tem aumentado significativamente, devido às vantagens desta amina em relação às aminas convencionais como a MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina), DIPA (diisopropanolamina) e TEA (trietanolamina) entre outras. Estas vantagens estão relacionadas à sua maior capacidade de absorção, baixa pressão de vapor, maior resistência à degradação térmica, menor corrosão em relação à MEA, e principalmente a baixa demanda térmica para sua regeneração (DONALDSON e NGUYEN, 1980; BLAUWHOFF et al., 1983; KIERZKOWSKA-

PAWLAK et al., 2012). Mas, a MDEA tem uma baixa velocidade de reação com o CO₂ em condições de pressão e temperatura ambiente, por essa razão ela é usada em combinação com uma amina primária ou secundária.

Como indicado anteriormente, tanto uma amina primária como uma amina secundária reagem diretamente com o CO₂ para formar o carbamato, mas no caso de uma amina terciária, ela não reage diretamente com o CO₂, mas age como um catalisador na hidrólise deste gás para formar bicarbonato. Este mecanismo foi inicialmente proposto por Donaldson e Nguyen (1980) conforme a eq.(16).

Posteriormente, autores como Blauwhoff et al. (1983), Barth et al. (1984), Rinker et al. (1995), Ko e Li (2000) entre outros, corroboraram a validade deste mecanismo, mas ainda existe uma discrepância em relação à interpretação dos dados cinéticos (determinados a 298 K) 4,8; 3,2; 6,2 e 5,4 m³ kmol⁻¹ s⁻¹, respectivamente.

2.2.1 Absorção de CO₂ na mistura de metildietanolamina e piperazina

O uso de misturas de aminas vem recebendo maior interesse nos últimos anos, pois pode-se combinar as características favoráveis e diminuir as características desfavoráveis delas. Três principais características podem ser aproveitadas: a primeira é a combinação da alta velocidade de reação das aminas primárias e secundárias com a baixa velocidade de reação das aminas terciárias; a segunda é combinar a maior proporção estequiométrica das aminas terciárias (1 mol CO₂/1 mol Amina) com a menor proporção estequiométrica das aminas primárias e/ou secundárias (0,5 mol CO₂ /1 mol Amina); e a terceira está relacionada à combinação do aspecto térmico, relacionada à demanda de energia térmica para a dessorção de CO₂ e consequente recuperação do líquido absorvente (SEO e HONG, 2000; XIAO et al., 2000; MANDAL e BANDYOPADHYAY, 2006; SAKWATTANAPONG et al., 2009; BOUGIE e ILIUTA, 2010). De acordo com Robinson et al. (2012), as aminas que formam o bicarbonato como produto da reação com o CO₂ precisam de uma menor carga térmica para recuperar o líquido absorvente. E no caso das aminas que formam o carbamato como produto da reação com o CO₂, precisam de maior carga térmica para sua regeneração.

Chakravarty et al. (1985) mostraram que a adição de uma pequena quantidade de uma amina primária (MEA) sobre uma amina terciária (MDEA) aumenta a velocidade de absorção do CO₂ em relação às aminas individuais, e principalmente melhora as características em relação à demanda térmica no processo de recuperação das aminas. Glasscock et al. (1991) apresentaram dados experimentais sobre a velocidade de absorção de CO₂ em misturas de MEA e MDEA e DEA e MDEA, indicando que há um aumento na velocidade de absorção.

Mandal e Bandyopadhyay (2006) estudaram o processo de absorção de CO₂ na mistura de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) e MEA, e compararam os resultados experimentais com os resultados obtidos pela simulação matemática. As previsões das velocidades de absorção do CO₂ do modelo apresentaram boa concordância com os resultados experimentais na mistura estudada. Assim também, verificaram que a adição de pequenas quantidades de MEA sobre uma solução aquosa de AMP aumenta significativamente a taxa de absorção.

De acordo com Hagewiesche et al. (1995), a adição de pequenas quantidades de MEA a uma solução de MDEA resulta em um aumento na taxa de absorção de CO₂. A MDEA participa como um agente neutralizador dos prótons resultantes da reação do CO₂ com a MEA (expresso na eq.(18)). Este tipo de interação entre as duas aminas contribui no aumento da velocidade de absorção do CO₂. Este mecanismo é ilustrado na eq.(17) e eq.(18).

Aronu et al. (2011) concluíram que o uso de aminas terciárias, que têm baixa reatividade, misturadas com uma de maior reatividade (amina primária ou secundária), pode não ter um bom desempenho de absorção do CO₂ em relação às misturas baseadas em MEA, DEA e outras aminas, mas, essa desvantagem pode ser compensada na energia requerida para regenerar o absorvente, a parte mais crítica do processo de dessorção do CO₂.

Bonenfant et al. (2003) indicaram que uma amina terciária como TEA (trietanolamina) requer menos energia para a sua regeneração em relação à MEA,

triethylamina, piridina, pirolirina, 2-(2-aminoetilamina) etanol (AEE) e N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina (AEP-DNH₂).

Sakwattanapong et al. (2005) estudaram o processo de dessorção para diferentes misturas de aminas, e observaram que a mistura MEA-AMP (2-amino-2-metil-1-propanol) requer menos carga térmica que as misturas MEA-MDEA e DEA-MDEA.

Mais recentemente, outra amina tem recebido considerável importância, devido ao seu efeito “acelerador” na velocidade da absorção de CO₂, a piperazina (PZ). Esta amina tem uma estrutura molecular cíclica, e possui dois átomos de nitrogênio na sua estrutura como se mostra na Figura 2.2. Esta amina é considerada como um dos promotores mais efetivos da velocidade de absorção de CO₂ em relação às aminas primárias ou secundárias (APPL et al., 1982; BISHNOI E ROCHELLE, 2000; SAMANTA e BANDYOPADHYAY, 2007; DERKS et al., 2006).

Figura 2. 2 – Representação da estrutura da piperazina (PZ)

A PZ tem uma baixa solubilidade a água em temperatura ambiente (~ 19 % massa/massa), portanto, é usada em baixas concentrações, a fim de evitar a sua precipitação. Segundo Bishnoi e Rochelle (2000) e Samanta e Bandyopadhyay (2007), a reação entre o CO₂ e a piperazina segue o mecanismo de reação similar à de uma amina primária ou secundária. Este mecanismo é ilustrado através da eq.(19) e eq.(20).

Na primeira etapa, forma-se o componente intermediário, o *zwitterion*, segundo a eq.(19).

Na segunda etapa, o *zwitterion* é desprotonado por uma base, que neste caso pode ser a própria piperazina, conforme a eq.(20).

Os produtos formados na eq.(20) são o carbamato de piperazina e a piperazina protonada.

Segundo Bishnoi e Rochelle (2000) e (2002), Derks et al. (2006) e Samanta e Bandyopadhyay (2011), os produtos da reação entre o CO₂ e a piperazina podem reagir com moléculas de CO₂ adicionais, de acordo com a eq.(21) e eq.(22).

em que a base B pode ser alguma base presente na solução (piperazina, PZ; piperazina protonada, PZH⁺; carbamato de piperazina, PZCOO⁻ ou H₂O).

Segundo Samanta e Bandyopadhyay (2007), nos últimos anos, a piperazina tem sido bastante estudada devido ao seu efeito acelerador da velocidade de absorção de CO₂, mesmo em baixas concentrações, quando misturada com outras aminas.

Lin et al. (2008) reportaram que a velocidade de absorção de CO₂ no AMP (2-amino-2-metil-1-propilamina) é melhorada pela adição de PZ, e que um aumento na concentração de PZ incrementa a taxa de absorção de CO₂. Eles estudaram este processo em um sistema de separação por membranas.

Tan e Chen (2006) compararam o desempenho de absorção de CO₂ em PZ, MEA, AMP e MDEA, e nas diferentes misturas destas, baseadas na PZ, em um sistema de recheio rotatório. Concluíram que a PZ teve um melhor desempenho de absorção em relação às outras aminas, e para as misturas MEA e PZ e AMP e PZ, houve um aumento na taxa de remoção do CO₂. Portanto, a velocidade de reação da PZ na mistura desempenha um papel importante na avaliação do parâmetro K_{Ga}.

Segundo Lu et al. (2007), a taxa de absorção de CO₂ na mistura MDEA e PZ aumenta em função da concentração da PZ, e de acordo com Dugas e Rochelle (2009), a PZ tem velocidade de absorção entre 2 a 3 vezes maior do que em comparação com a MEA; este fato foi concluído após terem sido desenvolvidos ensaios experimentais na condição da mesma concentração de PZ e MEA.

Zhang et al. (2001) estudaram a reação química entre uma fase gasosa de CO₂ puro e a solução aquosa de MDEA e PZ (nas proporções de 50/3 e 50/10% massa/massa) em uma coluna de disco, na faixa de temperatura de 303-343 K e

pressão de 1 atm e concluíram que a reação entre a PZ e CO_2 pode ser considerada de pseudo-primeira ordem e no regime rápido, mesmo que se tenha, de forma paralela, a reação entre o CO_2 e MDEA. Reações relacionadas à absorção de CO_2 na mistura PZ/MDEA.

Edali et al. (2010) estudaram a cinética da reação química entre o CO_2 e uma solução carbonatada de MDEA e PZ (formada de diferentes proporções, 27/3, 24/6 e 21/9% massa/massa) em um absorvedor de jato laminar, na faixa de temperaturas de 313 a 333 K. Foram usadas diferentes vazões de líquido e uma fase gasosa formada de CO_2 puro (sem nenhum gás diluente). Inicialmente desenvolveram a simulação matemática, baseada tanto nos mecanismos de reação química proposta por Bishnoi e Rochelle (2002), assim como as diferentes correlações para o parâmetro cinético-termodinâmico propostas na literatura. Posteriormente, a parte experimental consistiu em medir a quantidade de CO_2 (através de um bolhômetro) que foi absorvido pela solução líquida. E concluíram que o modelo matemático produz resultados pertos dos experimentais.

Zoghi et al. (2012) estudaram o efeito da adição de aminas aceleradoras em uma solução aquosa de MDEA sobre a velocidade de absorção de CO_2 . Entre estas aminas aceleradoras, estão a PZ, DIPA, AMP, DGA e AEEA. Os ensaios foram realizados em um sistema de batelada que possui um agitador de pás, onde o CO_2 puro foi alimentado desde um recipiente, que está conectado a uma ponteira mergulhada na solução líquida. A quantidade de CO_2 absorvido na solução líquida foi medida através do registro da queda de pressão no recipiente. Os ensaios foram realizados na faixa de temperaturas de 23,1 a 27,7 °C e pressão de 10 atm.

Mudhasakul et al. (2013) desenvolveram um modelo matemático de simulação da absorção de CO_2 na mistura 45% MDEA- 5% PZ (massa/massa), para as condições de 25°C e 42,2 bar na corrente gasosa e 52°C e 41,6 bar na corrente líquida, como um pacote de software para ser introduzido no programa ASPEN.

Na literatura citada nos parágrafos anteriores, foram usados diferentes dispositivos para estudar o processo de absorção de CO_2 na mistura MDEA e PZ, alguns destes são citados na Tabela 2.1.

Tabela 2. 1 – Estudos experimentais da absorção de CO₂ na mistura MDEA e PZ

Fonte	Concentração de aminas	Carga de CO₂ na solução líquida (mol CO₂/mol amina)	Concentração de CO₂ na fase do gás (%mol/mol)	Temperatura (K)	Dispositivo
Zhang et al. (2001)	MDEA/PZ (%m/m): 50/3; 50/10	0,0 – 0,53	74,3 - 97,6	303-343	Coluna de disco – escala laboratório
Bishnoi e Rochelle (2002)	0,6 Molar PZ/ 4 Molar MDEA	0,0011-0,0056 baixa carga de CO ₂ 0,013-0,311 0,244-0,625	0,015 - 0,29 (kPa) 1,08–27,3 (kPa) força motriz baixa 97 – 175 (kPa) Força motriz alta	295-343 313-343 313	Coluna de parede molhada
Lu et al. (2005)	2 Molar MDEA/0,5 Molar PZ	0	0,1	292-297	Contactador de membrana de fibra oca
Idem et al. (2009)	MDEA/PZ (%m/m): 27/3; 24/6; 21/9	0,0095-0,33	CO ₂ puro	313-333	Jato laminar
Edali et al. (2010)	MDEA/PZ (%m/m): 27/3; 24/6; 21/9	0,0095 – 0,33	CO ₂ puro	313-333	Jato laminar
Samanta e Bandyopadhyay (2011)	1,89-2,41 Molar MDEA/0,24-0,95 Molar PZ	0	2-14	298-313	Coluna de parede molhada

2.3 TEORIA DA DESSORÇÃO

A dessorção química é um processo complexo que envolve reações químicas, transferência de massa, assim como o escoamento bifásico.

O propósito primário da dessorção é a recuperação de um ou mais gases desejáveis ou remover gases absorvidos indesejáveis de um líquido. A dessorção é uma etapa do sistema de absorção – dessorção. No processo de dessorção, o solvente utilizado na coluna de absorção é regenerado e utilizado de novo para a absorção (SHAH e SHARMA, 1976).

O processo de regeneração geralmente é efetuado por meio do aquecimento da solução líquida até altas temperaturas, sendo assim um processo endotérmico, e para este propósito, é usada uma corrente de vapor ou algum gás inerte como um agente de dessorção (TREYBAL, 1981). De acordo com Eimer (2014), a temperatura de dessorção é definida pela pressão de operação no equipamento, onde geralmente trabalha-se na temperatura de ebulição da solução. Segundo Shah e Sharma (1976), a operação de absorção pode ser realizada em alta pressão, porque favorece a solubilidade do gás no líquido, mas, o processo de dessorção é recomendável que seja realizado à pressão atmosférica para promover uma alta força motriz na fase do gás.

Segundo Cadours et al. (1997), o vapor usado durante o processo de dessorção é gerado a partir da própria solução líquida, através de um refulvador instalado no fundo da coluna, e logo depois é recuperado através de um condensador instalado na saída do topo da coluna. O vapor condensado é retornado para a coluna de dessorção.

Cabe ressaltar que, na literatura científica, há poucos trabalhos publicados sobre a teoria de dessorção, assim como dados sobre o processo de dessorção de CO₂ de aminas. De acordo com Danckwerts (1970), a teoria de dessorção pode ser entendida como o processo inverso da absorção, mas, segundo Kierzkowska-Pawlak e Chacuk (2010), o processo de dessorção não é tão simples assim. Estes mediram a velocidade do processo de absorção e dessorção do CO₂ a partir de uma solução carbonatada de N-metil-2-pirrolidona em sistema de batelada, e os resultados mostraram que as velocidades de absorção e dessorção eram diferentes.

Yeh et al. (2001) estudaram tanto o processo de absorção quanto o de dessorção de CO₂ em uma coluna com recheio (Sulzer BX gauze) e reportaram que o processo de dessorção de CO₂ no solvente AMP (2-amino-2-metil-1-propanol) precisa de menos carga térmica em relação à dessorção de CO₂ da MEA (monoetanolamina), devido ao calor mais baixo de reação.

Dugas e Rochelle (2009) determinaram a velocidade de dessorção de CO₂ nas aminas MEA e PZ nas temperaturas de 40 e 60 °C, e observaram que a velocidade de dessorção de CO₂ na solução de PZ é duas a três vezes maior que a de MEA, para os mesmos valores de pressão.

Jamal et al. (2006 a,b) estudaram o processo de dessorção de CO₂ na faixa de temperaturas de 60 a 110 °C e usaram um dispositivo de superfície curvada, em que a parte superior é a metade de uma esfera, e a parte inferior é semelhante a um funil. O líquido é introduzido no tubo do funil e atravessa pelo canal oco situado no eixo central do hemisfério e trasborda molhando toda a superfície curvada formando um filme líquido fino. A área interfacial é igual à área superficial do hemisfério. Empregaram-se diferentes absorventes como MEA, DEA, MDEA e AMP, sendo obtidos resultados experimentais assim como resultados da modelagem matemática, na qual usaram os valores das constantes cinéticas medidas nas condições de absorção na temperatura de 60 °C. Concluíram que a extrapolação dos dados cinéticos, determinados na etapa de absorção, para realizar os cálculos do processo de dessorção, eram diferentes aos medidos experimentalmente, isso mostra que o processo de dessorção não é simplesmente o processo inverso da absorção, portanto, mais variáveis devem ser consideradas.

De acordo com Pasiuk-Bronikowska e Rudzinski (1981) e Ishikawa et al. (1986), o processo de dessorção compreende dois mecanismos. Dependendo do grau de concentração do gás dissolvido na fase líquida, pode-se ter a dessorção por meio de formação de bolhas (*bubbling desorption*) ou a dessorção difusiva (*quiescent desorption*). O primeiro caso se dá em soluções supersaturadas, que devido à exposição a um meio com uma pressão superficial menor do que a supersaturação, tem-se a formação de bolhas no interior do líquido, as quais ascendem através do líquido. O segundo caso se dá em soluções de baixa supersaturação, onde o gás

difunde-se através da fase líquida até a interface gás-líquido em uma forma análoga ao processo de absorção.

Estes mecanismos de dessorção também foram estudados por Kierzkowska-Pawlak (2007), que usou uma solução de N-metil-2-pirrolidona supersaturada com CO₂, em sistema de batelada, e comparou a velocidade de dessorção em relação à velocidade de absorção. Estas medidas foram realizadas nas mesmas condições de força motriz na fase gasosa e para um valor fixo de supersaturação (σ_0), obtendo-se os resultados expressos na Figura 2.3.

$C_{A,L}$ = concentração do componente A no seio do líquido

$C_{A,L}^i$ = concentração do componente A na interface gás-líquido

Figura 2. 3 – Velocidades de absorção e dessorção de CO₂ em função da força motriz. Fonte: Kierzkowska-Pawlak (2007)

A Figura 2.3 mostra as duas etapas ou mecanismos do processo de dessorção para um dado volume de líquido. A primeira etapa corresponde à dessorção com formação de bolhas (*bubbling desorption*) devido à supersaturação da solução; observa-se que a velocidade de dessorção, N_A , (♦) é muito superior à velocidade de absorção (◊). Nesta etapa, a formação de bolhas é muito intensa, gerando-se certa turbulência na interface gás-líquido o que aumenta o coeficiente de transferência massa e a área interfacial. Sob este efeito, a velocidade de dessorção é

significativamente maior que a velocidade de absorção para a mesma força motriz no gás. De acordo com Kierzkowska-Pawlak e Chacuk (2010), o aumento na velocidade de dessorção surge por causa deste fenômeno. Pois este muda as condições hidrodinâmicas na fase líquida e os modelos de transferência de massa difusivo não podem descrever satisfatoriamente a velocidade de dessorção na forma análoga ao processo de absorção.

De acordo com Shah e Sharma (1976), a geração de bolhas devido à supersaturação pode ser algo desejável ou não, depende do caso. Por exemplo, no caso industrial, precisa-se de uma elevada velocidade de transferência de massa, assim a turbulência interfacial criada pela formação de bolhas devido à supersaturação é algo desejável.

Segundo Kierzkowska-Pawlak (2007), as bolhas na solução líquida podem ser formadas, também, por um mecanismo denominado homogêneo ou um mecanismo denominado heterogêneo. No primeiro caso, a bolha é formada dentro do seio da fase líquida, enquanto que, no segundo caso, a bolha é formada numa terceira fase, que pode ser uma superfície sólida ou sob alguma impureza. Segundo Kierzkowska-Pawlak e Chacuk (2010), a nucleação heterogênea é relativamente mais fácil que a nucleação homogênea, porque não requer uma elevada supersaturação da solução. Na prática, observa-se que a nucleação heterogênea é a que prevalece.

Na Figura 2.3, também pode-se observar que a velocidade de dessorção diminui em função da força motriz. Para menores concentrações de CO_2 na fase líquida, a velocidade de dessorção também diminui e chega a ser igual à velocidade de absorção e a partir daí, tem-se a segunda etapa ou mecanismo denominada dessorção difusiva ou quiescente (*diffusive desorption*). Nesta etapa, a transferência de massa é regida pelo mecanismo de difusão e o modelo de absorção pode ser usado satisfatoriamente para determinar a velocidade de dessorção.

Na primeira etapa, tem-se uma diferença entre as velocidades de dessorção e absorção como mencionado anteriormente, e segundo Kierzkowska-Pawlak (2007), esse efeito foi atribuído à proporção de supersaturação da solução, σ , ilustrado na Figura 2.4.

Figura 2. 4 – Velocidade de dessorção experimental e predito em função da proporção de saturação. Fonte: Kierzkowska-Pawlak (2007)

Na Figura 2.4, pode ser observado que a velocidade de dessorção diminui com a diminuição na supersaturação da solução, e este fenômeno também foi observado por Weiland et al. (1977). Também pode ser observado que, em diferentes valores de supersaturação, a tendência é uma velocidade de dessorção maior em relação à velocidade de absorção (linha reta na Figura 2.4).

De acordo com Eimer (2014), o transporte de massa na dessorção química compreende várias etapas, como descrito a seguir:

- a) no seio da fase líquida, é gerado o componente a ser dessorvido, por meio de uma reação química endotérmica. As temperaturas de dessorção, no caso do uso de aminas, são elevadas ($> 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) e nesta condição, a velocidade da reação química é muito rápida.
- b) o gás dessorvido difunde-se desde o seio do líquido até a interface líquido-gás. Esta etapa não é necessariamente a limitante para a difusão do gás como no caso da absorção.
- c) o gás dessorvido difunde-se através da interface do gás.
- d) logo depois, tem-se a difusão do gás da interface para o seio da fase gasosa.

As etapas a) e b) podem acontecer de forma simultânea, e assim interferem-se mutuamente. O processo global relacionado às etapas a) e b) acontece em série com as etapas c) e d).

A reação química tem dois efeitos distintos sobre o processo de dessorção:

- Afeta a concentração do gás dissolvido no seio do líquido, fazendo que continuamente produza-se o componente a ser dessorvido, e cria-se uma força motriz no líquido que promove a transferência deste no sentido da interface líquido-gás.
- A taxa de transferência de massa pode ser significativamente maior na presença da reação química em relação à ausência dela. Inclusive, pode ser bastante alta de forma a reduzir a resistência à transferência de massa na fase líquida, até o ponto em que seja insignificante em comparação com a resistência na fase gasosa.

Segundo Astarita et al. (1983), o aumento na velocidade de dessorção por causa da reação química pode ser explicado pelo fator de aumento, E . Este parâmetro foi apresentado na eq.(9). Hamborg e Versteeg (2012) reportaram dados sobre o fator de aumento para a reação de MDEA com o CO_2 , tanto para o processo de absorção e dessorção, realizadas nas mesmas condições experimentais, e concluíram que este parâmetro é bastante similar para ambos os processos. Portanto, pode-se indicar que as reações químicas de absorção e dessorção aconteceram no mesmo regime de reação, reação rápida.

De acordo com Kierzkowska-Pawlak e Chacuk (2010), a velocidade de absorção pode ser expressa conforme a eq.(23).

$$N_{A,\text{abs}} = (k_L a) V_L (C_{A,L}^i - C_{A,L}) \quad (23)$$

onde pode ser observada uma dependência linear entre a velocidade de absorção, $N_{A,\text{abs}}$, e a força motriz. V_L é o volume da solução líquida, $C_{A,L}^i$ e $C_{A,L}$ são as concentrações do componente A tanto na interface gás-líquido e no seio do líquido, respectivamente.

Para o processo de dessorção, uma equação similar pode ser escrita e expressa conforme a eq.(24).

$$N_{A,des} = (k_L a)_{des} V_L (C_{A,L} - C_{A,L}^i) \quad (24)$$

Em que $(k_L a)_{des}$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa do processo de dessorção. No processo de dessorção, a transferência de massa ocorre tanto na superfície livre da fase líquida e na interface gás-líquido dentro das bolhas (as quais ascendem constantemente no líquido). Portanto, o coeficiente volumétrico de transferência de massa resulta na contribuição tanto da transferência de massa na superfície do líquido e na interface gás-líquido dentro da bolha de acordo com a eq.(25).

$$(k_L a)_{des} = k_L a + (k_L a)_{bolha} \quad (25)$$

O parâmetro $(k_L a)_{bolha}$ expressa a contribuição sobre a transferência de massa devido às bolhas geradas na fase líquida.

De acordo com Shah e Sharma (1976), as propriedades físicas e químicas do líquido, nas condições de dessorção, são diferentes em relação às usadas no caso da absorção e, portanto, as correlações de parâmetros de transferência de massa determinados para colunas de absorção não são totalmente adequados no projeto de uma coluna de dessorção. E segundo Eimer (2014), na literatura, há poucos dados reportados sobre os parâmetros $k_G a$, a e $k_L a$, determinados sob condições de dessorção (altas temperaturas). Portanto, faz-se necessária a determinação destes parâmetros nessas condições.

Na literatura citada nos parágrafos anteriores, foram usados diferentes dispositivos e soluções para estudar o processo de dessorção de CO_2 em aminas individuais ou na mistura destas, assim como outros solventes. E alguns destes são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2 - Estudos experimentais de dessorção de CO₂ em aminas

Fonte	Concentração de aminas	Carga de CO ₂ na solução líquida (mol CO ₂ /mol amina)	Pressão de dessorção	Temperatura (°C)	Dispositivo
Xu et al. (1995)	4,78 kmol/m ³ MDEA - 0,1 kmol/m ³ PZ	Nenhuma informação	1 atm	40 – 70	Coluna com recheio de anéis raschig (4 mm)
Yeh e Pennline (2001)	MEA (%m/m): 20 AMP (%m/m): 30	10,7 %CO ₂	1 atm	93	Coluna com recheio (BX Gauze)
Bonenfant et al. (2003)	5 (%m/m): NH ₃ , MEA, TEA, trietilamina, AEE, AEPDNH ₂ , piridina, pirrolidina	0,038 – 0,869	1 atm	89-101	Ebulição em Sistema batelada
Jamal et al. (2006 a,b)	MEA (%m/m): 20; DEA (%m/m): 20-25; MDEA (%m/m): 25; AMP (%m/m): 20	0,02 – 0,7	1 – 2 atm	60 – 110	Semi-esfera
Choi et al. (2009)	MEA/AMP (%m/m): 30/0; 18/12; 0/30	0,5 – 1	1 atm	90 – 110	Coluna com recheio de anéis raschig (1/4 pol)
Kierzkowska-Pawlak e Chacuk (2010)	Carbonato de propileno; Éter dimetílico de polietilenoglicol; N-metil-2-pirrolidona	Soluções totalmente saturadas	< 9,9	20, 40 e 50	Sistema batelada com agitação

2.3.1 Coluna de bolhas

Os reatores do tipo coluna de bolhas são simples tanques cilíndricos com distribuidor de gás no fundo, através do qual se dá a dispersão contínua de gás na fase líquida, sob a forma de bolhas. A fase líquida pode estar imóvel, sendo o reator do tipo semibatelada, ou pode estar em fluxo contínuo, sendo o reator do tipo contínuo (BOUAIFI et al., 2001; KANTARCI et al., 2005).

No modo de operação contínua, o gás e a suspensão deslocam-se em forma paralela, no sentido ascendente, dentro da coluna e a suspensão que deixa a coluna pode ser reciclada ao tanque de alimentação. A velocidade superficial do líquido é mantida de modo que seja inferior à velocidade superficial do gás, pelo menos numa ordem de grandeza. No caso do reator semibatelada, a suspensão é mantida na coluna sem alimentação nem saída, e o gás é borbulhado no sentido ascendente dentro da coluna (KANTARCI et al., 2005).

Segundo Shah et al. (1982) e Kantarci et al. (2005), a principal vantagem no uso de uma coluna de bolhas é que possui excelentes características de transferência de calor e massa, ou seja, elevado valor de coeficiente de transferência de calor e massa. Contudo, existe uma grande dificuldade na previsão do valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido do lado do líquido (k_{La}), devido à complexidade da fluidodinâmica do sistema. Pois, este depende de vários fatores como o tamanho da bolha, número de bolhas, distribuição de bolhas, a velocidade da bolha e as propriedades físico-químicas da solução líquida (viscosidade, densidade, entre outras).

De acordo com Shah et al. (1982), Kantarci et al., 2005 e Singh e Majumder (2010), estes dispositivos são de fácil construção, mas, com uma hidrodinâmica bastante complexa dentro da coluna, tanto que o completo entendimento da fluidodinâmica deste equipamento nunca foi alcançado, de forma que a modelagem e o aumento de escala de reatores em colunas de borbulhamento ainda não estão bem desenvolvidos. Este fato pode ser atribuído à grande complexidade da hidrodinâmica e sua dependência com as propriedades físicas de transporte destes sistemas.

Normalmente, em uma coluna de bolhas, pode-se distinguir dois tipos de regimes de escoamento denominados: homogêneo e heterogêneo, como se mostra na Figura 2.5.

Figura 2. 5 – Diagrama esquemático dos diferentes escoamentos de gás em uma coluna de bolhas. Fonte: Bouaifi et al. (2001)

Basicamente, para cada sistema gás-líquido, a formação e a estabilidade destes regimes dependem das velocidades superficiais do gás e do líquido, do distribuidor de gás e da geometria do reator de borbulhamento (KANTARCI et al., 2005).

O regime homogêneo é caracterizado por baixas velocidades superficiais de gás (inferior a $0,05 \text{ m s}^{-1}$); o tamanho de bolhas e a retenção gasosa são radialmente uniformes, sendo que as bolhas apresentam pequenos diâmetros e formas esféricas. Neste regime, a velocidade de ascensão das bolhas é praticamente uniforme, com trajetória ascendente quase retilínea. Além disso, as bolhas possuem pouca interação entre si. Desta forma, os fenômenos de quebra e coalescência de bolhas podem ser negligenciados, não havendo uma forte recirculação de líquido na coluna (SHAH et al., 1982; BOUAIFI et al., 2001; KANTARCI et al., 2005; SINGH e MAJUMDER, 2010).

De acordo com Kantarci et al. (2005), o tamanho das bolhas e a retenção do gás são fortemente dependentes das propriedades físico-químicas da solução líquida e do tipo de desenho do distribuidor de gás.

Com o aumento da vazão de gás, o escoamento se torna instável e o regime homogêneo não consegue se manter e passa por um estado de transição, o qual ocorre em uma faixa pequena de velocidades superficiais de gás. Após a etapa de transição, atinge-se a etapa do regime heterogêneo, o qual é caracterizado por altas velocidades superficiais de gás (maior de $0,07 \text{ m s}^{-1}$). Assim também, esta etapa é caracterizada pela formação de bolhas maiores de diferentes formas e tamanhos, acompanhadas de bolhas menores e uma intensa circulação de líquido no interior da coluna. As bolhas maiores podem ser formadas, por exemplo, pelo efeito da coalescência, e ascendem com uma velocidade maior que a das bolhas menores. Neste regime, tende-se a se estabelecer um equilíbrio entre a quebra e a coalescência das bolhas (SHAH et al., 1982; BOUAIFI et al., 2001; KANTARCI et al., 2005; SINGH e MAJUMDER, 2010).

Assim também, de acordo com Bouaifi et al. (2001), Kantarci et al. (2005) e Singh e Majumder (2010), o regime de escoamento de bolhas alongadas (*slug*) é observado, principalmente, em reatores de pequeno diâmetro e em altas velocidades do gás; enquanto que, o regime chamado de escoamento turbulento anular agitado (*churn*) normalmente não é encontrado em colunas de bolhas devido às baixas vazões de gás usadas nestas colunas.

2.4 FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A caracterização do processo de absorção e dessorção requerem de métodos para a quantificação das aminas, do CO_2 e dos produtos formados pela reação química entre ambos. Para tanto, a titulação potenciométrica é uma das alternativas como um método tradicional, mas fica limitada na quantificação de vários componentes em uma mistura. Dentre as técnicas modernas, a espectroscopia no infravermelho integrada com o método de regressão multivariada revela-se importante na quantificação simultânea dos diferentes componentes em uma mistura.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que está baseada na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta técnica é bastante empregada em química analítica, na qual estuda-se a interação da radiação eletromagnética com a matéria, tendo como um de seus principais objetivos a quantificação da radiação absorvida pelas diferentes espécies químicas presentes numa solução (SKOOG et al., 2005).

Esta técnica é uma ferramenta muito útil para a caracterização e quantificação de diferentes espécies químicas. A qual baseia-se na obtenção do espectro da substância de interesse, onde aparece uma distribuição de bandas em diferentes números de onda de absorção, as quais estão referidas aos grupos funcionais existentes na estrutura molecular da substância estudada (BURNS e CIURCZAK, 2001).

De acordo com Skoog et al. (2005), a região espectral que corresponde ao infravermelho está subdividida conforme apresenta-se na Tabela 2.3.

Tabela 2. 3 - Regiões espectrais no infravermelho. Fonte: Skoog et al. (2005)

Região	Intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$ – cm^{-1})	Região em comprimento de onda (λ – μm)	Região de frequência (ν – Hz)
Próximo (NIR)	12800 – 4000	0,78 – 2,5	$3,8 \cdot 10^{14}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$
Médio (MID)	4000 – 200	2,5 – 50	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $6,0 \cdot 10^{12}$
Distante (FAR)	200 – 10	50 – 1000	$6,0 \cdot 10^{12}$ – $3,0 \cdot 10^{11}$

A radiação de infravermelho médio, situada entre $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ é a região mais usada entre os químicos.

2.4.1 Propriedades da radiação eletromagnética

A radiação eletromagnética pode ser considerada como uma forma de energia radiante que é propagada como ondas transversas através do espaço (SKOOG et al., 2005). Pode ser modelada como sendo uma onda que está constituída de um campo elétrico e um campo magnético, os quais são oscilantes e perpendiculares entre si, como esquematizado na Figura 2.6.

Figura 2. 6 - Propagação da radiação eletromagnética. Fonte: Skoog et al. (2005)

Na Figura 2.6, pode-se observar que o campo elétrico oscila de uma forma senoidal no espaço e no tempo, enquanto que o campo magnético propaga-se de forma perpendicular ao campo elétrico. O comportamento da radiação eletromagnética como uma onda caracteriza-se por:

a) o comprimento de onda (λ), que corresponde à distância entre duas cristas de onda, é medido na direção à progressão de onda como se mostra na Figura 2.7.

Figura 2. 7 – Oscilação periódica unidimensional

b) Frequência (ν), a qual representa o número de oscilações completas que uma onda faz a cada segundo. A unidade de frequência é s^{-1} ou Hz (Hertz).

c) Velocidade de propagação (v), a qual é determinada pela multiplicação da frequência (ν) pelo comprimento de onda (λ), representado na eq.(26).

$$v = \nu \cdot \lambda \quad (26)$$

d) Número de onda ($\bar{\nu}$), o qual é outra forma de se escrever a radiação eletromagnética e muito usada em espectroscopia de infravermelho. É definido como o número de ondas por centímetro, (cm^{-1}) conforme a eq.(27).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (27)$$

De acordo com a teoria quântica, a propagação da radiação eletromagnética por meio de fótons, E_p , é função da frequência da radiação, expressa pela eq.(28) (SKOOG et al., 2005).

$$E_p = h \cdot \nu \quad \text{ou} \quad E_p = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (28)$$

onde, h é a constante de Planck ($6,6 \cdot 10^{-27}$ erg·s), ν é a frequência de radiação (cm^{-1}) e c a velocidade da luz ($cm \cdot s^{-1}$).

De acordo com Skoog et al. (2005), a energia associada a uma molécula é dada pela eq.(29).

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (29)$$

em que $E_{\text{eletrônica}}$ é a energia associada com os elétrons nos vários orbitais da molécula; $E_{\text{vibracional}}$ representa a energia da molécula como um todo devido às vibrações interatômicas; e $E_{\text{rotacional}}$ é a energia associada com a rotação da molécula em torno do seu centro de gravidade. E quando um fluxo de energia (E_p) é incidido sobre uma molécula, ela tende a alterar os diferentes níveis de energia no conjunto de átomos que formam a molécula. E no caso da radiação de infravermelho, principalmente, altera a energia vibracional e rotacional da molécula.

As características da vibração molecular podem ser aproximadas a um modelo mecânico formado por um sistema de bolas, as quais estão unidas por uma mola que representa uma ligação química entre os átomos. Assim, podem-se distinguir duas categorias básicas de vibração molecular: a vibração de estiramento axial e a vibração de deformação angular (SKOOG et al., 2005). Na Figura 2.8, apresentam-se graficamente estes dois tipos de vibração molecular.

Figura 2. 8 - Diferentes tipos de vibrações moleculares. Fonte: Skoog et al. (2005)

A vibração de estiramento axial é uma vibração que ocorre ao longo do eixo de ligação, resultando em contínuo alongamento e encurtamento da ligação como mostrado na Figura 2.8. Neste tipo de vibração molecular, podem-se distinguir dois tipos:

- a) Vibração axial simétrica, na qual os dois átomos ligados ao átomo central se afastam e se aproximam ao mesmo tempo em relação ao átomo central.
- b) Vibração axial assimétrica é um modo vibracional, no qual um átomo se afasta e o outro átomo se aproxima do átomo central e vice-versa.

Na Figura 2.8, também pode ser observado o tipo de vibração de deformação angular, onde os átomos se movimentam mudando o ângulo de ligação. Neste tipo de vibração molecular, distinguem-se em dois tipos: a deformação angular no plano (balanço no plano) e a deformação angular fora do plano, mostrados na Figura 2.8b.

- a) Deformação angular no plano é caracterizada pelo movimento dos átomos em forma de balanço sobre o plano espacial em que eles estão contidos. Este tipo de vibração molecular pode ser simétrico (tesoura no plano) ou assimétrico (balanço no plano).
- b) Deformação angular fora do plano, refere-se quando os átomos se movimentam fora do plano em que estão contidos. Este modo de vibração também pode ser simétrico (oscilação fora do plano) ou assimétrico (torção fora do plano).

Devido a este caráter vibracional das moléculas, quando submetidas à ação da radiação de infravermelho, esses modos vibracionais são alterados, devido à absorção de uma quantidade da radiação incidente. Segundo Skoog et al. (2005), essa radiação absorvida é transformada em energia vibracional das moléculas, as ligações químicas sofrem alterações no modo vibracional sujeitos aos efeitos dos átomos ou grupos vizinhos, influenciando o estiramento, o comprimento da ligação, o ângulo de ligação e, portanto, a frequência de vibração das ligações químicas. O processo de absorção de radiação de infravermelho através de uma solução pode ser representado por um diagrama esquemático como na Figura 2.9.

Figura 2. 9 - Diagrama esquemático da absorção da radiação de infravermelho

Na Figura 2.9, pode ser observado um esquema sobre a radiação eletromagnética de infravermelho (I_0) que incide sobre uma amostra, onde é absorvida uma determinada quantidade desta energia. A energia absorvida aumenta a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula, a qual tende para um estado de maior energia. O restante da radiação incidida passa a ser registrada como radiação transmitida (BURNS e CIURCZAK, 2001, SKOOG et al., 2005).

Cabe destacar que as diferentes ligações químicas presentes em uma molécula possuem frequências de vibração específicas, as quais dependem da forma da energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico (interação entre o estado eletrônico e vibratório). O registro destas frequências de vibração em uma molécula é representado através de um espectro, que equivale a uma impressão digital da molécula. Um exemplo mostra-se na Figura 2.10 para o caso da monoetanolamina (SILVERSTEIN et al., 2005; WORKMAN e MEYER, 2008).

Figura 2. 10 – Espectro da monoetanolamina na região do infravermelho

O espectro da Figura 2.10 mostra diferentes bandas em diferentes números de onda, os quais estão relacionados a diferentes grupos funcionais presentes na molécula. A localização destas bandas pode ser especificada em unidades relacionadas com o número de onda ($\bar{\nu}$), medido em cm^{-1} , ou pelo seu comprimento de onda (λ), medido em micrometros μm .

É importante mencionar que, no espectro de absorção, registra-se o número de onda ($\bar{\nu}$) em unidades de cm^{-1} na abscissa, pois o uso do número de onda é o mais apropriado devido ao fato de ser diretamente proporcional à energia do fóton. Na ordenada, representa-se a intensidade da banda representada pela absorbância ou também pode ser representada pela transmitância. A transmitância é definida pela razão entre a energia transmitida (I) e a energia incidente (I_0) na amostra analisada, representada por: $T=I/I_0$.

E a absorbância é o logaritmo (base dez) do recíproco da transmitância, $A=\log(1/T)$.

2.4.2 Lei de Beer-Lambert

A espectrofotometria está fundamentada na lei de Beer-Lambert, a qual estabelece que a absorção de energia radiante, expressa pela absorbância, é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente (C) e ao caminho óptico (l) que a luz atravessa. Esta lei é expressa pela eq.(30) (SKOOG et al., 2005).

$$A = \epsilon l C_i \quad (30)$$

em que A representa a absorbância; ϵ , a absortividade molar ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); l representa o caminho óptico do feixe de luz que passa pelo absorvente (largura da cubeta que contem a solução) expresso em cm ; e C_i representa a concentração da solução ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

A técnica de espectroscopia no infravermelho é largamente usada tanto na indústria quanto na pesquisa científica, e ela é uma ferramenta de inestimável importância na caracterização de substâncias e produtos químicos, e também tem sido amplamente utilizada para quantificar a composição de uma solução.

De acordo com Smith (2011), a técnica de análise no infravermelho apresenta diferentes características ressaltantes como:

- a) é uma técnica que permite analisar diferentes tipos de substâncias, tais como sólidos, líquidos e gases.
- b) é uma técnica rápida e de fácil execução, pois precisa de pequenas quantidades de amostra e é possível obter o espectro dessa amostra de forma muito rápida.
- c) o espectro obtido no infravermelho é rico em informações, pois as posições, intensidades, larguras e formatos dos diferentes picos que aparecem nele, fornecem informação sobre as ligações químicas presentes na molécula.
- d) é uma técnica que não precisa do uso de algum outro reagente que a própria amostra.
- e) não gera resíduo e não destrói a própria amostra durante a obtenção do espectro.
- f) a informação contida num espectro referente a uma mistura de vários componentes permite determinar os vários analitos simultaneamente, aplicando-se técnicas da análise multivariada.

Como qualquer outra técnica analítica, a espectroscopia no infravermelho também apresenta seus inconvenientes:

- a) como é bastante sensível à presença de ligações químicas, na ausência delas, não é possível registrar o espectro de uma substância, e, portanto, não é possível registrar o espectro de íons monoatômicos.
- b) outra classe de substâncias que não é detectada por esta técnica são as moléculas diatômicas homonucleares, devido à sua simetria (H_2 , N_2 , O_2 , entre outros).

2.5 FUNDAMENTOS SOBRE QUIMIOMETRIA

A quimiometria é uma área que se refere à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, a problemas de origem química. Por exemplo, relacionar o sinal obtido, como a absorbância, com o resultado desejado, a concentração (BEEBE et al., 1998; BURNS e CIURCZAK, 2001).

Segundo Kramer (1998), o espectro referente a uma determinada substância está composto tanto da informação útil como de ruído. O ideal seria que a magnitude da informação fosse muito maior que a magnitude do ruído, e nessa condição, a informação útil seria relacionada com alguma propriedade da amostra, por exemplo, a concentração.

Na prática, frequentemente lida-se com dados que apresentam tanto a informação útil como o ruído ou dados cuja informação útil está dentro de um panorama complexo que não é facilmente discernível por meio de uma inspeção simples dos dados. Neste sentido, através da técnica de quimiometria, pode-se:

- a) remover o máximo de ruído dos dados de interesse,
- b) extrair o máximo de informação quanto possível a partir dos dados analisados,
- c) usar a informação útil para obter um modelo de calibração e estimar uma propriedade de alguma amostra desconhecida.

Como citado por Geladi (2003), as ferramentas quimiométricas podem auxiliar no planejamento ou na seleção de procedimentos ótimos de medidas e experimentos, que permitam fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos. E com a crescente sofisticação dos computadores, este procedimento torna-se muito mais rápido e fácil de ser tratado e resolvido.

2.5.1 Ferramentas para o pré-tratamento de um espectro

Para obter um modelo de calibração, é necessária a preparação de soluções padrão com diferentes concentrações e obter os seus respectivos espectros. E tanto os dados de concentração e os valores de absorbância são ordenados em matrizes (BURNS e CIURCZAK, 2001; STUART, 2004).

Sobre os espectros, podem ser aplicadas diferentes ferramentas de pré-tratamento, que se definem como o tratamento matemático antes de qualquer análise preliminar. Este procedimento tem, como finalidade, reduzir as fontes de variação irrelevantes ou não informativas, como o ruído espectral, e tratar os dados espectrais para tornar os cálculos melhor condicionados antes da modelagem. É um procedimento que é aplicado aos espectros antes de qualquer técnica multivariada (KRAMER, 1998; VANDEGINSTE et al., 1998; BURNS e CIURCZAK, 2001; STUART, 2004).

De acordo com Beebe et al. (1998), há várias ferramentas matemáticas que podem ser usadas para tratar um espectro: como o alisamento do espectro, correção de espalhamento multiplicativo de luz (*MSC-multiplicative scatter correction*), correção da linha base, entre outras. A seguir, descrevem-se de forma sucinta estes métodos de pré-tratamentos:

a) O alisamento (*smoothing*) permite remover o ruído experimental e aumentar a proporção sinal/ruído (S/R). O alisamento Savitzky-Golay é um dos mais aplicados a dados espectrais e consiste em definir um intervalo de comprimento “n” e movê-la um ponto por vez ao longo de todo o espectro. Em cada intervalo, n, executa-se uma regressão polinomial para calcular os novos valores dos pontos, que passam a serem os valores suavizados. Este ajuste traz como benefício o aumento da razão sinal/ruído (SAVITZKY e GOLAY, 1964).

b) a correção de espalhamento multiplicativo de luz (MSC, *Multiplicative Signal Correction*) é uma técnica empregada para corrigir o espalhamento de luz de espectros obtidos por técnicas de reflectância. Em medidas de reflectância, na região no infravermelho, é comum ocorrer o fenômeno conhecido como espalhamento de luz, que geralmente é provocado pela falta de homogeneidade ótica das amostras. Modelar, simultaneamente, espalhamento de luz e medidas espectrais é uma tarefa extremamente difícil, pois a geometria e a orientação das partículas variam aleatoriamente, de amostra para amostra, e o espalhamento de luz altera esta relação. Para amenizar este efeito, é utilizada a técnica de correção multiplicativa de sinal (MSC) que visa minimizar a interferência relativa ao espalhamento de luz com base no espalhamento médio de todos os espectros empregados na calibração multivariada (BURNS e CIURCZAK, 2001; OZAKI et al., 2007).

c) a correção da linha base (*baseline*) é uma ferramenta que permite corrigir os desvios da linha base, eventualmente presentes nos espectros obtidos. Um método para este tipo de correção é a aplicação de derivadas (1ª ou 2ª derivada), e tem, como objetivo, dar maior ênfase a picos, permitindo um aumento na sua resolução e eliminação dos efeitos aditivos (OZAKI et al., 2007).

O pré-tratamento dos espectros é aplicado antes da obtenção do modelo de calibração, esta etapa permite melhorar a eficiência do método multivariado e produzir um modelo de regressão com uma boa capacidade de previsão. Contudo, essa etapa deve ser realizada com cautela, uma vez que informações espectrais relevantes podem ser significativamente removidas.

Após aplicar as ferramentas de pré-tratamento espectral sobre os espectros, segundo Mark (1991), pode-se usar outras ferramentas matemáticas tanto sobre os dados espectrais como nos dados de concentração, conhecidos como pré-

tratamento de dados, os quais são: o centrado de dados na média e a normalização. Estas ferramentas têm, como principal objetivo, tornar os dados espectrais e de concentração melhor condicionadas para os subsequentes cálculos e obtenção do modelo de calibração. A seguir, descrevem-se estes dois métodos matemáticos:

a) centrar os dados na média consiste em calcular a média de cada variável e subtrair cada valor do valor médio correspondente. Desta maneira, cada variável passará a ter média zero, ou seja, as coordenadas são movidas para o centro dos dados. A eq.(31) é utilizada para obter os dados centrados na média.

$$x_{ij, \text{cm}} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (31)$$

em que $x_{ij, \text{cm}}$ corresponde ao valor centrado sobre a média para a variável j na amostra i ; x_{ij} é o valor da variável j na amostra i ; e $\bar{x}_j$ é a média das amostras na coluna j , que é calculada a partir da eq.(32).

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad (32)$$

sendo n o número de amostras. Do ponto de vista estatístico, esta ferramenta de centralização na média tem, como objetivo, prevenir que os pontos mais distantes do centro dos dados tenham maior influência que os mais próximos, dando importância não à intensidade verificada, mas sim à sua distância do valor médio (GRIFFITHS e HASETH, 2007).

b) aplicar a padronização significa ajustar o conjunto de dados de modo a igualar a variância de cada variável. O resultado é que todos os dados estarão em uma mesma escala. Com isso, assume-se que todas as variações na escala de absorbância, sendo pequenas ou grandes, possuam o mesmo peso para o modelo. O procedimento matemático indica que cada valor de uma determinada coluna deve-se dividir pela raiz quadrada da soma dos quadrados de todos os valores nessa coluna, como representada na eq.(33) (MASSART et al., 2003).

$$x_{ij \text{ (norm)}} = \frac{x_{ij}}{\left(\sum_{j=1}^n x_{ij}^2\right)^{1/2}} \quad (33)$$

em que $x_{ij \text{ (norm)}}$ corresponde ao valor normalizado para a variável j na amostra i ; x_{ij} é o valor da variável j na amostra i ; n é o número de amostras na coluna j .

2.5.2 Calibração univariada e multivariada

O modelo de calibração é uma função matemática obtida através da aplicação de um método de regressão entre a variável resposta (y) e a variável independente (x). Um caso pode ser, a relação entre a resposta de um instrumento de medição, como a absorvância, com os valores correspondentes aos padrões de referência, como a concentração (MARK, 1991).

De acordo com Kramer (1998), o modelo de calibração pode ser obtido pelos métodos de calibração univariada ou multivariada, os quais são descritos de forma sucinta na sequência.

Na calibração univariada, é estabelecida uma relação matemática entre uma única variável dependente (y) e uma única variável independente (x). A estrutura do modelo, por exemplo, pode ser relacionada através de uma forma linear como na eq.(34).

$$y = a + b \cdot x \quad (34)$$

em que a e b são os parâmetros do modelo.

No caso da técnica de espectroscopia de infravermelho, a variável “x” pode representar a absorvância, medida em um determinado comprimento de onda de interesse, e “y” pode representar a concentração. De acordo com Naes et al. (2002) e Stuart (2004), vários pontos desta técnica podem ser destacados:

- a) este método gera resultados precisos somente se os sinais medidos não são influenciados por outras fontes ou interferentes, e que somente o analito de interesse deve contribuir para o sinal medido. A presença de um interferente pode resultar em uma modelagem incorreta dos dados.
- b) de fato, é necessário que a relação matemática entre a resposta instrumental, como a absorvância, e a concentração, seja preferencialmente linear. Nesta circunstância é satisfeita a condição de proporcionalidade direta entre a absorvância e concentração, definido pela lei de Beer.

No entanto, quanto mais complexa é a amostra, ou seja, quanto maior o número de interferentes presentes na solução, mais difícil torna-se a construção de uma calibração univariada confiável, sendo necessário o uso de cálculos estatísticos mais

sofisticados, que permitam a utilização de vários comprimentos de onda para a determinação de uma única propriedade, tal o caso da calibração multivariada.

De acordo com Naes et al. (2002), Stuart (2004) e Eriksson et al. (2006), a calibração multivariada é um método que permite a regressão simultânea de duas ou mais regiões do espectro com a concentração, para obter um modelo de calibração. Uma série de vantagens podem ser mencionadas:

- a) podem ser usadas várias regiões em um mesmo espectro para obter um modelo de calibração.
- b) um espectro único permite a determinação de vários analitos simultaneamente.
- c) este método permite a redução do ruído espectral e minimizar a influência deste aspecto na obtenção do modelo de calibração, gerando resultados mais robustos.
- d) permite a obtenção de modelos de calibração a partir de espectros que apresentam sobreposição de bandas, as quais são geradas pela interferência de um analito com outro dentro da solução.
- e) através desta técnica pode-se detectar dados anômalos (*outlier*) no conjunto de calibração. Dado anômalo é considerado quando este é muito diferente em relação à maioria dos dados, por este motivo é necessária a identificação e eliminação destes dados no processo de calibração, caso contrário, pode-se obter um modelo não representativo.
- f) pode ser correlacionada a informação contida num espectro (absorbância) com uma unidade quantitativa como a concentração, mesmo tendo-se a sobreposição de bandas no espectro, o qual é devido à interferência entre os analitos na solução.

De acordo com Kramer (1998), Stuart (2004) e Smith (2011), diversos métodos de regressão multivariada vêm sendo utilizados para a qualificação e quantificação em aplicações de infravermelho, tais como: PLS (*Partial Least Square Regression* – Regressão por mínimos quadrados parciais), CLS (*Classical Least Square* – Regressão clássica pelos mínimos quadrados), PCA (*Principal Component Analysis* - análise por componentes principais), ILS (*Inverse Least Square* – Regressão pelo inverso dos mínimos quadrados) e o PCR (*Principal Component Regression* – Regressão por análise de componentes principais).

De acordo com Naes et al. (2002) e Thomas (1994), o método PLS vem ganhando maior destaque nos últimos anos, pelas suas destacadas vantagens e características que apresenta para obter modelos de calibração.

2.5.2.1 Método dos mínimos quadrados parciais (PLS)

O método dos mínimos quadrados parciais - PLS, do inglês "*Partial Least Squares*", é utilizado em calibração multivariada, permite a construção de um modelo para a previsão de uma propriedade de interesse através da informação espectral. É uma técnica que permite relacionar uma ou mais variáveis resposta organizadas numa matriz, Y, com várias variáveis independentes organizadas em outra matriz, X, baseada no uso de componentes principais. Através desta técnica, a vasta informação contida nos espectros, representadas na variável X, e a informação da propriedade de interesse, como a concentração, representada na variável Y, são representadas em outro sistema de eixos ou componentes principais, permitindo a projeção dos dados (X e Y) em um espaço de dimensão menor. Portanto, existe uma redução da dimensão das matrizes originais X e Y. Os novos valores obtidos pela projeção dos dados da matriz X e Y nos novos eixos, são correlacionados para obter um modelo de calibração. Desta forma, o modelo é mais fácil de ser interpretado e o ruído espectral pode ser mantido fora do modelo, na forma de resíduo (NAES et al., 2002; BRERETON, 2003; MASSART et al., 2003; ERIKSSON et al., 2006).

Para efetuar a calibração multivariada, os dados espectrais são dispostos em uma matriz X de tamanho $n \times m$, na qual as linhas correspondem às diferentes amostras e as colunas são as diferentes variáveis. A disposição dos dados na matriz X pode ser observada na Figura 2.11.

Figura 2. 11 – Representação da construção da matriz X para calibração multivariada

Além da matriz de dados X, é necessária a construção de outra matriz que contenha os dados da concentração das soluções padrão, no caso, Y. Esta ultima matriz contém n filas, que correspondem às diferentes soluções padrão, e uma coluna, que representa os dados da concentração das soluções padrão, isso no caso de trabalhar com uma única variável resposta.

No método PLS, tanto as matrizes X (variável independente) e Y (variável dependente) são decompostas em duas matrizes, os “escores” (*scores*) e os “pesos” (*loadings*), os quais podem ser determinados através da aplicação do algoritmo NIPALS (*non-linear iterative partial least squares*) proposta por Wold (1975). A decomposição dessas matrizes pode ser representada como na eq.(35) e eq.(36).

$$X = TP^t + E = \sum t_i p_i^t + R_X \quad (35)$$

$$Y = UQ^t + F = \sum u_i q_i^t + R_Y \quad (36)$$

em que as colunas em T e U são os vetores “escores” das matrizes X e Y respectivamente; e as linhas em P e Q são chamadas de vetores “peso” (*loading*) das matrizes X e Y respectivamente. A letra “t” refere-se à transposta da matriz. As matrizes R_X e R_Y correspondem aos erros residuais, e referem-se à perda de informação quando se faz a redução de variáveis em relação aos dados originais (GELADI e KOWALSKI, 1986; HAALAND e THOMAS, 1988).

Em termos geométricos, os escores são as novas coordenadas dos espectros em relação ao novo sistema de eixos, representado pelos fatores ou componentes principais. Os pesos representam a relação das variáveis espectrais entre o sistema original e o sistema definido pelos fatores. Além disso, fornecem a direção dos novos eixos ou componentes principais e estão relacionados com informações sobre as variáveis (GELADI e KOWALSKI, 1986; HAALAND e THOMAS, 1988; JOHNSON e WICHERN, 2007).

A relação interna entre as matrizes X e Y é realizada através da correlação dos escores do bloco X(T) com aqueles do bloco Y(U) para cada fator. Desta forma, um modelo linear é usado para esta relação, expresso pela eq.(37).

$$u_i = b_i t_i + e \quad i = 1, 2, \dots, f \quad (37)$$

em que “f” representa os fatores ou componentes principais, “e” representa o erro do modelo, e b_i é o coeficiente de regressão do modelo linear, obtido desde a eq.(38).

$$b_i = \frac{u_i^t t_i}{t_i^t t_i} \quad (38)$$

em que u e t são os elementos das matrizes U e T, respectivamente.

O método do PLS tem, como objetivo, obter uma melhor relação linear entre os escores T e U, e que os resíduos sejam os menores possíveis; para isso, faz-se um ajuste através de uma leve rotação dos fatores, a qual produz uma leve mudança nos valores dos escores, de forma a produzir a melhor correlação entre T e U (KRAMER, 1998; ERIKSSON et al., 2006).

O fator descreve a correlação entre os dados de X com os dados de Y, onde o primeiro fator indica a direção da maior variância, o segundo fator descreve a variância que não foi correlacionada no primeiro fator, o terceiro fator descreve a variância que não foi modelado pelo primeiro e o segundo fator, e assim por diante (ADAMS, 1995; KRAMER, 1998).

A partir dos coeficientes de regressão b_i , calculados na fase de calibração, pode-se escrever a relação entre os blocos Y e X conforme a eq.(39).

$$Y = tbQ + F \quad (39)$$

O modelo final consiste das matrizes dos escores t e u que estão relacionados de forma linear pelo coeficiente b . Desta forma, o modelo de calibração para o componente de interesse para n fatores é obtido (GELADI e KOWALSKI, 1986; HAALAND e THOMAS, 1988; KRAMER, 1998; JOHNSON e WICHERN, 2007).

2.5.3 Parâmetros de avaliação de um modelo de calibração

De acordo com Hair et al. (1998), Kramer (1998), Burns e Ciurczak (2001) e Naes et al. (2002), diferentes parâmetros estatísticos são usados para avaliar a qualidade de um modelo de calibração, tais como:

a) O coeficiente de correlação R^2 , o qual indica a correlação entre os valores de referência e os valores preditos pelo modelo de calibração. Quanto mais próximo a 1 melhor é a correlação entre estes valores.

b) O RMSEC (*Root Mean Square Error of Calibration* – Raiz Quadrada do Erro Médio de Calibração). Este parâmetro é determinado a partir da diferença entre o valor de referência (y_i) e o valor predito ($\hat{y}_i$), dividido pelo número de graus de liberdade conforme a eq.(40).

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p}} \quad (40)$$

sendo n o número de amostras usadas para obter o modelo de calibração e p o número de parâmetros do modelo.

Segundo Kenneth e Booksh apud Burns e Ciurczak (2001), este parâmetro é uma medida do erro do modelo, indicando assim quão bem o modelo de calibração se ajusta ao conjunto de valores de referência.

c) Outra medida é o RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction* – Raiz Quadrada do Erro Médio de Previsão), a qual expressa o erro de previsão do modelo de calibração, e é estimada a partir da diferença entre os valores de referência (y_i) e os valores previstos ($\hat{y}_i$) das n amostras do conjunto de validação. Este parâmetro é expresso pela eq.(41).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (41)$$

Um valor baixo deste parâmetro significa que o valor previsto é mais próximo ao valor de referência, indicando que o modelo tem uma boa capacidade de previsão.

Segundo Naes et al. (2002), este parâmetro indica o erro médio que estaria associado a previsões futuras, sendo assim, ele teria a mesma unidade da variável de interesse.

d) A escolha do número de fatores ou variáveis latentes é determinada através do método de validação cruzada. Este método consiste em tirar uma amostra do conjunto total das n amostras e obter um modelo de calibração.

Numa primeira etapa, aplica-se o procedimento de tirar uma amostra das n amostras e obter um modelo de calibração, considerando-se só o primeiro fator. Em seguida, realiza-se uma previsão da concentração da amostra que não foi usada na calibração, e logo determina-se o erro residual. Este mesmo procedimento aplica-se para as demais amostras. Logo, determina-se o erro residual total, que seria a soma de todos os erros residuais, expressa pelo parâmetro PRESS (ver a seguir).

Na etapa seguinte, aplica-se de novo o procedimento de tirar uma amostra das n amostras e obter um modelo de calibração, considerando-se tanto o primeiro e o segundo fator. Seguidamente, realiza-se a previsão da concentração da amostra que foi retirada e determina-se o erro residual. Este procedimento repete-se para todas as demais amostras e logo depois, determina-se a soma de todos os erros residuais, expressa pelo parâmetro PRESS.

Nas etapas seguintes, aplica-se novamente o procedimento descrito nos parágrafos anteriores, considerando-se três fatores, quatro fatores, cinco fatores e assim por diante, e em cada caso, determinando-se o parâmetro PRESS. Posteriormente, o modelo com um número de fatores que gerou um menor erro ou menor valor de PRESS é escolhido.

Segundo Naes et al. (2002), o erro residual associado ao método de validação cruzada é determinado pelo parâmetro PRESS (*Predicted Residual Error Sum of Squares* – Soma dos Quadrados do erro de previsão), definido segundo a eq.(42).

$$\text{PRESS} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i,VC})^2 \quad (42)$$

em que y_i é o valor de referência, $\hat{y}_{i,vc}$ é o valor previsto a partir do modelo de calibração determinado sem a amostra i . Um valor pequeno de PRESS significa que os valores estimados ou previstos são próximos dos valores de referência, indicando que o modelo tem uma boa capacidade de previsão. Na Figura 2.12 apresenta-se um exemplo deste gráfico.

Figura 2. 12 – Parâmetro PRESS em função do número de fatores

e) Outro parâmetro relacionado ao método de validação cruzada é representado por RMSECV (*Root Mean Squared Error of Cross Validation* – Raiz quadrada do erro médio de validação cruzada). Este parâmetro representa o erro médio da validação cruzada e é definido pela eq.(43).

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i,vc})^2}{n}} \quad (43)$$

onde y_i representa o valor de referencia; $\hat{y}_{i,vc}$ é o valor previsto a partir do modelo de calibração obtido sem a amostra i ; e n é o número de amostras de calibração.

2.6 REGIÕES DO INFRAVERMELHO MÉDIO ASSOCIADAS À ESTRUTURA DAS AMINAS

As aminas são compostos orgânicos que são classificados em: aminas primárias ($R-NH_2$), aminas secundárias (R_1R_2-NH) e aminas terciárias ($R_1R_2R_3-N$). As aminas têm caráter básico, isto é devido ao par eletrônico disponível no átomo de nitrogênio e por isso, são consideradas bases orgânicas. Devido à maior eletronegatividade do átomo de nitrogênio em relação ao do carbono e do hidrogênio, as aminas são

moléculas polares, onde o polo negativo fica localizado sobre o átomo de nitrogênio e os polos positivos sobre os átomos de carbono e hidrogênio (SOLOMONS, 1996).

As aminas são uma alternativa para remover o CO₂ de uma mistura de gases, este processo se dá pela reação entre estes dois componentes, para o qual, por exemplo, pode ser usada uma torre de absorção recheada. Para a caracterização deste processo, é necessária a quantificação dos diferentes componentes tanto na fase gasosa como na fase líquida. Como mencionado no item anterior, uma técnica é a espectroscopia no IV.

Na literatura científica, tem-se poucos trabalhos reportados sobre o uso da espectroscopia no IV para analisar o processo de absorção e dessorção de CO₂ em aminas. Jackson et al. (2009) reportaram os espectros coletados através da técnica de espectroscopia no IV, durante o monitoramento das reações do processo de absorção e dessorção de CO₂ em MEA e MDEA (metildietanolamina), nos quais identificaram-se as diferentes bandas de absorção relacionadas aos reagentes e aos produtos envolvidos nestas reações químicas. Mergler et al. (2011) identificaram as bandas de absorção das diferentes espécies químicas formadas através da reação do CO₂ em MEA. Vogt et al. (2011) fazem referência ao uso da técnica de Raman para a caracterização da absorção de CO₂ em MEA e DGA (diglicolamina).

Através da técnica de espectroscopia no IV coleta-se o espectro do componente de interesse, onde aparecem diferentes bandas em diferentes posições e intensidades, as quais estão relacionadas aos diferentes grupos funcionais presentes na amostra (SÓCRATES, 2001; SILVERSTEIN et al., 2005 e WORKMAN e MEYER, 2008).

No caso das aminas primárias, o grupo funcional é “-NH₂”; nas aminas secundárias, é “-NH” e nas aminas terciárias, é “-N”, no qual não há nenhum átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio (STUART, 2004).

De acordo com Pavia et al. (2001) e Silverstein et al. (2005), as aminas primárias apresentam duas bandas características em relação à ligação N-H, uma próxima da região de 3500 cm⁻¹ e outra em 3300 cm⁻¹; essas bandas correspondem à vibração de estiramento axial assimétrico e simétrico, respectivamente. No caso das aminas secundárias, a ligação N-H exibe uma banda, na região de 3350 a 3310 cm⁻¹. As

aminas terciárias não apresentam nenhuma banda de absorção nesta região, devido à ausência da ligação do nitrogênio com o hidrogênio.

Segundo Sócrates (2001) e Silverstein et al. (2005), a mesma ligação N-H das aminas primárias também apresenta outra banda na região de 1650 a 1580 cm^{-1} , que corresponde à vibração de deformação angular no plano (tipo tesoura). No caso das aminas secundárias, este tipo de vibração molecular é observado na região de 1500 cm^{-1} .

Para a ligação N-H nas aminas primárias e secundárias, outra banda também pode ser observada na região de 910 a 665 cm^{-1} , a qual corresponde ao tipo de vibração de deformação angular fora do plano (tipo balanço).

Sócrates (2001) e Silverstein et al. (2005) também fazem menção de que a ligação “C-N” das aminas terciárias apresenta outra frequência de vibração na região de 1250 a 1020 cm^{-1} .

Como mencionado no item 2.2, as aminas reagem com o CO_2 , formando diferentes produtos, como o carbamato ou bicarbonato, os quais podem ser quantificados através da técnica de espectroscopia no IV. De acordo com Sócrates (2001) e Silverstein et al. (2005), o grupo carboxilato “COO” do carbamato tem duas bandas, uma na região de 1650-1550 cm^{-1} , associada com a vibração de estiramento axial assimétrico e outra na região de 1440-1335 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento axial simétrico. Segundo Pavia et al. (2001), a ligação C-O do grupo COO apresenta uma banda na região de 1320-1210 cm^{-1} .

No caso do bicarbonato, que é um componente formado pela reação entre MDEA e CO_2 , este componente também pode ser identificado em um espectro no infravermelho médio. As regiões características de frequência de vibração do bicarbonato estão situadas nas regiões de 1450 e 1350 cm^{-1} , as quais correspondem à vibração de estiramento axial assimétrica e simétrica respectivamente (PARK et al., 2008). De acordo com Moreno et al. (2013), a região próxima de 1300 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento simétrico da ligação “C-O” que faz parte do bicarbonato (HCO_3^-), e o grupo “COH” apresenta uma frequência de vibração próxima da região de 1660 cm^{-1} , correspondendo ao tipo de vibração de estiramento assimétrico.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, descrevem-se a) o método de trabalho; b) o método analítico de infravermelho; c) o funcionamento e a operação da coluna de absorção; e d) o procedimento para a realização dos ensaios de dessorção em sistema de semibatelada.

3.1 REAGENTES

Os principais reagentes usados no presente trabalho foram os seguintes:

- a) piperazina (grau P.A., > 98%), adquirido da empresa Sigma-Aldrich;
- b) metildietanolamina (grau industrial, >99%), adquirido da Huntsman International LLC;
- c) água deionizada, processada em uma coluna trocadora de íons (Quimis, modelo Q-341-25)
- d) gás dióxido de carbono (>99%) adquirido da empresa Air Liquide Brasil.
- e) gás nitrogênio (>99%) adquirido da empresa Air Liquide Brasil.
- f) gases sintéticos da mistura CO₂-ar, nas concentrações de 10 e 20% (mol CO₂ mol⁻¹ Gás) adquirido da empresa Air Liquide Brasil.

Para a pesagem das diferentes amostras de líquido empregou-se uma balança analítica de precisão de 0,0001 g e tara máxima de 200 g (Shimadzu, modelo AUY220).

Empregou-se na titulação das amostras líquidas um titulador automático de precisão de 0,01 mL (Schott instruments, modelo TitroLine easy).

3.2 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE INFRAVERMELHO

Os espectros das diferentes amostras foram obtidas com o espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier “ReactIR 45m”, da empresa Mettler Toledo, o qual foi adquirido junto com o software informático iC-IR versão 4.2.26, com os quais trabalhou-se para coletar, analisar e estudar os diferentes espectros, assim como obter os diferentes modelos de calibração.

Este equipamento possui duas células individuais, uma para analisar amostras de líquidos e outra para analisar gases. Fotos destas células são mostradas na Figura 3.1. Cada célula de amostragem dispõe de um medidor de temperatura (RTD –

Resistance Temperature Detectors), com o qual pode-se programar a temperatura na qual será realizada a aquisição dos espectros.

Visando eliminar a umidade e garantir uma atmosfera inerte dentro do sistema de leitura ótico no equipamento, empregou-se uma corrente de gás de nitrogênio (99,99%), numa vazão volumétrica de até 5 L/min (nas condições de pressão e temperatura ambiente) recomendada pelo fabricante. O espectrofotômetro possuía um detector de radiação de infravermelho baseado no telureto de cádmio e mercúrio (MCT – *Mercuric Cadmium Telluride*), o qual tem uma elevada sensibilidade, alta capacidade fotocondutiva e uma alta velocidade na obtenção do espectro. Este detector opera à temperatura do nitrogênio líquido ($\sim -196^{\circ}\text{C}$). Portanto, antes de começar a usar o equipamento, foi necessário carregá-lo com nitrogênio líquido e deixá-lo funcionando até atingir a temperatura adequada no detector, indicada através do sinal verde no painel frontal do equipamento. Quando o equipamento atingia as condições adequadas de funcionamento, todas as luzes no painel frontal ficavam de cor verde como se mostra na Figura 3.1 a).

Detector de
temperatura da
célula do líquido

a) Espectrofotômetro de infravermelho – ReactIR 45m

b) Célula para análise de gases c) célula para análise de amostras de líquido

Figura 3. 1 – Fotografias do equipamento de infravermelho ReactIR 45m

Na operação do espectrofotômetro de infravermelho ReactIR 45m, utilizou-se o software iC-IR. Através deste software, configurou-se a resolução espectral em 8 cm^{-1} , o número de varreduras igual a 32 e a região espectral na faixa de $4000 \text{ a } 650 \text{ cm}^{-1}$ (que corresponde ao infravermelho médio).

No presente trabalho, empregaram-se soluções aquosas de aminas, e como é sabido, o sinal de absorbância da água é bastante intenso no espectro no infravermelho médio (PAVIA et al., 2001). Mas, o próprio software permitiu tratar este efeito, sendo que durante a configuração do equipamento, como mencionado anteriormente, deveu-se coletar o espectro do solvente (conhecido como espectro de *background*). Posteriormente, o espectro do solvente, a água no presente caso, foi descontado do espectro total da solução líquida de forma automática pelo próprio software e assim obteve-se um espectro sem a sobreposição das bandas da água sobre as bandas dos outros componentes. Cabe mencionar que a obtenção do

espectro de *background* (fundo) foi realizada todas às vezes antes da aquisição dos espectros das amostras de líquido.

No caso da fase gasosa, no presente trabalho, foi usada uma mistura de CO₂ puro com ar atmosférico. Como é sabido, o ar atmosférico tem uma umidade relativa de vapor de água, e, como indicado anteriormente, a água tem um sinal de absorbância bastante intenso no espectro no infravermelho médio, o qual teria uma grande interferência no sinal do CO₂. Portanto, antes da aquisição dos espectros da mistura gasosa, foi realizada a coleta do espectro de *background*, que corresponde ao ar atmosférico. Este espectro de *background* foi descontado do espectro total da mistura gasosa de forma automática pelo próprio software, e assim obteve-se um espectro sem a sobreposição das bandas da água sobre as bandas de CO₂.

3.3 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO PARA OS DIFERENTES COMPONENTES QUÍMICOS

O procedimento para a obtenção dos espectros tanto nas amostras de líquido como na mistura de gases é descrito nos próximos subitens.

Na Figura 3.2 apresenta-se um esquema simplificado para a obtenção de um modelo de calibração, o qual foi usado no presente trabalho.

Figura 3. 2 - Esquema para a obtenção de um modelo de calibração

3.3.1 Obtenção dos espectros no infravermelho para as soluções aquosas de metildietanolamina (MDEA) e piperazina (PZ)

Destaca-se que, antes da obtenção dos espectros das soluções padrão de aminas, sempre efetuou-se a aquisição do *background*, onde se usou água destilada para este procedimento. Na sequência, as diferentes soluções padrão de aminas foram analisadas no equipamento de infravermelho e foram obtidos seus respectivos espectros.

Para tanto, prepararam-se soluções aquosas de MDEA em diferentes concentrações, na faixa de 1 a 30% (massa/massa), através da pesagem. A concentração de MDEA foi verificada através da titulação potenciométrica por ser um método mais preciso, a qual foi escolhida como método de referência, no qual foi

empregada uma solução de HCl (0,5 N) como agente de titulação. Na eq.(44) mostra-se a reação de neutralização da MDEA.

Destaca-se que a proporção estequiométrica entre a MDEA e o HCl é 1:1. Portanto, com os resultados obtidos desde o método de referência e juntamente com os diferentes espectros, obteve-se o modelo de calibração, conforme o procedimento apresentado na Figura 3.2.

No caso das soluções aquosas de PZ, antes da preparação das soluções padrão, realizou-se um teste de solubilidade da PZ na água, nas condições de pressão ambiente (~ 0,93 atm) e temperatura ambiente (25 °C). E foi observado que a concentração de saturação, nestas condições, foi aproximadamente igual a 19% (massa/massa). Em concentrações maiores a esta observou-se a formação de cristais de piperazina na solução aquosa. Portanto, optou-se em trabalhar com concentrações abaixo deste valor.

Foram preparadas soluções padrão (através da pesagem) na faixa de 1 a 15% PZ (massa/massa), e a partir destas soluções foram coletados os diferentes espectros no equipamento de infravermelho.

A verificação da concentração de PZ nas diferentes soluções foi realizada através da titulação com uma solução de HCl (0,5 N). Onde a reação de neutralização é representada pela eq.(45).

A partir dos resultados obtidos da titulação e com os dados espectrais, obteve-se o modelo de calibração, conforme o procedimento apresentado na Figura 3.2.

3.3.2 Obtenção do espectro do CO₂ gasoso no infravermelho

Antes da obtenção do espectro do CO₂, efetuou-se a aquisição do *background* com a célula de gás limpa e seca, onde usou-se o ar ambiente para este procedimento. Na sequência, procedeu-se a amostragem do gás sintético (mistura Ar e CO₂) com concentrações definidas de 10 e 20% (mol/mol). Além destas duas misturas, foi usado o ar ambiente como referência para a concentração igual a 0% CO₂, pois o

teor de CO₂ no ar atmosférico é relativamente baixo (aproximadamente 400 ppm) em comparação às concentrações usadas nos testes experimentais. Com os espectros obtidos e juntamente com os dados de concentração procedeu-se à obtenção do modelo de calibração conforme o procedimento descrito na Figura 3.2.

3.3.3 Preparação das soluções padrão da mistura MDEA e PZ e obtenção dos seus respectivos espectros no infravermelho

Foram preparadas diferentes soluções aquosas da mistura MDEA e PZ em diferentes proporções com concentração total de 30% (massa/massa). Este valor de concentração foi escolhido devido à concentração típica das aminas tradicionais usadas industrialmente como a MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina), DIPA (diisopropanolamina) entre outras (KOHL, 1985).

Na Tabela 3.1 apresentam-se as diferentes proporções de MDEA e PZ que foram usadas para obtenção do modelo de calibração.

Tabela 3. 1 – Proporções da MDEA e PZ nas diferentes soluções padrão da mistura destas

Proporção % MDEA:% PZ
27,0:3,0
25,0:5,0
23,2:6,8
22,0:8,0
20,5:9,5
18,0:12,0
16,2:13,8
15,0:15,0
13,0:17,0

Os valores das massas de MDEA e PZ aferidos na balança foram usados para o cálculo das concentrações de referência. Em testes preliminares, constatou-se que, para esta mistura de aminas, a titulação química com HCl não permitiu obter dados confiáveis. Pois, ambas as aminas tem o mesmo ponto de viragem final no pH~3,5, impossibilitando, assim, a determinação da concentração de cada amina.

Após a preparação de todas as soluções padrão, procedeu-se à obtenção dos espectros no equipamento de infravermelho e o modelo de calibração foi construído conforme o procedimento descrito na Figura 3.2.

3.3.4 Preparação das soluções padrão para a mistura de MDEA, PZ e Carbamato de PZ e obtenção dos seus respectivos espectros no infravermelho

A solução líquida coletada na saída da coluna de absorção contém tanto a MDEA e PZ residual, assim como o carbamato de PZ, que foi formado pela absorção de CO_2 . Estes componentes são de interesse para serem quantificados. Portanto, faz-se necessário ter soluções padrão contendo estes componentes, nas quais sejam conhecidas as concentrações de cada componente. E, para tal objetivo, prepararam-se misturas sintéticas através da mistura de MDEA puro, PZ puro e uma solução de carbamato de PZ, em diferentes proporções. Os valores das massas de MDEA, PZ e da solução de carbamato de PZ aferidos na balança foram usados para o cálculo das respectivas concentrações, as quais correspondem às concentrações de referência.

Para a obtenção da solução de carbamato de PZ, inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de 15% PZ e borbulhou-se CO_2 até a saturação e, posteriormente, determinou-se a concentração de CO_2 absorvido pela titulação química com HCl (0,5 N).

Na Tabela 3.2, apresentam-se as diferentes proporções que foram usadas para preparar as soluções padrão e a concentração do carbamato de PZ (expresso em termos do CO_2 absorvido na solução).

Tabela 3. 2 – Proporções de MDEA, PZ e Carbamato de PZ (expresso como %CO₂ absorvido) nas diferentes soluções padrão da mistura destas

Proporções na solução líquida		
%PZ (m/m)	%MDEA (m/m)	%CO ₂ (m/m)
15,1	20,7	0,1
14,5	17,7	0,4
12,6	14,5	0,6
11,7	13,2	0,8
10,9	12,4	1,1
9,5	11,6	1,4
8,6	10,5	1,6
7,5	9,8	1,9
6,9	8,7	2,1
6,0	7,9	2,3
5,5	7,0	2,4
4,6	6,3	2,7
4,1	5,1	2,8
3,2	4,5	3,1
2,4	3,7	3,2
1,6	2,5	3,4
0,7	1,1	3,7

m/m = massa/massa

Na seguinte etapa, foram coletados os espectros de cada mistura sintética ou solução padrão apresentadas na Tabela 3.2 e procedeu-se à obtenção o modelo de calibração conforme o procedimento descrito na Figura 3.2.

3.3.5 Procedimento para obter o modelo de calibração

Embora não existam regras rígidas para a obtenção de um modelo de calibração, algumas diretrizes podem ser úteis (STUART, 2004). A seguir, descreve-se o procedimento que foi seguido no presente trabalho para a obtenção de um modelo de calibração:

a) numa primeira etapa, foram obtidos os espectros das soluções padrão, aproximadamente entre 20 a 30 espectros para cada.

b) na sequência, identificaram-se as regiões relacionadas aos grupos funcionais de interesse no espectro, para o qual usou-se, como referência, uma tabela de números de onda ou frequência de absorção, tais como referidos em Sócrates (2001), Stuart (2004) e Workman e Meyer (2008). No presente trabalho, foram identificadas as regiões referidas aos grupos funcionais relacionados à amina secundária (Piperazina), amina terciária (Metildietanolamina), carbamato de PZ e ao dióxido de carbono gasoso.

c) uma vez identificada a região espectral ou as regiões espectrais de interesse, procedeu-se à delimitação de cada região através da seleção de um ponto inicial e final, os quais foram escolhidos nos pontos de inflexão na curvatura (Adams, 1995); como mostra-se na Figura 3.3.

Figura 3. 3 – Exemplo de seleção do tamanho de uma banda espectral para diferentes concentrações

d) Aplicou-se o pré-tratamento espectral sobre os diferentes espectros, tais como: correção da linha base (baseada na opção *baseline offset*) e alisamento (baseado no algoritmo de Savitsky-Golay). O uso destes pré-tratamentos é avaliado através da obtenção dos diferentes parâmetros estatísticos, citados no inciso h) mais na frente.

e) Na sequência, aplicou-se o pré-tratamento de “centrado na média” sobre os dados de absorbância e dados de concentração. Tanto a opção de pré-tratamento espectral e pré-tratamento de dados podem ser ativados no próprio software iC-IR.

f) O conjunto de espectros das soluções padrão, referidos no inciso a), foi dividido em dois grupos, o primeiro grupo é denominado “*training*” (onde foram escolhidos 7 dados espectrais de cada solução padrão de forma aleatória) e o segundo grupo é denominado “*test*” (onde foram escolhidos 3 dados espectrais de cada solução padrão de forma aleatória). O primeiro grupo foi usado para obter o modelo de calibração e o segundo grupo para a validação interna do modelo de calibração (STUART, 2004). A formação desses dois grupos foi realizada em uma plataforma através do próprio software iC-IR, que é específico para fazer esta operação, e na qual também foram introduzidos os valores de concentração (obtidos pelo método de referência).

g) na sequência, realizou-se um primeiro teste para obtenção do modelo de calibração usando-se o conjunto de dados do training, e através dos resultados obtidos, analisou-se o erro residual ($\Delta y = y_{\text{predito}} - y_{\text{atual}}$). Foram identificados e eliminados os *outliers* ou pontos anômalos. Os pontos classificados como anômalos foram excluídos do conjunto de training e substituídos por outros, que foram escolhidos do mesmo conjunto de pontos correspondentes a essa solução padrão.

h) a seguir, obteve-se um novo modelo de calibração, o qual avaliou-se através dos diferentes parâmetros estatísticos: R^2 , RMSEC, RMSECV, RMSEP e PRESS, os quais foram calculados pelo próprio software iC-IR. A escolha do número de fatores foi realizada em função do menor erro de previsão (PRESS), o qual pode ser analisado através de um gráfico, PRESS vs número de fatores.

i) na seguinte etapa, validou-se o modelo de calibração, e tem, por objetivo, avaliar a precisão e robustez do modelo. Para tanto, prepararam-se várias soluções com o componente ou os componentes de interesse e determinaram-se suas concentrações pelo método de referência. Na sequência, procedeu-se à quantificação através do modelo de calibração e compararam-se os resultados com aqueles obtidos pelo método de referência. Se os resultados eram similares, então, considerou-se que o modelo tinha uma previsão boa e capaz de ser utilizado para fazer medições futuras. Caso contrário, deveu-se rever o modelo de calibração, atentando-se ao tamanho da região espectral, o valor usado para o alisamento do espectro, a escolha da *baseline* entre outros.

j) a adequabilidade de um modelo de calibração segue os seguintes critérios: alto R^2 , e baixos valores de RMSEP e RMSEC (STUART, 2004).

3.4 MONITORAMENTO DA REAÇÃO DO CO₂ E A MISTURA MDEA E PZ POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Para a monitoração da reação do CO₂ com a solução aquosa da mistura MDEA e PZ, usou-se um sistema de semibatelada, no qual borbulhou-se CO₂. Este sistema tinha um tubo lateral, por onde era injetada a corrente de gás, este tubo estava unido ao recipiente pela parte inferior. Dentro do recipiente, havia uma placa porosa de vidro sinterizado, a qual estava localizada pouco acima do orifício de entrada do gás. Esta placa porosa permitia a formação de bolhas pequenas do gás, as quais entram em contato com a solução líquida. Uma representação esquemática do sistema mostra-se na Figura 3.4.

Figura 3. 4 – Recipiente para borbulhamento de gás no líquido

Para esta etapa, preparou-se uma solução aquosa de MDEA e PZ na proporção de 20%:10% (massa/massa), respectivamente. Esta solução foi colocada dentro do recipiente e injetou-se uma corrente de ar contendo uma concentração de 10% CO₂ (mol CO₂ mol⁻¹ Gás). A cada 10 minutos, coletou-se uma amostra de líquido, em um ensaio de 2 horas de duração. Obtiveram-se os espectros de cada uma das amostras no equipamento de infravermelho e através destes espectros, identificaram-se as regiões relacionadas aos reagentes e aos produtos formados pela reação química. Os reagentes foram caracterizados pela diminuição da intensidade de absorbância com o decorrer do tempo, devido ao consumo durante a reação, enquanto que os produtos foram caracterizados pelo aumento da intensidade de absorbância, pois a concentração aumentava devido à formação destes.

3.5 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE ABSORÇÃO

Os diferentes ensaios experimentais foram desenvolvidos em uma coluna de parede molhada com promotor de película. A coluna consistia de dois tubos concêntricos, e pelo espaço interno entre os dois tubos passava uma corrente de água proveniente de um banho térmico. Desta forma, pôde-se controlar a temperatura da coluna e desenvolver os diferentes testes à temperatura constante.

Sobre a parede interna do tubo interno colocou-se o promotor de película, que consistia de uma malha metálica, com abertura de 28 mesh. A malha metálica foi cortada na medida requerida, e no presente caso, com uma altura de aproximadamente 0,3 m e com largura igual ao comprimento da circunferência do tubo interno. Este pedaço de malha foi moldado de forma circular, como se mostra na Figura 3.5, e foi colocado cuidadosamente sobre a parede interna do tubo interno. A função principal da malha metálica era promover a irrigação da corrente do líquido ao longo da parede interna da coluna e assim aumentou-se a área de transferência de massa.

Figura 3. 5 – Representação esquemática do promotor de película

O tubo interno funcionava como a coluna de absorção, a qual tinha uma altura de 0,67 m e um diâmetro interno igual a 0,0184 m. Um diagrama simplificado da coluna de parede molhada é mostrado na Figura 3.6.

Figura 3. 6 – Diagrama esquemático da coluna de parede molhada

A operação da coluna de absorção consistiu na alimentação de uma corrente de líquido pela parte superior da coluna, que era distribuído através de um dispositivo que permitia o transbordamento do líquido sobre a parede interna, formando o filme descendente ao longo da parede interna do tubo interno.

Pela parte inferior da coluna era alimentada uma corrente gasosa de concentração igual a 10% CO₂ (mol mol⁻¹), obtida pela mistura de CO₂ puro com ar atmosférico. Desta forma, operou-se em contracorrente.

3.5.1 ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE ABSORÇÃO DE CO₂ NAS AMINAS MDEA E PZ, E NA MISTURA DESTAS

Em testes preliminares, visando-se definir os parâmetros experimentais, para o caso de uma mistura de 5% PZ-15% MDEA, observou-se que em vazões altas do gás (no regime turbulento), não teve-se uma diferença considerável da concentração do CO₂ entre a entrada e saída do gás da coluna, pois eram valores muito próximos, o que comprometeu o cálculo dos parâmetros de transferência de massa. Realizaram-se também testes de absorção com uma vazão do gás muito baixa, e os resultados indicaram que houve uma elevada absorção do CO₂ no líquido, e consequentemente uma concentração baixa na saída da coluna, o que comprometeu a sua quantificação pelos métodos analíticos usados no presente trabalho. Portanto, optou-se trabalhar com vazões do gás, no regime laminar, por volta de um número de Reynolds de 900, que corresponde a uma vazão de gás de aproximadamente $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

No caso da vazão de líquido, foram escolhidos três diferentes valores, os quais foram determinados também a partir de testes preliminares. Inicialmente, observou-se que para vazões de 20 e 40 mL min⁻¹, e para a mistura de 5% PZ-15% MDEA, a piperazina foi consumida totalmente. Então, decidiu-se realizar testes em vazões maiores e aumentar a concentração de PZ na mistura, para garantir uma quantidade residual dela na corrente de saída do líquido. Assim também, verificou-se que a variação da temperatura tanto na fase líquida e do gás foram pequenas ao longo da coluna, portanto, adotou-se que a temperatura do processo (correntes do gás e do líquido) é igual à temperatura do banho térmico. Os valores escolhidos estão apresentados na Tabela 3.3, juntamente com as condições de operação em que foram desenvolvidos os diferentes ensaios experimentais.

A bomba empregada foi do tipo peristáltico modelo 77200-12 da Master Flex, e o compressor de ar utilizado nos ensaios foi modelo 5KH33DN68HX, 1/6 HP, 1725 RPM da General Electrics Motors.

Tabela 3. 3 – Condições de operação dos ensaios experimentais na coluna de absorção

Parâmetro	Valor
Vazão do gás, G ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Vazões do líquido, L ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	$1,0 \cdot 10^{-6}$; $1,3 \cdot 10^{-6}$; $1,7 \cdot 10^{-6}$
Pressão atmosférica (Pa)	$9,4 \cdot 10^4$
Temperatura (K)	298
$y_{\text{CO}_2, \text{inicial}}$ (% mol mol ⁻¹)	10
Proporção %PZ:%MDEA	10:20

Os ensaios de absorção de CO₂ nas soluções aquosas das aminas MDEA, PZ e na mistura destas foram realizados na coluna de parede molhada com promotor de película. A fase gasosa consistiu de uma mistura de CO₂ puro e ar atmosférico, a qual foi introduzida pela parte inferior da coluna. A vazão do ar foi ajustada e medida por meio de um rotâmetro, e a vazão do CO₂ foi ajustada através da válvula do cilindro, para resultar em uma concentração de 10% (mol mol⁻¹) na mistura gasosa. A concentração do CO₂ no gás foi determinada através do modelo de calibração, onde os espectros foram coletados de forma on-line, da corrente gasosa, no equipamento de infravermelho.

Antes do início do ensaio de absorção, foi realizada a amostragem da fase líquida desde o tanque de alimentação, e as amostragens posteriores foram feitas durante o ensaio de absorção, no fundo da coluna. Posteriormente, procedeu-se à coleta dos espectros no equipamento de infravermelho das diferentes amostras do líquido e foram quantificadas tanto as aminas e o CO₂ absorvido, através do uso dos modelos de calibração.

3.5.2 Procedimento operacional para o ensaio de absorção

A seguir, apresenta-se um roteiro do procedimento seguido no presente trabalho para um ensaio de absorção:

a) Ligou-se o equipamento de infravermelho, e esperou-se aproximadamente por volta de 1 hora para atingir as condições adequadas de funcionamento, que corresponde quando todas as luzes no painel frontal do equipamento estão de cor verde, como mostrado na Figura 3.1 a).

- b) Na sequência, através do software ic IR, configurou-se as condições para a coleta dos espectros da fase gasosa.
- c) Ligou-se o banho térmico e ajustou-se a temperatura a 298 K.
- d) Ligou-se o compressor de ar e abriu-se a válvula do cilindro que contém o CO₂ puro. As correntes de ar e CO₂ foram conectadas a um tubo T misturador, que funciona como misturador, e logo a mistura foi direcionada para a coluna através de uma mangueira de borracha. A vazão de ar foi medida e controlada através de um rotâmetro, e a do CO₂ foi ajustada através da válvula do cilindro (a abertura dele foi regulada para dar a concentração desejada na mistura gasosa). Para determinar a concentração do CO₂ na mistura gasosa, na entrada da coluna, a mangueira de borracha deveu-se conectar na célula do gás no equipamento de infravermelho. Na sequência, procedeu-se à coleta dos espectros e a sua quantificação através do modelo de calibração. Desta forma, determinou-se a concentração de CO₂ na entrada da coluna.
- e) Carregou-se a solução de amina no tanque de alimentação e coletou-se uma amostra para a determinação da concentração inicial desta. Para alimentar a solução de amina na coluna de absorção foi usada uma bomba peristáltica (modelo 77200-12, Master Flex), e através do botão regulador foi selecionada a vazão de líquido desejada.
- f) Nivelou-se a coluna e deixou-se escoar o líquido ao longo da coluna até ela molhar toda a superfície sobre a malha metálica, ou, se foi necessário, utilizou-se um pouco da solução em um béquer e esvaziou-se no topo da coluna para ajudar a molhar a superfície interna da coluna.
- g) Conectou-se a mangueira por onde está passando a mistura de gás à coluna e esperou-se até que ambos fluidos atinjam a estabilidade de absorção (estado estacionário), aproximadamente em quatro minutos, a qual foi verificada a partir de testes preliminares.
- h) Após este tempo, coletou-se três amostras de líquido na saída da coluna, em intervalos de 5 minutos. Depois disso, encerrou-se o ensaio de absorção.
- i) Desligou-se o compressor de ar, o banho térmico, e a bomba peristáltica. Na sequência, procedeu-se à lavagem da coluna e o circuito de líquido, através da circulação de água. Terminada a lavagem, secou-se a coluna com circulação de ar.
- j) Posteriormente, as amostras de líquido foram analisadas no equipamento de infravermelho, e quantificadas através dos modelos de calibração correspondentes.

Na Figura 3.7 apresenta-se um esquema simplificado do sistema de absorção.

Figura 3. 7 - Esquema do sistema de absorção

Na Figura 3.8 apresenta-se uma foto do sistema de absorção.

Figura 3. 8 – Fotografia do sistema de absorção

3.6 DETERMINAÇÃO DA ÁREA INTERFACIAL

O procedimento para a determinação da área interfacial efetiva da coluna com promotor de película foi realizado por meio da absorção de CO_2 diluído em ar (10,0% mol mol⁻¹) em uma solução aquosa de NaOH, 2,0 N, a qual é um método padrão (DANCKWERTS, 1970). A área interfacial efetiva da coluna foi determinada para diferentes vazões do líquido. A seguir, descreve-se o procedimento operacional da coluna de absorção e o método de amostragem da fase gasosa e da fase líquida:

- Adicionou-se a solução de NaOH (2,0 N) no recipiente de alimentação (~1 litro).
- Fixou-se em 25 °C a temperatura do banho termostático e acionou-se a bomba do mesmo para a circulação da água pela camisa da coluna.
- Ligou-se o compressor de ar, e na corrente de ar, injetou-se a corrente de CO_2 puro desde o cilindro. Para a determinação da concentração do CO_2 na mistura gasosa, esta corrente direcionou-se para a célula correspondente no equipamento de infravermelho e procedeu-se à coleta dos espectros e determinou-se a concentração desta através do modelo de calibração correspondente.
- Coletou-se a primeira amostra da solução líquida no tanque de alimentação.

- e) Iniciou-se a alimentação do líquido para a coluna através da bomba peristáltica, e, decorridos 4 minutos (determinado experimentalmente) desde o contato com a corrente do gás, iniciou-se a amostragem do líquido, determinando-se, assim, o início do ensaio. Este tempo foi o necessário para garantir a estabilização das duas correntes, tanto o gás como o líquido.
- f) Coletou-se a primeira amostra da fase líquida no fundo da coluna, e sucessivamente as próximas amostras (triplicata).
- g) Durante o ensaio, mediu as temperaturas das correntes de gás na entrada e saída da coluna, assim como na entrada e saída da fase líquida. Verificou-se também a temperatura do banho termostático.
- h) Ao final do ensaio, interrompeu-se a injeção de CO_2 , a circulação do líquido e a entrada de ar.
- i) Procedeu-se à lavagem da coluna de absorção e do circuito de líquido, através da circulação da água. Terminada a lavagem, a coluna foi secada com a circulação de ar do compressor.

3.6.1 Análise das amostras do líquido

Uma amostra inicial foi coletada no tanque de alimentação e foi titulada com HCl (0,5 N) para determinar a concentração de NaOH. Durante o processo de absorção, foram coletadas várias amostras no fundo da coluna e foram tituladas com HCl (0,5 N), para determinar tanto o hidróxido de sódio livre (NaOH) e a concentração do CO_3^{2-} formado pela absorção de CO_2 . Em ambos os casos, foi usado um titulador automático. Uma foto do titulador automático é mostrada na Figura 3.9.

Figura 3. 9 – Fotografia do titulador automático

3.7 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA FASE GASOSA, k_{Ga}

O método usualmente empregado para a determinação experimental do parâmetro “ k_{Ga} ” é a absorção de SO_2 diluído em ar em uma solução aquosa de NaOH. Trata-se de um processo de absorção completamente controlado pela fase gasosa, pois na fase líquida acontece uma reação instantânea, e, portanto, a resistência à transferência de massa nesta fase pode ser considerada desprezível. A seguir, é descrito o roteiro operacional para a amostragem e análise química, tanto da fase gás como da fase líquida.

3.7.1 Amostragem e análise da fase gasosa

A concentração de SO_2 na entrada do gás na coluna foi determinada a partir da coleta de amostras sobre uma solução de peróxido de hidrogênio, e a concentração de saída do SO_2 foi determinada a partir do balanço de massa tanto na fase líquida e na fase gasosa para o SO_2 . O procedimento usado é descrita a seguir:

- Preparou-se os balões de Galliard, adicionando-se 25 mL de solução aquosa de peróxido de hidrogênio, preparada em uma concentração $7\% \text{ mol mol}^{-1}$.
- Evacuou-se os balões ($\sim 500 \text{ mmHg}$) e efetuou-se as pesagens dos mesmos. Nesta pressão, foi coletada entre 0,85 a 0,95 g de gás.

c) Na linha de gás conectou-se um tubo T de vidro, que por sua vez, este foi conectado a um balão de Galliard através de uma mangueira de borracha. Através deste sistema foi coletada uma amostra do gás, por meio de abrir e fechar a torneira do balão.

d) Pesou-se os balões e deixou-se em repouso por aproximadamente 1 hora.

e) Procedeu-se à titulação do conteúdo nos balões com NaOH (0,5 N), usando a fenolftaleína como indicador. (Usou-se uma bureta de 10 mL, para uma leitura mais precisa dos volumes consumidos de NaOH). A reação de titulação é mostrada na eq.(46).

f) Através do volume gasto de NaOH determinou-se a quantidade de H_2SO_4 , que corresponde ao SO_2 absorvido desde a amostra gasosa no balão de Galliard.

3.7.2 Análise da fase líquida

Na amostra coletada do tanque de alimentação, foi determinada a concentração de NaOH por titulação com HCl (0,5 N), que corresponde à concentração na entrada da coluna. No caso das amostras coletadas no fundo da coluna, foram tituladas com HCl (0,5 N) para determinar a concentração de NaOH livre. A titulação química foi efetuada através do uso de um titulador automático. Pela diferença de concentração de NaOH inicial e final, foi determinada a quantidade de SO_2 absorvido na fase líquida.

3.7.3 Procedimento operacional do ensaio de absorção

O procedimento operacional, assim como o procedimento de amostragem e análise da fase líquida (solução aquosa de NaOH), é descrito a seguir:

a) Preparou-se uma solução de NaOH (2,0 N) e carregou-se no tanque de alimentação.

b) Procedeu-se à amostragem da solução aquosa de NaOH do tanque de alimentação.

c) Ajustou-se a temperatura do banho termostático e deixou-se circular a água pela camisa da coluna.

d) Ligou-se a bomba peristáltica, para começar a alimentação do líquido para a coluna.

- e) Deixou-se estabilizar a formação do filme líquido descendente, um tempo de aproximadamente 4 minutos.
- f) Injetou-se uma corrente de SO_2 puro na linha de ar, onde a vazão do SO_2 foi controlada através da válvula do cilindro.
- g) Iniciou-se a coleta das amostras do líquido no fundo da coluna (triplicata).
- h) Ao final do ensaio, interrompeu-se o escoamento de SO_2 , assim como a circulação do líquido e ar.
- j) Procedeu-se à lavagem da coluna com a circulação de água e posterior secagem com circulação de ar.

3.8 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DA SOLUÇÃO DE 10% PZ-20% MDEA E DA SOLUÇÃO CARBONATADA DE 10% PZ-20% MDEA

A determinação da temperatura de ebulição, da solução de 10% PZ-20% MDEA e da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA, foi usado um balão de três bocais e uma manta aquecedora como se mostra na Figura 3.10.

Figura 3. 10 – Sistema de batelada para determinar a temperatura de ebulição das soluções 10% PZ-20% MDEA e a mesma solução carbonatada

Como indicado anteriormente, o sistema de batelada consiste de um balão de três bocais: num dos bocais foi instalada uma coluna curta que funciona como condensador; no outro bocal, foi colocado uma rolha de borracha que contém o sensor termopar do tipo K (formado por cromel/alumel), usado para medir a temperatura da solução líquida, e o outro bocal foi tampado com outra rolha de borracha, como observa-se na Figura 3.10.

Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica (~700 mmHg), e a seguir, descreve-se o procedimento experimental:

- a) Colocou-se a solução líquida no balão e registrou-se a massa desta (~ 0,1 kg).
- b) Na sequência, colocou-se o balão com a solução em uma manta aquecedora e em seguida, colocou-se um sensor termopar dentro da solução.
- c) Ligou-se a manta aquecedora e fixou-se o regulador de potência eletrônico no valor desejado.
- d) Registrou-se a temperatura ao longo do tempo, durante a ebulição da solução.

3.9 DESSORÇÃO DE CO₂ NA SOLUÇÃO CARBONATADA DE 10% PZ-20% MDEA EM SISTEMA DE SEMIBATELADA

Inicialmente, foram realizados testes preliminares do ensaio de dessorção em sistema de semibatelada, no qual foram determinados os ajustes no controle da vazão de ar, a forma de saturar a corrente de ar com vapor de água, o intervalo de tempo do ensaio, assim como o procedimento de amostragem da solução líquida.

Nos ensaios de dessorção, usou-se uma solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA. A solução carbonatada foi preparada a partir de uma solução aquosa de 10% PZ-20% MDEA (massa/massa), na qual borbulhou-se uma corrente de CO₂ até atingir uma concentração de CO₂ na solução de aminas, na faixa de 1,5 a 2,0% em massa. Onde a concentração de CO₂ foi determinada através do modelo de calibração correspondente. Para este procedimento, foi usado o borbulhador mostrado na Figura 3.4. Esta solução corresponde à solução mãe, a partir da qual foram tiradas porções de aproximadamente 0,17 kg para a realização dos ensaios de dessorção, os quais foram realizados em diferentes intervalos de tempo. Para cada intervalo de tempo, foi usada uma solução única, proveniente da solução mãe.

Para a realização dos ensaios de dessorção, foi empregado um frasco borbulhador de vidro de 0,3 L de capacidade. Este frasco tinha uma placa porosa de vidro sinterizado, localizado na parte inferior desta, a qual permitia a formação de bolhas na solução líquida quando alimenta-se uma corrente contínua de um gás. O processo de borbulhamento foi efetuado através da alimentação de uma corrente de ar, na parte inferior do borbulhador, com vazão controlada. Foram utilizadas correntes de ar seco e de ar saturado com vapor de H_2O ($\sim 70\% \text{ mol mol}^{-1}$, concentração atingida na pressão ambiente e temperatura de ebulição).

Para controlar a temperatura da solução líquida na temperatura desejada, foi usado um banho termostatzado com vaselina líquida, como fluido térmico. O sistema de dessorção ilustra-se na Figura 3.11.

Figura 3. 11 – Sistema de semibatelada usado para a dessorção do CO_2 na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA

A seguir, apresenta-se um roteiro de um ensaio de dessorção:

- Ligou-se o banho térmico e aqueceu-se a vaselina líquida até a temperatura desejada.
- Acionou-se o compressor e através da válvula do rotâmetro regulou-se a vazão de gás desejada.
- Tirou-se uma amostra da solução mãe (solução carbonatada de aminas), para posterior análise no equipamento de infravermelho. As concentrações dos diferentes componentes nesta amostra correspondem às concentrações antes do processo de dessorção.
- Registrou-se a massa do borbulhador seco e tarou-se na balança analítica.

- e) Sequencialmente, adicionou-se a solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA no frasco borbulhador e registrou-se a massa da solução (~0,17 kg).
- f) Colocou-se o frasco borbulhador no banho térmico; sequencialmente, colocou-se o sensor termopar dentro do frasco borbulhador, mergulhado na solução líquida.
- g) Os ensaios foram realizados em intervalos de 15 minutos durante 2 a 3 horas.
- h) Ao final do ensaio, retirou-se o frasco borbulhador do banho térmico e esperou-se que esfrie. Seguidamente procedeu-se a limpar a parte externa do frasco borbulhador com um pano de papel, para tirar a vaselina aderida nela. Na sequência registrou-se a massa total, borbulhador e a solução líquida.
- i) Da solução líquida final, coletou-se uma amostra para a posterior análise no equipamento de infravermelho e determinou-se as concentrações de cada amostra.

Na Figura 3.12 apresenta-se uma fotografia do sistema de dessorção.

Figura 3. 12 – Vista frontal do sistema de dessorção

3.10 MÉTODO DE CÁLCULO

A seguir, apresentam-se, de forma sucinta, os modelos e as equações que foram usadas para determinar os diferentes parâmetros de transferência de massa.

3.10.1 Determinação do coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, $\overline{K_G a}$

O coeficiente volumétrico global de transferência de massa médio foi determinado através da integração da eq.(12). As concentrações do CO₂ no fundo e no topo da coluna foram usadas como limites de integração; a concentração, $y_{CO_2}^*$, foi considerada igual a zero, devido à característica de reação rápida entre o CO₂ e a mistura PZ e MDEA, assim foi obtida a eq.(47).

$$\overline{K_G a} = \frac{\widetilde{G}_I}{P \cdot Z} \left[\ln \left(\frac{y_{CO_2,S}}{y_{CO_2,E}} \right) - \ln \left(\frac{1-y_{CO_2,S}}{1-y_{CO_2,E}} \right) + \left(\frac{1}{1-y_{CO_2,S}} - \frac{1}{1-y_{CO_2,E}} \right) \right] \quad (47)$$

Para o cálculo do parâmetro $\overline{K_G a}$, em cada ensaio, foram registrados os seguintes dados: a pressão atmosférica, temperatura das correntes, a vazão do ar e a concentração do CO₂ tanto na entrada e como na saída do gás na coluna.

Para o cálculo do erro relativo, considerou-se a eq.(48) (RODRIGUEZ-FLORES, 2011).

$$\left(\frac{U_{\overline{K_G a}}}{\overline{K_G a}} \right)^2 = \left(\frac{U_{\widetilde{G}_I}}{\widetilde{G}_I} \right)^2 + \left[\left(\frac{U_{y_{CO_2,S}}}{y_{CO_2,S}} \right)^2 + \left(\frac{U_{y_{CO_2,E}}}{y_{CO_2,E}} \right)^2 \right] \cdot \left(\ln \left(\frac{y_{CO_2,S}}{y_{CO_2,E}} \right) \right)^{-2} \quad (48)$$

Na obtenção da eq.(48), os erros relativos associados à medição da pressão e da altura foram considerados desprezíveis em comparação com os erros relativos das outras variáveis.

$U_{\widetilde{G}_I}$, U_P e U_Z são os erros absolutos associados à vazão molar do ar, à medição da pressão ambiente e à medição da altura da coluna, respectivamente. $U_{\overline{K_G a}}$, $U_{y_{CO_2,E}}$ e $U_{y_{CO_2,S}}$ são os erros absolutos associados ao coeficiente volumétrico global de transferência de massa, e, as frações molares do CO₂ na entrada e saída da coluna na corrente de gás, respectivamente.

3.10.2 Determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa – k_{Ga}

O coeficiente individual médio da fase do gás, k_{Ga} , foi determinado pelo método de absorção de SO_2 diluído em ar (5% mol/mol), em uma solução aquosa de NaOH (3 N). Neste processo, a resistência à transferência de massa da fase líquida é desprezível, por sua característica de reação instantânea e irreversível, sendo, portanto, o sistema completamente controlado pela fase gasosa.

Como a absorção do SO_2 em NaOH é bastante rápida, a concentração de SO_2 no gás na saída da coluna, geralmente, é bastante baixa e, portanto, de difícil determinação. Assim, deve-se garantir que a concentração de SO_2 na saída do dispositivo seja considerável, caso contrário, pode-se incorrer em cálculos errôneos do k_{Ga} , como nós vimos em testes preliminares deste trabalho.

Nas condições de pressão e temperatura constantes e sistema diluído, o balanço de massa de SO_2 na fase gasosa junto com a equação do fluxo molar de SO_2 na interface, N_{SO_2} , no elemento de volume diferencial dV ($=Adz$), é expresso pela eq.(49) (DANCKWERTS, 1970).

$$-\tilde{p} \cdot u_G \cdot A \cdot dy_{SO_2} = N_{SO_2} \cdot a \cdot dV = k_{G,SO_2} \cdot \tilde{p} \cdot (y_{SO_2} - 0) a \cdot A \cdot dz \quad (49)$$

Integrando-se a eq.(49) ao longo da coluna de altura z , resulta na eq.(50).

$$k_{Ga} = \frac{u_G}{z} \ln \left(\frac{y_{SO_2,E}}{y_{SO_2,S}} \right) \quad (50)$$

sendo $y_{SO_2,E}$ e $y_{SO_2,S}$, as frações molares de SO_2 na corrente de gás na entrada e saída da coluna, determinadas experimentalmente.

O erro relativo na determinação experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa, k_{Ga} , foi calculado através da eq.(51) (RODRIGUEZ-FLORES, 2011).

$$\left(\frac{U_{k_{Ga}}}{k_{Ga}} \right)^2 = \left(\frac{U_{u_G}}{u_G} \right)^2 + \left[\left(\frac{U_{y_{SO_2,S}}}{y_{SO_2,S}} \right)^2 + \left(\frac{U_{y_{SO_2,E}}}{y_{SO_2,E}} \right)^2 \right] * \left(\ln \left(\frac{y_{SO_2,S}}{y_{SO_2,E}} \right) \right)^{-2} \quad (51)$$

onde o erro relativo associado à medição da altura da coluna, z , foi considerado desprezível em comparação com as outras variáveis consideradas na eq.(51).

3.10.3 Determinação da área interfacial

A determinação experimental da área interfacial efetiva baseou-se no processo de absorção de uma corrente de CO₂ diluído em ar (10 % mol/mol), em regime permanente, em uma solução aquosa de NaOH (2 N). Onde se trabalhou em um sistema em contracorrente, e determinaram-se as concentrações tanto na entrada e saída da coluna de operação, tanto na fase do gás como da fase líquida.

Neste processo, a reação entre o CO₂ e NaOH é expresso pela eq.(52).

De acordo com Danckwerts (1970), esta reação é considerada no regime rápido ($3 < \text{Ha} < \text{Ei}/2$) e de pseudo-primeira ordem, nesta condição, o fator de aumento é igual ao número de Hatta, $E = \text{Ha}$.

Na sequência, apresenta-se o equacionamento para o cálculo da área interfacial baseado no procedimento exposto por Paiva (1999).

Sob a premissa de regime permanente, o balanço de massa para um elemento de volume diferencial da coluna, dV , pode ser expresso, em termos molares, pela eq.(53).

$$d(\tilde{G} y_{\text{CO}_2}) = -\frac{1}{2} d(\tilde{L} x_{\text{OH}^-}) \quad (53)$$

sendo $\tilde{G}$ e $\tilde{L}$ as vazões molares das correntes de gás e líquido, respectivamente, y_{CO_2} a fração molar de CO₂ na fase gasosa e x_{OH} a fração molar de NaOH na fase líquida.

Considerando-se o sistema diluído e expressando-se as concentrações em termos de y_{CO_2} e da concentração molar para a fase líquida, C_{OH} , obteve-se a eq.(54).

$$\tilde{\rho} G dy_{\text{CO}_2} = \tilde{\rho} u_G A dy_{\text{CO}_2} = -\frac{1}{2} L dC_{\text{OH}} \quad (54)$$

Considerando-se a vazão de gás, a pressão e a temperatura constantes ao longo da coluna, a integração da eq.(54) para uma altura z , fornece uma relação entre as concentrações de NaOH no seio do líquido, C_{OH} , de CO₂ no seio do gás, y_{CO_2} , e as concentrações no topo da coluna, $C_{\text{OH},E}$ e $y_{\text{CO}_2,S}$ expresso pela eq.(55).

$$C_{OH} = \frac{2\tilde{\rho}u_G A}{L} (y_{CO_2,S} - y_{CO_2}) + C_{OH,E} \quad (55)$$

A partir do balanço de massa na interface da fase gasosa e do fluxo molar de CO_2 , N_{CO_2} , no volume diferencial $dV (=Adz)$, obteve-se a eq.(56).

$$-\tilde{\rho}u_G A dy_{CO_2} = N_{G,CO_2} adV = K_{G,CO_2} \tilde{\rho} (y_{CO_2} - 0) a Adz \quad (56)$$

onde K_G é o coeficiente global de transferência de massa, que é função dos coeficientes individuais das fases gasosa e líquida, conforme a eq.(11). Sob a aplicação de condição de equilíbrio na interface (lei de Henry), e considerando-se que o fator de aumento é igual ao número de Hatta, a eq.(56) é expressa pela eq.(57).

$$K_{G,CO_2} = \frac{1}{\frac{1}{k_{G,CO_2}} + \frac{H_{CO_2}}{RT\sqrt{D_{CO_2}k_{OH}C_{OH}}}} \quad (57)$$

Substituindo a eq.(55) e eq.(57) na eq.(56) obteve-se a eq.(58).

$$-u_G dy_{CO_2} = \frac{y_{CO_2} a}{\frac{1}{k_{G,CO_2}} + \frac{H_{CO_2}}{RT\sqrt{D_{CO_2}k_{OH}\left[\frac{2\tilde{\rho}u_G A}{L} (y_{CO_2,S} - y_{CO_2}) + C_{OH,E}\right]}}} dz \quad (58)$$

Explicitando-se a área interfacial efetiva, a , e integrando-se a eq.(58) para uma altura da coluna, z , desde uma concentração de CO_2 na entrada da coluna, $y_{CO_2,E}$, até a concentração de saída, $y_{CO_2,S}$, obteve-se a eq.(59).

$$\int_{y_{CO_2,E}}^{y_{CO_2,S}} \left(\frac{C_1}{y_{CO_2}} + \frac{C_2}{y_{CO_2}\sqrt{C_3 - y_{CO_2}}} \right) dy_{CO_2} = -\int_0^z adz \quad (59)$$

sendo:

$$C_1 = \frac{u_G}{k_{G,CO_2}} \quad C_2 = \frac{H_{CO_2}}{RT} \sqrt{\frac{u_G L}{2D_{CO_2} k_{OH} A \tilde{\rho}}}$$

$$C_3 = y_{CO_2,S} + C_4 C_{OH,E} \quad C_4 = \frac{L}{2\tilde{\rho} u_G A} \quad (60)$$

Portanto, a área interfacial efetiva, a , passa a ser expressa pela eq.(61).

$$a = \frac{C_1}{z} \ln \left| \frac{y_{CO_2,E}}{y_{CO_2,S}} \right| + \frac{C_2}{z \sqrt{y_{CO_2,S} + C_4 C_{OH,E}}} \cdot$$

$$\ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{y_{CO_2,S}}{C_4 C_{OH,E}}}}{1 - \sqrt{1 + \frac{y_{CO_2,S}}{C_4 C_{OH,E}}}} \right] \cdot \left[\frac{\sqrt{1 + \frac{(y_{CO_2,S} - y_{CO_2,E})}{C_4 C_{OH,E}}} - \sqrt{1 + \frac{y_{CO_2,S}}{C_4 C_{OH,E}}}}{\sqrt{1 + \frac{(y_{CO_2,S} - y_{CO_2,E})}{C_4 C_{OH,E}}} + \sqrt{1 + \frac{y_{CO_2,S}}{C_4 C_{OH,E}}}} \right] \quad (61)$$

Para a estimativa do erro da área interfacial efetiva foi considerada que o erro associado à medição da altura da coluna, z , é desprezível, pois é relativamente baixo em comparação com os erros relativos dos outros parâmetros da eq.(61). Portanto, a determinação do erro associada à área interfacial é dada pela eq.(62).

$$\left(\frac{U_a}{a} \right)^2 = \left(\frac{U_{u_G}}{u_G} \right)^2 + \left(\frac{U_{C_{OH,E}}}{2C_{OH,E}} \right)^2 + \left[\left(\frac{U_{y_{CO_2,E}}}{y_{CO_2,E}} \right)^2 + \left(\frac{U_{y_{CO_2,S}}}{y_{CO_2,S}} \right)^2 \right] \cdot \left(\ln \left(\frac{y_{CO_2,E}}{y_{CO_2,S}} \right) \right)^{-2} \quad (62)$$

sendo U_{u_G} e $U_{C_{OH,E}}$ os erros absolutos associados à velocidade superficial do gás na coluna e à concentração do NaOH na entrada do líquido à coluna. U_a , $U_{y_{CO_2,E}}$ e $U_{y_{CO_2,S}}$ são os erros absolutos associados à área interfacial efetiva, às frações molares do CO_2 na entrada e saída do gás da coluna.

3.10.4 Determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa, $K_L a$, para o processo de dessorção

O coeficiente volumétrico global de transferência de massa da fase líquida, $K_L a$, foi estimado para o presente sistema de dessorção, em que a solução junto com as

bolhas de ar que sobem através dela, foi considerada como sistema de estudo. A corrente de ar ingressava sem CO₂ no borbulhador, e através do passo desta corrente pela placa porosa, formaram-se as bolhas de ar, que em contato com a solução líquida estes arrastaram o CO₂ dessorvido até a parte superior do líquido e logo para fora dela. Um esquema do sistema de estudo é apresentado na Figura 3.13.

Figura 3. 13 – Diagrama esquemático do sistema de estudo da dessorção de CO₂ na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA

A partir da aplicação de um balanço de massa na fase líquida e na fase gasosa no sistema de estudo, mostrado na Figura 3.13, obteve-se a eq.(63), a qual foi usada para estimar o coeficiente volumétrico global de transferência de massa, $K_L a$.

$$K_L a = \frac{\ln\left(\frac{C_{CO_2}^b}{C_{CO_2}^b - C_{CO_2,S}^*}\right)}{\frac{A \cdot z \cdot C_{CO_2,S}^*}{\dot{n}_{CO_2}}} \quad (63)$$

A dedução desta equação é apresentada no Apêndice B, em que $C_{CO_2,S}^*$ e $C_{CO_2}^b$ são as concentrações do CO₂ em equilíbrio com o seio da fase do gás na saída do borbulhador e a concentração do CO₂ (equivalente do carbamato de PZ) no seio do líquido, respectivamente. $K_L a$ é o coeficiente volumétrico global de transferência de massa da fase líquida. “A”, “z” e $\dot{n}_{CO_2}$ são a área transversal do borbulhador, a altura da solução líquida e a taxa molar de CO₂ dessorvido, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, são contemplados e discutidos os resultados obtidos, a) referentes aos modelos de calibração determinados através da técnica de espectroscopia no infravermelho; b) análise e interpretação de espectros no infravermelho; c) a determinação da área interfacial efetiva; d) o coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa; e) o coeficiente volumétrico global de transferência de massa para o ensaio de absorção de CO_2 na mistura MDEA/PZ e d) os resultados dos testes de dessorção.

4.1 MODELO DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DO CO_2 NA FASE GASOSA

Na Figura 4.1, apresentam-se os espectros da mistura CO_2 e ar obtidos no equipamento de infravermelho para as concentrações de 10 e 20% CO_2 (mol/mol). Cabe mencionar que a concentração igual a 0% CO_2 corresponde ao espectro apenas do ar atmosférico (sendo que ela tem um baixo teor de CO_2 de aproximadamente 400 ppm, o que é relativamente baixo em comparação com as concentrações de 10 e 20% CO_2).

Figura 4. 1 - Espectros no IV do CO_2 gasoso usados para a obtenção do modelo de calibração

Segundo a Figura 4.1 observa-se a existência de diferentes bandas de absorção ao longo do número de onda. Segundo Jones e McLaren (1958), o CO_2 gasoso

apresenta uma banda de absorção localizada na região de 2349 cm^{-1} , a qual corresponde à vibração de estiramento axial assimétrica. Burch et al. (1962) também fazem referência a esta banda de absorção, que tem um ponto máximo em 2284 cm^{-1} . Chen et al. (1998) fazem referência desta banda de absorção na região de $2375,8\text{ cm}^{-1}$. Falk e Miller (1992) indicam uma banda de absorção na região de $2342,9\text{ cm}^{-1}$. E, na Figura 4.1, observa-se uma banda de absorção bastante intensa por volta de $2340\text{--}2240\text{ cm}^{-1}$. Portanto, foi realizado um modelo de calibração considerando-se esta região, mas, ele reproduzia as concentrações das amostras de validação muito diferentes às obtidas pelo método de referência. Isto pode ser devido a que, nesta região espectral, foi observado que há uma variação nos valores de absorbância para os diferentes espectros de uma mesma amostra de gás, e provavelmente essas variações estejam influenciando na determinação da composição do CO_2 no modelo de calibração. Na Figura 4.2, mostra-se esta região na forma mais ampliada.

Figura 4. 2 - Espectros no IV do CO_2 gasoso na região de $2340\text{--}2240\text{ cm}^{-1}$

Portanto, esta região foi desconsiderada para construir um modelo de calibração para quantificar o CO_2 na fase gás.

Burch et al. (1962) indicaram a existência de outra banda de absorção no infravermelho do CO_2 , na região de $875\text{ -- }495\text{ cm}^{-1}$. Falk e Miller (1992) fazem referência a uma banda de absorção na região de $648,5\text{ cm}^{-1}$, a qual está associada à vibração molecular no plano, tipo tesoura. De acordo com a Figura 4.1, pode ser observada uma banda na região de aproximadamente $710\text{ a }665\text{ cm}^{-1}$, a qual foi

considerada para construir o modelo de calibração para a quantificação do CO₂ na fase do gás, conforme indicado no item 3.3.5. A reta de calibração obtida apresenta-se na Figura 4.3.

Figura 4. 3 – Reta de calibração para a quantificação do CO₂ na fase do gás

Na Figura 4.3, observa-se que há uma boa relação entre os valores preditos e os valores de referência, com um coeficiente de regressão (R^2) igual a 0,99. Além do coeficiente de regressão, outros parâmetros estatísticos do modelo de calibração foram obtidos através do software iC IR 4.2.26, conforme apresenta-se na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 - Parâmetros estatísticos do modelo de previsão do CO₂ gasoso

Parâmetro	Valor
Região espectral	710-665 cm ⁻¹
R^2	0,99
Nº fatores	3
Pré-tratamento	- Dados centrados na média - Alisamento: 5 pontos
RMSEC	0,16
RMSECV	0,24
RMSEP (%mol CO ₂ mol ⁻¹ Gás)	0,28
Faixa de calibração (%mol CO ₂ mol ⁻¹ Gás)	0,0 – 20,0

De acordo com Kramer (1998) e Naes et al. (2002), o modelo de calibração PLS é construído com o número de fatores que resultam no menor erro de previsão ou PRESS mínimo. Na Figura 4.4, apresenta-se o gráfico com os valores de PRESS em função do número de fatores.

Figura 4. 4 – PRESS em função do número de fatores para o modelo de previsão do CO₂ na fase do gás

Segundo a Figura 4.4, o melhor modelo de previsão com menor PRESS foi aquele que tem três fatores. Este modelo explica o 95,3% da variância total no fator 1, 4,6% no fator 2 e 0,042% no fator 3.

4.2 MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DA MDEA E PZ

Como mencionado no item 3.3.5, antes da obtenção do modelo de calibração, deve-se coletar os espectros das soluções padrão e identificar as regiões relacionadas ao grupo funcional de interesse, e no caso da MDEA, é o grupo formado pela ligação “N-C”. Na Figura 4.5, apresentam-se os espectros das soluções padrão de MDEA.

Figura 4. 5 – Espectros referentes às soluções padrão de MDEA

Segundo Sócrates (2001), Silverstein et al. (2005) e Workman e Meyer (2008), a região referente a uma amina terciária está localizada na faixa de $1210 - 1150 \text{ cm}^{-1}$, a qual está associada ao tipo de vibração axial assimétrica da ligação C-N. Segundo a Figura 4.5, observa-se que a MDEA tem uma banda nesta região, entre 1220 a 1175 cm^{-1} , um pouco diferente em relação ao citado na literatura. Esta diferença atribui-se ao efeito dos diferentes grupos moleculares ligados ao nitrogênio que acabam interferindo na intensidade da vibração molecular (SILVERSTEIN et al., 2005). Em função desta região espectral, fez-se um modelo de calibração, e os resultados de previsão para as amostras da validação externa eram muito diferentes aos de referência. Portanto, esta região não é adequada para obter um modelo de calibração.

Segundo Sócrates (2001), na região de $1040-1020 \text{ cm}^{-1}$ tem-se outra banda característica do grupo C-N da amina terciária. Na Figura 4.5, observa-se a existência de uma banda bem intensa perto desta região, por volta de $1115 - 990 \text{ cm}^{-1}$, e em função desta banda, foi construído o modelo de calibração. Na Figura 4.6, apresenta-se o modelo de calibração obtido para a quantificação da MDEA, na faixa de concentrações de 10–30% (massa/massa).

Figura 4. 6 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação de MDEA

Conforme à Figura 4.6, pode-se observar que existe uma boa relação linear entre os dados preditos e os dados obtidos pelo método de referência, com um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,99.

Na Tabela 4.2, apresentam-se os valores dos diferentes parâmetros estatísticos obtidos para o presente modelo de calibração.

Tabela 4. 2 - Parâmetros estatísticos do modelo de previsão de MDEA numa solução aquosa

Parâmetro	Valor
Região espectral	1115-990 cm^{-1}
R^2	0,9999
Nº fatores	3
Pré-tratamento	- Dados centrados na média - Alisamento: 5 pontos
RMSEC	0,019
RMSECV	0,021
RMSEP (%g MDEA g^{-1} Soln)	0,017
Faixa de calibração (%MDEA)	10,0 – 30,0

O número de fatores foi determinado a partir do método de validação cruzada, no qual o menor erro de previsão ou PRESS foi obtido com três fatores, conforme mostra-se na Figura 4.7.

Figura 4. 7 – PRESS em função do número de fatores para o modelo de previsão de MDEA

Segundo a Figura 4.7, o melhor modelo PLS com menor PRESS foi aquele que tem três fatores. Este modelo explica o 99,9% da variância total no fator 1, 0,01% no fator 2 e $1,55 \cdot 10^{-3}\%$ no fator 3.

Na validação do modelo de calibração foi usado o método de validação externa e os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3 – Resultados da validação externa

Amostra	Metildietanolamina	
	%MDEA _{ref}	%MDEA _{cal}
1	13,50	13,55
	13,49	13,54
	13,52	13,56
	s = 0,014	s = 0,01
2	20,26	20,27
	20,32	20,3
	20,24	20,26
	s = 0,041	s = 0,02
3	27,93	27,95
	27,98	27,97
	27,95	27,95
	s = 0,024	s = 0,01

ref = referência; cal = calibração; s = desvio padrão

De acordo com a Tabela 4.3, pode ser observado que as concentrações previstas pelo modelo de calibração são bastante parecidas às obtidas pelo método de referência (titulação potenciométrica). Portanto, o modelo de calibração para quantificar a MDEA em solução aquosa tem uma boa capacidade de previsão.

Na Figura 4.8, apresentam-se os espectros obtidos para as diferentes soluções padrão de piperazina.

Figura 4. 8 – Espectros das soluções aquosas de PZ em diferentes concentrações

Na Figura 4.8, podem ser observadas várias regiões que estão marcadas com uma faixa vertical cinza, as quais correspondem às diferentes vibrações moleculares da PZ. Nestas regiões, percebe-se que, ao aumentar-se a concentração da PZ, a altura da banda aumenta gradualmente.

Na literatura científica, poucos trabalhos foram encontrados em relação à identificação das bandas de absorção no infravermelho relacionadas à piperazina. Portanto, procedeu-se a identificar estas bandas através de um teste experimental como mencionado por Robinson et al. (2011). Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de 15% PZ (massa/massa). Desta solução, tomaram-se alíquotas de 10 gramas e foram colocadas em diferentes frascos (8 em total), nos quais foram adicionados de forma sequencial 1, 2, 3 até 8 mL de HCl (17% m/m). O último volume de HCl (8 mL) corresponde ao volume estequiométrico de HCl para neutralizar totalmente a PZ. A solução aquosa de PZ é uma solução básica, e na presença do HCl, se dá um processo de neutralização, onde o grupo funcional da piperazina “NH” vira em uma amina protonada “NH₂⁺”. Na sequência, obtiveram-se os espectros das diferentes soluções, os quais apresentam-se na Figura 4.9. Através deste procedimento, monitorou-se o processo de neutralização da PZ e identificaram-se as regiões que estão relacionadas com o grupo “N-H” (que corresponde à piperazina) e com o grupo “N-H₂⁺” (que corresponde à piperazina protonada).

Figura 4. 9 – Espectros das diferentes soluções aquosas de PZ parcialmente neutralizadas com HCl

Cabe mencionar que, na Figura 4.9, as bandas que apresentam maior intensidade nas três regiões marcadas com a faixa cinza correspondem à solução inicial de 15% PZ e sequencialmente, tem-se os espectros relacionadas às soluções de PZ que contêm HCl.

Na Figura 4.9, observa-se que nas regiões de aproximadamente $1350\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$, $1150\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ e $900\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, as intensidades das bandas diminuem gradualmente até desaparecerem. Este comportamento está associado com a diminuição da concentração de PZ, devido à sua neutralização pelo HCl.

Pode-se observar também que, na região de aproximadamente 1470 cm^{-1} , aparece uma banda cuja intensidade vai aumentando em função da adição de HCl, isto é devido à formação de piperazina protonada, PZH^+ . De acordo com Robinson et al. (2011), esta banda corresponde à de vibração de deformação angular, tipo tesoura, da PZH^+ .

De acordo com Silverstein et al. (2005), uma amina secundária de cadeia linear apresenta uma banda na região de $1342\text{--}1266\text{ cm}^{-1}$, a qual corresponde à ligação C-N. Gunasekaran e Anita (2008) identificaram que a banda na região de 1323 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento assimétrico da ligação C-N na piperazina. Portanto, a banda em torno de $1350\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$, observada na Figura 4.9, está associada com a ligação C-N na PZ antes de ser protonada, pois conforme a PZ é neutralizada pelo HCl, a intensidade desta banda diminui. Isto significa que a ligação C-N muda de frequência de vibração quando acontece a incorporação do próton H^+ no nitrogênio, o que corresponde ao estado da PZ protonada.

Segundo Hendra e Powell (1960) e (1962), na região de 1138 cm^{-1} , há uma banda que corresponde à vibração molecular da ligação N-H da piperazina. Na Figura 4.9, observa-se a existência de uma banda intensa na região de $1140\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$, a qual corresponde a este tipo de vibração.

De acordo com Hendra e Powell (1962) e Spell (1969), na região de 800 cm^{-1} , a PZ apresenta uma banda característica da vibração de balanço, associado à ligação N-H. E, no presente caso, na Figura 4.9, pode ser observado que na região de $910\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ há uma banda bem intensa, a qual corresponde a este tipo de vibração molecular.

Uma vez identificadas as diferentes regiões de interesse no espectro da piperazina, como descritas nos parágrafos anteriores, elas foram usadas juntamente com os valores de concentração para a construção do modelo de calibração. Os espectros com os respectivos valores de referência foram interpretados, avaliados e processados com o auxílio de ferramentas quimiométricas que estão inclusas no software iC IR. Cabe ressaltar que o software iC IR permite trabalhar com calibração multivariada, baseada no método PLS (*Partial Least Squares Regression*). Na Figura 4.10, apresenta-se a reta de calibração.

Figura 4. 10 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação de PZ

A Figura 4.10 mostra a reta de calibração para quantificar a PZ, a qual apresenta uma boa correlação linear, indicando um bom ajuste entre os valores preditos e os de referência, na faixa de concentrações de 3 a 16% (massa massa⁻¹). Na Tabela 4.4, apresentam-se os resultados dos parâmetros estatísticos obtidos para o modelo de calibração.

Tabela 4. 4 – Parâmetros estatísticos do modelo de calibração para a quantificação da PZ

Parâmetro	Valor
Regiões espectrais	1335-1316 cm ⁻¹ 1140-1120 cm ⁻¹ 910-800 cm ⁻¹
R ²	0,99
Nº fatores	3
Pré-tratamento	- Dados centrados na média - Alisamento: 5 pontos
RMSEC	0,044
RMSECV	0,051
RMSEP (% g PZ g ⁻¹ Soln)	0,076
Faixa de calibração (%PZ)	3,0 – 16,0

O número de fatores foi determinado a partir do método de validação cruzada, no qual o menor erro de previsão ou PRESS foi obtido com três fatores, conforme mostra-se na Figura 4.11.

Figura 4. 11 - PRESS em função do número de fatores para o modelo de previsão de PZ

Segundo a Figura 4.11, o melhor modelo PLS com menor PRESS foi aquele que tem três fatores. Este modelo explica o 99,8% da variância total no fator 1, 0,17% no fator 2 e 9,17·10⁻³% no fator 3.

Visando-se a validação do modelo de calibração, usou-se o método de validação externa. E os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.5.

Tabela 4. 5 – Resultados da validação externa

Amostra	Piperazina	
	%PZ _{ref}	%PZ _{cal}
1	5,52	5,51
	5,52	5,53
	5,50	5,49
	s = 0,01	s = 0,02
2	9,84	9,83
	9,83	9,84
	9,82	9,83
	s = 0,007	s = 0,006
3	15,03	15,03
	15,07	15,05
	15,03	15,05
	s = 0,02	s = 0,01

ref = referência; cal = calibração; s = desvio padrão

Pode-se observar na Tabela 4.5 que as concentrações previstas pelo modelo de calibração são bastante parecidas às obtidas pelo método de referência (titulação potenciométrica). Assim, os resultados demonstram uma boa capacidade preditiva do modelo de calibração para a quantificação da PZ.

4.3 ESTUDO DOS ESPECTROS NO IV DAS SOLUÇÕES CARBONATADAS DE MDEA E PZ

De acordo com a revisão bibliográfica mostrada no item 2.2, a reação entre a MDEA e o CO₂ forma o bicarbonato (HCO₃⁻), enquanto que a reação entre a PZ e o CO₂ forma o carbamato de PZ.

A seguir, na Figura 4.12 apresentam-se os espectros referentes às soluções carbonatadas de MDEA, as quais foram preparadas através do borbulhamento com CO₂; a concentração do HCO₃ nessas soluções é apresentada na forma equivalente de % CO₂.

Figura 4. 12 – Comparação dos espectros das soluções carbonatadas de MDEA e a de 15% MDEA

A Figura 4.12 mostra a comparação entre os espectros de uma solução aquosa de 15% MDEA e aqueles obtidos das diferentes soluções de MDEA saturadas com CO_2 . Pela comparação entre estes espectros, pode-se observar que, nas regiões de $1710\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ e $1439\text{--}1318\text{ cm}^{-1}$ há duas bandas intensas nos espectros das soluções carbonatadas de MDEA, o que correspondem ao bicarbonato. No caso do espectro da solução de MDEA, nestas mesmas regiões, não há nenhuma destas duas bandas intensas.

Para fins comparativos, também obteve-se o espectro de uma solução aquosa de NaHCO_3 (5% massa/massa), indicado na Figura 4.12. Pode ser observado que há duas bandas intensas nas mesmas regiões como no caso das soluções carbonatadas de MDEA, o que confirma que estas duas bandas, $1710\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ e $1439\text{-}1318\text{ cm}^{-1}$, são característicos do bicarbonato.

Segundo Avram e Mateescu (1966), Dobson e McQuillan (1997) e Guennoun et al. (2006), o grupo carboxilato (COO^-) do bicarbonato apresenta uma banda na faixa de $1610\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, a qual corresponde ao tipo de vibração axial assimétrico. Eles também fazem menção de que, na região de $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, o grupo carboxilato apresenta outra banda intensa, a qual corresponde à vibração simétrica axial. Choi et al. (2012) também referem que, na região de 1350 cm^{-1} , o bicarbonato apresenta uma banda intensa, correspondente à vibração simétrica axial do grupo COO^- .

Robinson et al. (2012) também fazem referência de que este grupo funcional tem uma frequência de vibração na região de $1360\text{-}1354\text{ cm}^{-1}$.

De acordo com Gal'perin e Finkel'shtein (1972), a banda intensa na região de $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ é devido ao grupo OH ligado ao carboxilato. Moreno et al. (2013) mencionam que esta banda corresponde à vibração de deformação angular. Mas, eles também fazem menção de que, nesta mesma região, a vibração assimétrica do grupo COO^- superpõe a esta banda.

No caso das soluções carbonatadas de PZ, obtidas através do borbulhamento com CO_2 , também estudaram-se os seus espectros. Cabe lembrar que o produto formado pela reação entre o CO_2 e a PZ é o carbamato de PZ, o qual tem um grupo funcional característico, o carboxilato (COO^-) ligado ao átomo de nitrogênio. Na Figura 4.13, apresentam-se os espectros referentes a estas soluções, onde a concentração do carbamato é expressa pelo equivalente em % CO_2 .

Figura 4. 13 – Espectros de soluções carbonatadas de PZ e suas respectivas concentrações

Na Figura 4.13, podem ser observadas regiões que estão marcadas com uma faixa cinza, as quais correspondem ao carbamato de PZ. Segundo Robinson et al. (2011) e (2012), o grupo funcional do carbamato de PZ, " N-COO^- ", apresenta uma frequência de vibração na região de $1300\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$, a qual corresponde ao tipo de vibração de estiramento simétrico. No caso do grupo COO^- , ele apresenta duas frequências de vibração nas regiões de $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$,

correspondentes à vibração de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente. Eles identificaram também que a região de $1479\text{--}1474\text{ cm}^{-1}$ é característica do grupo (NH^+), correspondente ao estado da piperazina protonada.

Portanto, de acordo com a literatura, as regiões por volta de $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$, observadas na Figura 4.13, correspondem à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo “ COO^- ”, respectivamente, enquanto que a banda na região de $1330\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ está associada com a vibração de estiramento simétrico do grupo N-COO^- .

4.4 MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE MDEA E PZ NA MISTURA DESTAS

Um dos objetivos do presente trabalho é a quantificação da MDEA e PZ na mistura destas. Portanto, prepararam-se soluções padrão com diferentes proporções, de concentração total igual a 30% (massa/massa), e posteriormente, obtiveram-se os seus respectivos espectros. Segundo Smith (2011), a reta de calibração deve ser obtida a partir de soluções padrão que tenham os mesmos componentes que os das amostras de interesse. Na Figura 4.14, apresentam-se os espectros obtidos para a mistura aquosa de MDEA e PZ, destacando-se as bandas relacionadas à PZ.

Figura 4. 14 – Bandas de absorção da PZ no espectro no IV das misturas MDEA-PZ

A Figura 4.14 mostra três regiões marcadas com uma faixa cinza, as quais são atribuídas à piperazina. Observa-se que estas regiões são bem definidas e bastante sensíveis à variação da concentração de PZ, o que favorece no seu uso para a quantificação deste componente. Portanto, estas regiões foram usadas para obter o

modelo de calibração e quantificar a PZ na mistura de MDEA e PZ. A verificação do modelo de calibração apresenta-se na Figura 4.15, onde a concentração de PZ está expressa em unidades de % PZ (massa/massa).

Figura 4. 15 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação da PZ na mistura MDEA e PZ

Para o caso da obtenção do modelo de calibração, para quantificar a MDEA em uma mistura de MDEA e PZ, foram usados os mesmos espectros das soluções padrão da mistura de MDEA e PZ mostradas na Figura 4.14. Mas, neste caso, foi selecionada a região que está associada com a MDEA, como mostra-se na Figura 4.16. Cabe destacar que a identificação desta região foi explicada detalhadamente no item 4.2. Na sequência, procedeu-se, como descrito no item 3.3.5, a construção do modelo de calibração.

Figura 4. 16 – Espectros da mistura MDEA e PZ com a região marcada para a quantificação da MDEA

A Figura 4.16 mostra os diferentes espectros da mistura MDEA e PZ com diferentes concentrações de MDEA. Além disso, mostra-se a região do espectro associada com a MDEA, marcada com a faixa cinza; o tamanho desta banda foi ajustado para obter o modelo de calibração, com o menor erro de previsão. O modelo de calibração obtido mostra-se na Figura 4.17.

Figura 4. 17 – Verificação da reta de calibração para a quantificação da MDEA na mistura MDEA e PZ

De acordo com a Figura 4.17, pode ser observado que existe uma boa concordância entre os valores previstos e os valores medidos pelo método de referência, dando um valor do coeficiente de regressão, R^2 , igual a 0,99.

Um resumo dos parâmetros estatísticos obtidos para ambos os modelos de calibração apresenta-se na Tabela 4.6.

Tabela 4. 6 – Resumo dos parâmetros estatísticos para os modelos de previsão de PZ e MDEA na mistura destas

Parâmetro	Modelo de previsão de PZ na mistura MDEA e PZ	Modelo de previsão de MDEA na mistura MDEA e PZ
Regiões espectrais	1334-1317 cm^{-1} 1141-1122 cm^{-1} 894-830 cm^{-1}	1065-1008 cm^{-1}
R^2	0,99	0,99
Nº fatores	3	2
Pré-tratamento	- Dados centrados na média - Smoothing: 5 pontos	- Dados centrados na média - Smoothing: 5 pontos
RMSEC	0,17	0,027
RMSECV	0,19	0,028
RMSEP (% m m^{-1})	0,22	0,034
Faixa de calibração (% m m^{-1})	3,0 -17,0	13,0 – 27,0

Na Tabela 4.6, pode ser observado que aplicou-se o pré-tratamento de alisamento (5 pontos), em ambos os modelos, com a finalidade de minimizar os ruídos nos espectros, proporcionando melhora significativa de todos os parâmetros estatísticos em relação aos parâmetros do modelo sem o pré-tratamento de alisamento.

Na Tabela 4.6, observa-se também uma boa relação linear entre os valores previstos e os de referência; os erros de previsão (RMSEP) dos modelos de calibração são de 0,22% PZ e 0,034% MDEA, respectivamente. A boa linearidade do modelo permite gerar resultados linearmente proporcionais à concentração da PZ

e MDEA, enquadrados nas faixas de 3,0–17,0 (%PZ) e 13,0–27,0 (%MDEA), respectivamente.

O número de fatores foi escolhido em função do menor valor de PRESS, conforme mostra-se na Figura 4.18.

a) número de fatores para o modelo de previsão de PZ

b) número de fatores para o modelo de previsão de MDEA

Figura 4. 18 - PRESS em função do número de fatores para os modelos de previsão de PZ e MDEA na mistura destas

No caso do modelo de calibração para quantificar a PZ, o primeiro fator explica o 98,29% da variância total; o fator 2, 1,53% e o fator 3, $2,96 \cdot 10^{-2}\%$. Em relação ao modelo de calibração para quantificar a MDEA, este modelo explica 99,62% da variância total no fator 1 e 0,37% no fator 2.

Para validar os modelos de calibração, usou-se o método de validação externa, que consiste em preparar diferentes soluções com concentrações conhecidas, determinadas pelo método de referência, e comparar os resultados com aqueles obtidos pelo modelo de calibração. Na Tabela 4.7, apresentam-se os resultados obtidos deste procedimento.

Tabela 4. 7 – Resultados da validação externa dos modelos de previsão de PZ e MDEA na mistura destas

Amostra	Piperazina		Metildietanolamina	
	%PZ _{ref}	%PZ _{cal}	%MDEA _{ref}	%MDEA _{cal}
1	4,40	4,41	14,11	14,10
	4,42	4,43	14,13	14,12
	4,39	4,42	14,09	14,1
	s = 0,02	s = 0,01	s = 0,02	s = 0,012
2	10,76	10,75	19,23	19,23
	10,73	10,73	19,25	19,26
	10,77	10,75	19,21	19,19
	s = 0,026	s = 0,011	s = 0,02	s = 0,03
3	16,21	16,20	25,36	25,42
	16,25	16,21	25,38	25,41
	16,23	16,20	25,33	25,39
	s = 0,021	s = 0,006	s = 0,025	s = 0,015

ref = referência; cal = calibração; s = desvio padrão

De acordo com a Tabela 4.7, pode ser observado que os resultados obtidos pelos modelos de calibração são similares aos obtidos pelo método de referência, o que mostra que os modelos de calibração multivariada têm uma boa capacidade de previsão.

4.5 ESTUDO DA REAÇÃO ENTRE O CO₂ E A MISTURA MDEA E PZ ATRAVÉS DO MONITORAMENTO POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO IV

Antes de serem construídos os modelos de calibração para a quantificação dos diferentes componentes de uma solução carbonatada da mistura MDEA e PZ, a variabilidade espectral do meio reacional foi avaliada através do monitoramento em um sistema de semibatelada. Empregou-se uma solução aquosa, contendo inicialmente uma mistura de 15% MDEA e 15% PZ e logo depois, borbulhou-se com

uma corrente de uma mistura sintética de Ar-CO₂ (10% mol CO₂ mol⁻¹ Gás). Durante o processo de borbulhamento, coletaram-se amostras a cada 10 minutos durante duas horas. De cada amostra coletada, obteve-se o seu respectivo espectro no equipamento de IV e os resultados apresentam-se na Figura 4.19.

Figura 4. 19 - Espectros referentes às amostras coletadas, a cada 10 minutos, durante a reação entre o CO₂ e a mistura MDEA e PZ

A Figura 4.19 mostra os espectros da mistura inicial 15% MDEA-15% PZ, assim como os espectros das soluções coletadas após a reação em diferentes tempos. Pode ser observado que há uma variação na absorbância em determinados comprimentos de onda, por exemplo, nas regiões de 1600-1500 cm⁻¹, 1450-1390 cm⁻¹ e 1330-1220 cm⁻¹, onde pode ser visto o aparecimento de bandas e o crescimento gradual das intensidades destas, os quais são atribuídos ao carbamato de PZ, como descrito no item 4.3. Nestas mesmas regiões, poucas variações são observadas nos primeiros 10 minutos de reação, mas após este tempo as mudanças espectrais aumentam rapidamente.

A Figura 4.19 mostra que, na região de 1470 cm⁻¹, há uma banda que aumenta de intensidade de absorbância. Segundo Robinson et al. (2012), esta banda está associada ao grupo de átomos "NH⁺", relacionado à piperazina protonada (PZH⁺). Pode ser visto que esta banda sobrepõe parcialmente às bandas adjacentes, que são do carbamato de PZ, localizadas nas regiões de 1600-1500 cm⁻¹ e 1450-1390 cm⁻¹.

De acordo com Scarminio et al. (1998), Stuart (2004) e Smith (2011), através da técnica de análise multivariada baseada no método matemático PLS (*Partial Least Squares*), pode-se quantificar o componente de interesse, mesmo tendo a sobreposição parcial das bandas espectrais. Cabe destacar que o software ic-IR tem a opção de usar esta técnica de análise multivariada e, portanto, podem ser usadas estas regiões do espectro para a quantificação dos diferentes componentes na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ.

Nas regiões de $1350\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$, $1150\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ e $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, existe um forte decréscimo da intensidade da absorbância. Como descritas no item 4.2, estas bandas são atribuídas à PZ, e o decréscimo destas regiões deve-se à diminuição da concentração deste componente, que foi consumido gradualmente pela reação química ao longo do tempo. Assim também, pode ser observado que a banda na região de $1350\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$, em um determinado tempo antes da saturação, ela desaparece, a intensidade de absorbância é muito baixa e termina sendo sobreposta pela banda do carbamato de PZ (localizado na região de $1450\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$). Portanto, isto sugere que esta região não pode ser considerada para construir o modelo de calibração. No caso das outras regiões, a intensidade de absorbância varia gradualmente conforme a concentração da PZ muda ao longo do tempo antes da saturação e, portanto, podem ser usadas para a quantificação da PZ na mistura estudada.

Na Figura 4.19, também pode ser observada a região associada à metildietanolamina, na região de $1050\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Esta banda decresce conforme a concentração desta amina diminui na solução, isto é devido ao consumo pela reação química. Pode ser observado que esta região está livre de sobreposição com alguma banda de algum outro componente dentro da mistura. Portanto, esta região pode ser usada para a quantificação da MDEA na mistura estudada.

Ainda da Figura 4.19, pode ser observado o aparecimento de bandas nas regiões $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, $1450\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ e $1330\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$, e elas crescem conforme a concentração deste componente aumenta, o qual foi formado devido à reação química. Conforme apresentado no item 4.3, estas regiões estão associadas ao carbamato de PZ. As bandas nas regiões de $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ têm uma sobreposição parcial com a banda da piperazina protonada (PZH^+ , na região de

1470 cm^{-1}) e no caso da banda, situada na região de 1330-1220 cm^{-1} , há uma sobreposição parcial com a banda da PZ (região de 1350-1310 cm^{-1}). De acordo com Stuart (2004) e Smith (2011), a técnica de calibração multivariada baseada na ferramenta matemática de PLS permite construir retas de calibração, mesmo tendo a sobreposição parcial de bandas, e poder quantificar o componente de interesse. Como mencionado anteriormente, o software ic IR baseia-se nesta ferramenta para construir o modelo de calibração. Portanto, estas três regiões podem ser usadas para construir o modelo de calibração e quantificar o carbamato de PZ dentro da mistura estudada.

Cabe lembrar que a reação entre a PZ e o CO_2 forma o carbamato de PZ, como evidenciado pelo aparecimento das bandas associadas a este componente na Figura 4.19. No caso da reação entre a MDEA e o CO_2 , forma-se o bicarbonato, mas segundo a Figura 4.19, pode ser observada a ausência das bandas relacionadas ao bicarbonato, nas regiões de 1710-1550 cm^{-1} e 1440 – 1320 cm^{-1} , o que indica que a reação de absorção de CO_2 por MDEA possivelmente não aconteceu nas condições do processo de absorção (concentração de CO_2 de 10%, pressão e temperatura ambiente), e principalmente devido à baixa velocidade de reação, também foi observada por Samanta e Bandyopadhyay (2011).

Este processo de absorção de CO_2 na mistura MDEA e PZ foi realizado em um sistema de semibatelada. Mas, também foi realizado um teste preliminar de absorção na coluna de parede molhada em condições de pressão e temperatura ambiente (25 °C), e foram coletados os espectros das amostras, tanto na entrada como na saída da coluna. No item 4.5.1, são analisados estes espectros, com enfoque na análise dos produtos formados durante a absorção do CO_2 na mistura estudada.

4.5.1 Teste experimental da absorção de CO_2 na mistura MDEA e PZ na coluna de parede molhada com promotor de película

O teste de absorção de CO_2 na mistura 10% PZ-20% MDEA foi realizado na coluna de parede molhada com promotor de película. Coletaram-se amostras da solução líquida tanto na entrada (referida como 10% PZ-20% MDEA) e na saída da coluna (referida como 10% PZ-20% MDEA carbonatada) e sequencialmente foram obtidos os seus respectivos espectros no equipamento de infravermelho.

Para uma análise qualitativa e para fins comparativos, estes espectros mostram-se na Figura 4.20.

Figura 4. 20 – Comparação dos espectros das soluções 10% PZ-20% MDEA e 10% PZ-20% MDEA carbonatada

Na Figura 4.20, observa-se que, no espectro da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA, há uma banda bem intensa na região de $1060\text{--}990\text{ cm}^{-1}$, similar à que está no espectro da solução de 10% PZ-20% MDEA, a qual é devido à presença de MDEA. A intensidade de absorvância desta banda, no caso da solução carbonatada, é um pouco menor que a da solução sem carbonatar (referida como 10% PZ-20% MDEA), o que indica que esta amina foi consumida durante a absorção de CO_2 . A presença desta banda, no espectro da solução carbonatada, indica que há uma quantidade residual significativa de MDEA na saída do líquido da coluna. Assim também, pode ser observado no espectro da solução 10% PZ-20% MDEA carbonatada, nas regiões de $1150\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ e $900\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, há duas bandas que são atribuídas à PZ; estas mesmas bandas aparecem no espectro referente à mistura 10% PZ-20% MDEA, o que significa que há uma quantidade residual de PZ após o processo de absorção na corrente do líquido na saída da coluna.

A Figura 4.20 mostra também que, nas regiões de $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, $1450\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ e $1310\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$, aparecem três bandas bem intensas, as quais são atribuídas ao carbamato de PZ. Portanto, pode-se evidenciar que o CO_2 absorvido pela mistura de aminas forma o carbamato de PZ como um dos produtos.

Na Figura 4.21, apresenta-se uma comparação entre os espectros da solução carbonatada 10% PZ-20% MDEA e de uma solução de 20% MDEA saturada com CO₂.

Figura 4. 21 – Comparação entre os espectros da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA e 20% MDEA saturado com CO₂

Pela comparação entre os dois espectros na Figura 4.20, pode-se observar que, no espectro da solução de 20% MDEA saturado com CO₂, há duas bandas bem intensas nas regiões de 1720-1550 cm⁻¹ e 1430-1200 cm⁻¹, atribuídas ao bicarbonato. Mas, estas mesmas bandas não aparecem no espectro da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA, o que indica a ausência deste componente na solução, isto pode ser devido a que a MDEA não reagiu com o CO₂ durante o processo de absorção.

Portanto, considerando-se estas observações e de acordo com a literatura, propõe-se representar as seguintes etapas de reação entre o CO₂ e a mistura MDEA e PZ:

a) Praticamente não há reação entre a MDEA e o CO₂ nas condições experimentais em que foi desenvolvido o teste de absorção (pressão e temperatura ambiente). Este mesmo efeito foi observado por Xu et al. (1995). Samanta e Bandyopadhyay (2011) reportaram resultados sobre a modelagem e simulação matemática do processo de absorção de CO₂ na mistura MDEA e PZ, onde a concentração do bicarbonato formado pela reação entre MDEA e CO₂ é da ordem de 1·10⁻⁶ kmol/m³, isto é, muito baixa, dificultando a detecção pela técnica de espectroscopia no IV.

b) O CO₂ é absorvido pela mistura MDEA e PZ, principalmente através da piperazina, formando como um dos produtos o carbamato de piperazina. De acordo com Bishnoi e Rochelle (2002), Lu et al. (2005), Derks et al. (2006) e Puxty e Rowland (2011), a formação do carbamato de piperazina ocorre a partir da combinação entre o CO₂ e a PZ; este mecanismo acontece em duas etapas: na primeira, existe a formação de um componente intermediário denominado “*zwitterion*”, conforme a eq.(64).

Na sequência, tem-se a etapa de desprotonação do *zwitterion*, por meio de uma base presente na solução, que pode ser a própria PZ ou a MDEA, conforme a eq.(65).

A base “B” funciona principalmente como um receptor de prótons, procedentes do componente intermediário, o *zwitterion*. De acordo com Samanta e Bandyopadhyay (2011), a presença da MDEA e a própria PZ têm uma contribuição muito importante durante a etapa da desprotonação do *zwitterion*, estas reações podem acontecer de forma paralela como se mostra na eq.(66) e eq.(67).

Portanto, pode-se supor que as duas aminas entram em competição na desprotonação do *zwitterion*, e de acordo com Zhang et al. (2001), a PZ tem uma basicidade superior que à da MDEA, portanto, ela é mais fácil de ser protonada.

Assim também, pode-se supor que a MDEA substitui uma parte da PZ durante a desprotonação do *zwitterion*, o que permite ter uma maior quantidade disponível de PZ para a reação com o CO₂. Samanta e Bandyopadhyay (2011) também fazem menção de que a MDEA tem um papel importante na etapa de desprotonação do *zwitterion* para formar o carbamato de piperazina, pois os resultados da modelagem matemática deste processo de absorção, sem a consideração da participação de MDEA, na etapa de transferência do próton, mostram que são muito diferentes daqueles obtidos experimentalmente.

Como mostrado nos espectros da Figura 4.20, pode-se constatar que, durante o processo de absorção de CO₂ na mistura MDEA e PZ, as regiões associadas à PZ e à MDEA têm uma diminuição na intensidade de absorbância, isto é devido à concentração menor delas na solução. Isso porque foram consumidas durante as reações, conforme mostradas nas eq.(66) e eq.(67). Outra constatação é a formação de carbamato de PZ, pois, nos espectros, aparecem as bandas características e bastante intensas deste componente, o qual pode ser formado através das duas reações paralelas mostradas nas eq.(66) e eq.(67). No caso da MDEA, pode-se destacar que a diminuição da banda relacionada a este componente, principalmente, é devido ao seu consumo na reação de desprotonação do *zwitterion*, e não tanto pela reação direta com o CO₂, porque, nos espectros, não aparecem as bandas relacionadas ao bicarbonato, produto formado pela reação entre a MDEA e CO₂.

De acordo com Bishnoi e Rochelle (2000), Derks et al. (2006) e Samanta e Bandyopadhyay (2007), a reação entre o CO₂ e a PZ é classificada como uma reação rápida, onde o fator de aumento pode ser considerado igual ao número de Hatta. E, segundo Samanta e Bandyopadhyay (2011), a reação descrita na eq.(67), onde tem-se a participação da MDEA na desprotonação do *zwitterion*, também é classificada como reação rápida. Portanto, o fator de aumento pode ser considerado igual ao número de Hatta.

4.6 MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE MDEA, PZ E CARBAMATO DE PZ NA MISTURA DESTAS

Neste item, apresentam-se os diferentes modelos obtidos para a quantificação da PZ, MDEA e Carbamato de PZ na mistura destas. Conforme recomendado por Burns e Ciurczak (2001) e Stuart (2004), o modelo de calibração tem que ser construído com base nos espectros que tenham as mesmas similitudes e características das amostras a serem quantificadas. Portanto, obtiveram-se os espectros das soluções aquosas padrão, as quais contêm diferentes proporções de PZ, MDEA e Carbamato de PZ. Nestas soluções, não foi incluído o bicarbonato, porque como analisado e descrito no item anterior, a MDEA não reage com o CO₂ nas condições de pressão e temperatura em que se operou a coluna, e, portanto, as diferentes amostras a serem coletadas do processo de absorção não têm este componente.

Os mesmos espectros obtidos desde as soluções padrão foram usadas para construir os diferentes modelos de calibração, com a diferença de que, em cada caso, considerou-se a faixa ou faixas de comprimento de onda referentes ao grupo funcional de interesse.

Na Figura 4.22, apresentam-se alguns dos espectros das soluções padrão e a banda relacionada à ligação “C-N” da MDEA, para a construção do modelo de calibração para a quantificação deste componente.

Figura 4. 22 – Espectros das soluções padrão da mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ e a região relacionada à MDEA

Na Figura 4.23, apresenta-se o modelo de calibração obtido para a quantificação da MDEA.

Figura 4. 23 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação da MDEA na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ

Também desenvolveu-se o modelo de calibração para a quantificação da PZ na mistura PZ-MDEA-Carbamato de PZ. Para tal objetivo, consideraram-se os mesmos espectros apresentadas na Figura 4.22, mas, selecionou-se a região correspondente à PZ para a quantificação deste componente.

Cabe lembrar que a reação entre a PZ e o CO_2 forma dois produtos, o carbamato de PZ e a piperazina protonada (PZH^+), mas também tem-se uma quantidade de PZ residual. Estes componentes são ilustrados na Figura 4.24.

Figura 4. 24 – Representação esquemática da piperazina e os produtos formados pela reação com o CO_2

Com a presença desses três componentes na solução, percebeu-se que a banda de absorvância referida à ligação “N-H”, presente tanto na PZ residual, no carbamato de PZ e na piperazina protonada, é a soma ou contribuição de cada um deles, e aparece como uma banda única, pois este grupo funcional tem a mesma frequência de vibração. Estas regiões estão localizadas por volta de $1150\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ e $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, as quais não podem ser usadas para fazer o modelo de calibração devido à

interferência que tem essas regiões por cada um dos componentes mostrados na Figura 4.24, o que não permitiria a quantificação direta da piperazina residual.

Outro grupo químico que pode ser usado para quantificar a PZ residual seria a ligação “C-N”, localizada na região de $1334\text{--}1317\text{ cm}^{-1}$, mas a banda de absorbância referida a este grupo também apresenta a interferência de todos os outros componentes mostrados na Figura 4.24. Portanto, a banda relacionada ao grupo “C-N” não permitiria a quantificação direta da piperazina residual.

Na Figura 4.24, observa-se que há um componente com um grupo químico único, “N-H₂⁺”, da piperazina protonada, o qual não está presente na piperazina residual nem no carbamato de PZ. Portanto, a banda de absorbância deste grupo (por volta de 1470 cm^{-1}) foi usada para a quantificação da piperazina protonada e, através da proporção estequiométrica determinou-se a piperazina residual.

Na Figura 4.25, apresentam-se alguns espectros da mistura PZ-MDEA-Carbamato de PZ e a região que foi usada para construir o modelo de calibração para a quantificação da piperazina protonada (PZH⁺), onde a unidade de concentração usada é %NH₂⁺ (massa/massa).

Figura 4. 25 – Espectros da mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ e a região referida ao grupo funcional “NH₂⁺”

Na Figura 4.26, apresenta-se o gráfico de regressão entre os valores de referência e os valores previstos para o mesmo.

Figura 4. 26 – Verificação do modelo de calibração para a quantificação da PZH⁺ na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ

Na Figura 4.27, apresentam-se os espectros da mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ e as diferentes regiões relacionadas ao carbamato de PZ que foram consideradas para a construção da reta de calibração. A concentração do carbamato de piperazina é expressa na unidade de %CO₂, concentração equivalente à que foi absorvida na solução.

Figura 4. 27 – Espectros das soluções padrão usadas para a quantificação do carbamato de PZ na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ

Na Figura 4.28, apresenta-se a reta de calibração para a quantificação do Carbamato de PZ.

Figura 4. 28 – Valores de referência versus valores previstos do modelo para a quantificação do carbamato de PZ na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ

Na Tabela 4.8, apresentam-se os resultados dos diferentes parâmetros estatísticos obtidos dos diferentes modelos de calibração.

Tabela 4. 8 – Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos de calibração para a quantificação da MDEA, PZ e o Carbamato de PZ na mistura destas

Parâmetro	Modelo de previsão de MDEA na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ	Modelo de previsão de PZH ⁺ na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ	Modelo de previsão de Carbamato de PZ na mistura MDEA-PZ-Carbamato de PZ
Regiões espectrais	1060-1000 cm ⁻¹	1490-1460 cm ⁻¹	1445-1405 cm ⁻¹ 1310-1255 cm ⁻¹
R ²	0,99	0,99	0,99
Nº fatores	4	5	5
Pré-tratamento	Centrado na média	Centrado na média	Centrado na média Smoothing: 5 pontos
RMSEC	0,068	0,013	0,008
RMSECV	0,074	0,014	0,009
RMSEP (% m/m)	0,081	0,017	0,008
Faixa de calibração (% m/m)	2-27	0,1 - 1,0	0,3 – 3,0

m/m = massa/massa

De acordo com as Figuras 4.23, 4.26 e 4.28, pode ser observado que existe uma boa correlação entre os dados previstos e os dados obtidos pelo método de referência, onde os valores do coeficiente de regressão (R^2) estão por volta de 0,99.

Assim também, o número de fatores foi escolhido em função do menor valor de PRESS, conforme mostra-se na Figura 4.29.

a) número de fatores para o modelo de previsão da MDEA

b) número de fatores para o modelo de previsão da piperazina protonada, PZH⁺

c) número de fatores para o modelo de previsão do Carbamato de PZ

Figura 4. 29 - PRESS em função do número de fatores para os modelos de previsão de MDEA, PZH⁺ e o Carbamato de PZ na mistura destas

No caso do modelo de calibração para quantificar a MDEA, o primeiro fator explica o 99,3% da variância total, o fator 2, 0,71%; no fator 3, $4,84 \cdot 10^{-4}\%$ e no fator 4, $2,75 \cdot 10^{-3}\%$.

Em relação ao modelo de calibração para quantificar a PZH⁺, este modelo explica 96,7% da variância total no fator 1, 2,06% no fator 2, 0,85% no fator 3, 0,09% no fator 4 e 0,043% no fator 5.

No caso do modelo de calibração para quantificar o Carbamato de PZ, este modelo explica 98,3% da variância total no fator 1, 1,67% no fator 2, 0,03% no fator 3, 0,01% no fator 4 e $4,6831 \cdot 10^{-3}\%$ no fator 5.

4.6.1 Validação dos modelos de calibração

Após todos os procedimentos feitos para obtenção dos modelos de calibração, estes foram validados através da validação externa. Para tal, diferentes soluções foram preparadas, e foram determinadas as suas respectivas concentrações pelo método de referência e compararam-se com os valores de concentração preditos pelos modelos de calibração multivariada. Estes resultados apresentam-se na Tabela 4.9.

Tabela 4. 9 - Comparação dos resultados de concentração determinados pelos métodos de referência (ref) e de calibração multivariada (cal)

Amostra	Piperazina		Metildietanolamina		Carbamato de PZ	
	%NH ⁺ _{ref}	%NH ⁺ _{cal}	%MDEA _{ref}	%MDEA _{cal}	%CO ₂ _{ref}	%CO ₂ _{cal}
1	0,18	0,17	11,84	11,83	0,50	0,50
	0,17	0,16	11,81	11,81	0,52	0,51
	0,15	0,15	11,83	11,82	0,49	0,51
	s = 0,02	s = 0,01	s = 0,02	s = 0,01	s = 0,02	s = 0,007
2	0,40	0,40	8,43	8,45	1,11	1,10
	0,41	0,39	8,41	8,44	1,10	1,12
	0,39	0,40	8,42	8,45	1,09	1,11
	s = 0,01	s = 0,006	s = 0,01	s = 0,006	s = 0,01	s = 0,01
3	0,99	0,97	4,05	4,04	2,71	2,67
	0,97	0,98	4,01	4,05	2,67	2,66
	1,00	0,99	4,03	4,03	2,68	2,66
	s = 0,02	s = 0,01	s = 0,02	s = 0,01	s = 0,02	s = 0,006

ref = referência; cal = calibração; s = desvio padrão

Na Tabela 4.9, de modo geral, pode ser observado que todos os modelos apresentaram uma boa previsão frente às amostras externas. Estes dados indicam uma boa robustez do modelo de calibração para prever a concentração dos diferentes componentes de interesse.

4.7 ÁREA INTERFACIAL DA COLUNA DE PAREDE MOLHADA COM PROMOTOR DE PELÍCULA

Para a realização dos diferentes ensaios experimentais, foram usadas as seguintes condições operacionais.

Tabela 4. 10 – Características da coluna e resumo das condições operacionais

Parâmetro	Valor
Diâmetro interno (m)	0,0184
Altura da coluna (m)	0,67
Pressão de operação (Pa)	$9,4 \cdot 10^4$
Temperatura de operação (K)	298
Concentração de CO ₂ na entrada (%mol mol ⁻¹)	10
Concentração de NaOH na entrada (N)	2
Vazão de líquido, L (m ³ s ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-6}$; $1,3 \cdot 10^{-6}$; $1,7 \cdot 10^{-6}$
Vazão do gás, G (m ³ s ⁻¹)	$2,2 \cdot 10^{-4}$

A vazão de gás escolhida está na faixa de regime laminar, com um número de Reynolds na fase gasosa (Re_G) de aproximadamente igual a 900.

A área interfacial gás-líquido foi determinada com base no método proposto por Danckwerts (1970), que consiste na absorção química de CO_2 em solução de NaOH, a qual é considerada como uma reação irreversível, rápida e pseudo-primeira ordem, e nesta condição, pode-se assumir que este processo de absorção é praticamente independente da hidrodinâmica da fase líquida. Na Figura 4.30, mostram-se os resultados da área interfacial em função da vazão do líquido.

a: área interfacial; a_g : área geométrica

Figura 4. 30 – Área interfacial da coluna de parede molhada com promotor de película em função da vazão de líquido

A Figura 4.30 mostra que existe uma dependência entre a área interfacial e a vazão do líquido, sugerindo que existe uma maior área de irrigação com o aumento da vazão do líquido e, conseqüentemente, uma maior superfície de contato disponível para a transferência de massa. Os valores obtidos da área interfacial para a coluna com a tela metálica são: 174, 185 e 191 $m^2 m^{-3}$, respectivamente para as três vazões de líquido ensaiadas. Estes valores estão perto do valor da área geométrica

superficial da coluna (igual a $217 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), indicando que o promotor de filme ajuda a ter uma maior área de transferência massa e consequentemente permite uma distribuição maior do líquido ao longo da parede interna da coluna.

A Figura 4.30 mostra também os valores do número de Reynolds da corrente líquida, que estão na faixa de 60 a 120. De acordo com Polyanin et al. (2002), a formação de filme líquido em superfície lisa livre de ondas pode ser obtida em vazões que tenham Reynolds entre 2 a 6 e, em números de Reynolds entre 6 a 400, têm-se filmes líquidos com formação de ondas e a possibilidade de formação de canais preferenciais. Portanto, no presente caso, supõe-se que o filme líquido ao longo da parede da coluna tem a formação de ondas e que a superfície ondulada da malha metálica contribui também na formação destas ondas. Além disso, a malha metálica ajuda a irrigar melhor a superfície interna da coluna, melhorando a área de transferência de massa.

Com os resultados da área interfacial, pode-se estimar uma correlação matemática que expressa a área interfacial em função da vazão do líquido (L , $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$) e a área geométrica, para a faixa de $0,9 \cdot 10^{-6}$ – $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, conforme a eq.(68).

$$\frac{a}{a_G} = 7,9.L^{0,16} \quad (68)$$

onde a_G representa a área geométrica superficial da coluna em $\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$, e “a”, a área interfacial efetiva.

4.8 COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA FASE GASOSA – k_{Ga}

O coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa, k_{Ga} , foi medido por meio do método químico de absorção de SO_2 em solução aquosa de NaOH , 2 N. Esta reação caracteriza-se por ser considerada instantânea, e, nessa condição, a resistência à transferência de massa na fase líquida pode ser considerada desprezível. Portanto, o processo de absorção é controlado pela resistência à transferência de massa na fase gasosa (CHARPENTIER, 1981; REJL et al., 2009).

As condições experimentais em que foram realizados os ensaios apresentam-se na Tabela 4.11.

Tabela 4. 11 – Resumo das condições operacionais para o ensaio experimental

Parâmetro	Valor
Pressão de operação (Pa)	$9,4 \cdot 10^4$
Temperatura de operação (K)	298
Concentração de SO ₂ na entrada (%mol mol ⁻¹)	5,0
Concentração de NaOH na entrada (N)	2,0
Vazão de líquido, L (m ³ s ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-6}$; $1,3 \cdot 10^{-6}$; $1,7 \cdot 10^{-6}$
Vazão do gás, G (m ³ s ⁻¹)	$2,2 \cdot 10^{-4}$

A partir dos resultados experimentais obtidos, calcularam-se os coeficientes de transferência de massa, apresentados na Figura 4.31.

Figura 4. 31 – Coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa, k_{Ga}, em função da vazão do líquido

A Figura 4.31 mostra que o parâmetro k_{Ga} aumenta com o incremento da vazão do líquido, este comportamento está relacionado ao aumento da área interfacial, que é dependente da vazão de líquido como mostrado na Figura 4.30.

A partir da área interfacial, calculou-se o parâmetro k_G, também apresentado na Figura 4.31, o qual é praticamente independente da vazão do líquido.

4.9 ABSORÇÃO DE CO₂ NA SOLUÇÃO AQUOSA DA MISTURA MDEA E PZ

Realizaram-se testes de absorção de CO₂ em uma solução aquosa de 10% PZ-20% MDEA e as condições experimentais em que foram realizados os ensaios apresentam-se na Tabela 4.12.

Tabela 4. 12 – Resumo das condições operacionais para os ensaios de absorção

Parâmetro	Valor
Pressão de operação (Pa)	$9,4 \cdot 10^4$
Temperatura de operação (K)	298
Concentração de CO ₂ na entrada (%mol mol ⁻¹)	10,0
Concentração da mistura de aminas (% massa massa ⁻¹)	10% PZ – 20% MDEA
Vazão de líquido, L (m ³ s ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-6}$; $1,3 \cdot 10^{-6}$; $1,7 \cdot 10^{-6}$
Vazão do gás, G (m ³ s ⁻¹)	$2,2 \cdot 10^{-4}$

Em cada ensaio, foram coletadas amostras da fase líquida tanto na entrada como na saída da coluna de absorção. As mesmas foram analisadas e quantificadas por meio dos correspondentes modelos de calibração. No caso da fase gasosa, determinou-se a concentração dela na entrada da coluna.

Com base nos resultados da análise química da fase líquida, determinou-se o fluxo de absorção de CO₂ e através da aplicação do balanço de massa para o CO₂ na coluna, determinou-se a concentração dela na fase gasosa na saída da coluna.

A concentração do CO₂ na fase gasosa na saída da coluna foi medida de forma direta através do modelo de calibração correspondente, mas os resultados eram imprecisos e não uniformes, ou seja, o modelo de calibração não prevê resultados coerentes para concentrações baixas. No entanto, os resultados da análise química da fase líquida são mais precisos, por isso, determinou-se a concentração de CO₂ na fase gasosa na saída da coluna, através da aplicação de um balanço de massa tanto na fase líquida como na fase gasosa.

Com os resultados da concentração do CO_2 na fase gasosa na entrada e na saída da coluna, determinou-se o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, $\overline{K_{Ga}}$ e os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.32.

Figura 4. 32 – Coeficiente volumétrico de transferência de massa, K_{Ga} , em função da vazão de líquido para a mistura 10% PZ-20% MDEA

A Figura 4.32 mostra que o parâmetro K_{Ga} aumenta com o incremento na vazão de líquido, este efeito em parte está associado à variação da área interfacial, o qual é função da vazão de líquido, como mostrado na Figura 4.30. A partir do conhecimento da área interfacial, determinou-se o parâmetro K_G , apresentado na Figura 4.32, na qual pode-se observar que aumenta em função da vazão do líquido.

Nos diferentes ensaios experimentais de absorção de CO_2 na mistura MDEA e PZ realizados no presente trabalho, a resistência na fase gasosa pode ser considerada constante, pois a vazão de gás e as condições nesta fase não variam, mas a resistência na fase líquida depende dos diferentes fatores tais como a solubilidade do CO_2 , o coeficiente individual de transferência de massa, k_L e o fator de aumento, que por sua vez é função do processo cinético-difusivo. Samanta e Bandyopadhyay (2011) reportaram dados sobre o valor do fator de aumento para a reação entre o CO_2 e a mistura MDEA e PZ, indicando que este fator está na faixa do regime de reação rápida; nesta condição, o fator de aumento é igual ao número de Hatta.

Portanto, o processo de transferência de massa pode ser considerado independente da hidrodinâmica do líquido e que a variação do parâmetro K_G está associada principalmente ao efeito da variação da concentração das aminas ao longo da coluna em cada caso de vazão de líquido.

Os resultados das concentrações de cada amina, para cada vazão de líquido, foram obtidos através dos respectivos modelos de calibração e os resultados são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4. 13 – Concentração de aminas na entrada e saída da coluna de absorção

Fase líquida na entrada								
$L_1 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$			$L_2 = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$			$L_3 = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$		
%PZ	%MDEA		%PZ	%MDEA		%PZ	%MDEA	
9,57	19,56		9,95	19,73		10,24	19,89	
Saída da Fase líquida								
$L_1 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$			$L_2 = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$			$L_3 = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$		
%CO _{2,abs}	%PZ _s	%MDEA _s	%CO _{2,abs}	%PZ _s	%MDEA _s	%CO _{2,abs}	%PZ _s	%MDEA _s
1,38	4,06	19,15	1,55	5,48	19,41	1,78	5,89	19,49

*abs = absorvido; s = saída.

Na Tabela 4.13, pode ser observado que a variação da concentração da piperazina, entre a entrada e saída da coluna, é maior no caso da primeira vazão de líquido. No caso da segunda e terceira vazões de líquido, esta variação é um pouco menor. Pode ser observado também que, nos três casos, manteve-se uma boa disponibilidade de piperazina no filme líquido e dessa forma, garantiu-se o mecanismo de formação de carbamato de piperazina. Esta característica também foi mencionada por Zhang et al. (2001): a presença de piperazina residual garante a formação de carbamato de PZ. Segundo Bishnoi e Rochelle (2000) e (2002) e Samanta e Bandyopadhyay (2011), os produtos da reação entre o CO₂ e a piperazina reagem com mais CO₂, formando o carbamato de piperazina protonada e o dicarbamato de PZ, pois a PZ é uma diamina cíclica. Isto implica um mecanismo de reação diferente, como mostrado na eq.(19) e (20).

Assim também, na Tabela 4.13, pode ser observado que a concentração de MDEA variou muito pouco ao longo da coluna, nas três vazões de líquido, o que sugere que foi consumido em um baixo grau. Para analisar melhor estas observações, pode ser

realizada uma comparação dos espectros das amostras de líquido que foram coletadas na entrada e na saída da coluna, como mostra-se na Figura 4.33.

Figura 4. 33 – Comparação dos espectros referentes às amostras de líquido na entrada e saída da coluna de absorção

Na Figura 4.33, pode ser observado, no espectro referente à amostra que foi coletada na saída da coluna de absorção, o aparecimento de bandas, atribuídas ao carbamato de PZ. Assim também, neste mesmo espectro, observa-se que houve uma diminuição na intensidade da absorbância em relação às bandas da piperazina; e no caso da banda da MDEA, também houve uma ligeira diminuição. Isto sugere a diminuição da concentração destas aminas, pois foram consumidas durante a reação química ao longo da coluna.

De acordo com Pavia et al. (2001), Silverstein et al. (2005) e Workman e Meyer (2008), nas regiões por volta de 1600 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , aparecem as bandas referidas ao bicarbonato, produto formado pela reação da MDEA e CO_2 . Mas, no espectro referente à amostra que foi coletada na saída da coluna de absorção, pode ser visto que não há estas bandas e, portanto, pode-se entender que a reação entre a MDEA e o CO_2 pode não ter acontecido. Este mesmo comportamento foi observado por Bishnoi e Rochelle (2002), que sugerem que a velocidade de reação entre MDEA e CO_2 é lenta quando a pressão parcial do CO_2 é baixa, e que não há nenhum consumo de MDEA devido a esta reação. Mas, como observado na Tabela 4.13, há uma pequena variação da concentração de MDEA ao longo da coluna, esta

variação pode ser devido ao consumo deste componente na etapa de desprotonação do *zwitterion*, componente intermediário formado pela PZ e o CO₂. Este seria o mecanismo pelo qual a MDEA auxilia na formação do carbamato de PZ. Segundo Bishnoi e Rochelle (2002) e Puxty e Rowland (2011), o papel da MDEA durante o processo de absorção de CO₂ na mistura MDEA e PZ é mais como um receptor de prótons procedentes da reação da PZ com o CO₂ do que a própria reação dele com o CO₂. Dessa forma, pode-se supor que a MDEA substitui uma quantidade da PZ para desprotonar o *zwitterion* e, portanto, tem-se uma maior oferta de PZ para reagir com o CO₂ na interface ao longo do filme líquido.

De acordo com Bishnoi e Rochelle (2002), Lu et al. (2005) e Lu et al. (2007), o número de Hatta para a reação entre o CO₂ e uma mistura de aminas pode ser expresso conforme a eq.(69).

$$Ha = \frac{\sqrt{k_{ov} D_{CO_2}}}{k_L} \quad (69)$$

em que k_{ov} é a constante cinética global que considera todas as reações paralelas entre o CO₂ e as diferentes aminas e pode ser expresso segundo a eq.(70).

$$k_{ov} = \sum k_i C_i \quad (70)$$

sendo C_i a concentração de cada uma das aminas. Como analisado no item 4.5.1, assim como na interpretação da Figura 4.33, duas reações principais podem ser consideradas durante o processo de absorção de CO₂ na mistura MDEA e PZ, nas condições de pressão ambiente e temperatura de 25 °C, conforme a eq.(71) e eq.(72).

De acordo com Bishnoi e Rochelle (2002), Lu et al. (2005), Lu et al. (2007), Edali et al. (2010), Puxty e Rowland (2011) e Samanta e Bandyopadhyay (2011), as reações descritas na eq.(71) e eq.(72) são classificadas como reações rápidas e de pseudo-primeira ordem e, nessa condição, o fator de aumento, E , pode ser considerado

igual ao número de Hatta. Portanto, o fator de aumento, para o caso de absorção de CO₂ na mistura MDEA-PZ, pode ser expresso segundo a eq.(73).

$$E = Ha = \frac{\sqrt{(k_1 C_{PZ} + k_2 C_{PZ} C_{MDEA}) D_{CO_2}}}{k_L} \quad (73)$$

Substituindo-se a eq.(73) na eq.(11) do filme duplo, e a partir do conhecimento dos parâmetros K_{GA}, a e k_{GA}, pode ser estimado o conjunto de parâmetros relacionado à fase líquida para cada vazão de líquido, conforme apresenta-se na Figura 4.34.

Figura 4. 34 – Parâmetro cinético-difusivo global em função da vazão do líquido

Na Figura 4.34, pode ser observado que o parâmetro cinético-difusivo global, o qual está relacionado à fase líquida, varia em função da vazão do líquido. Este efeito está associado com o parâmetro k_{ov} , como indicado na eq.(70), pois este depende das reações paralelas entre o CO₂ e as aminas, e, portanto, depende das concentrações de cada amina ao longo da coluna. Neste caso, principalmente deve-se à variação da concentração da PZ, pois no caso, a concentração de MDEA varia pouco e pode ser considerada relativamente constante como observado na Tabela 4.12. Esta mesma tendência foi observada por Lu et al. (2007).

No parâmetro $(k_{ov}D_{CO_2})^{0,5}/H$, foi isolado o valor da concentração de PZ e obteve-se um novo parâmetro, o qual é função das constantes cinéticas k_1 , k_2 , a concentração de MDEA, a difusividade e solubilidade do CO_2 . Para tal objetivo, faz-se necessário o cálculo de uma concentração média representativa da PZ, e conforme a característica de primeira ordem em relação à PZ e de acordo a equação do número de Hatta (expresso na eq.(73)), uma média representativa é a raiz quadrática da concentração de PZ entre a entrada e saída da coluna (RODRIGUEZ-FLORES, 2011). Na Figura 4.35, apresentam-se os valores obtidos para o parâmetro cinético-difusivo $((k_1 + k_2C_{MDEA})D_{CO_2})^{0,5}/H$.

Figura 4. 35 – Parâmetro cinético-difusivo relacionado à mistura MDEA e PZ em função da vazão do líquido

A Figura 4.35 mostra os valores do novo parâmetro cinético-difusivo em função da vazão de líquido e observa-se uma pequena variação com a vazão de líquido, o que pode ser atribuído ao erro experimental. Este conjunto de variáveis referido como $((k_1 + k_2C_{MDEA})D_{CO_2})^{0,5}/H$ praticamente não varia com a vazão de líquido, e como a concentração de MDEA varia muito pouco de uma vazão para outra, como mostrado na Tabela 4.12, este parâmetro é independente da hidrodinâmica do líquido nessas

condições. Portanto, este parâmetro pode ser usado para realizar o dimensionamento de uma coluna de absorção industrial.

4.10 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PZ SOBRE O PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO₂ NA SOLUÇÃO AQUOSA DA MISTURA MDEA E PZ

Neste caso, realizaram-se vários ensaios de absorção na mistura MDEA e PZ, variando-se a concentração das duas aminas, mantendo-se uma concentração total de 30% (massa/massa). Para tal objetivo, fixou-se a vazão de líquido em $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, e as demais condições experimentais foram iguais às apresentadas na Tabela 4.11.

Na Tabela 4.14, apresentam-se as diferentes proporções de PZ e MDEA usadas nos ensaios de absorção.

Tabela 4. 14 – Proporção mássica de PZ e MDEA nas diferentes misturas destas

%Aminas (massa/massa)	Proporção (kg PZ kg ⁻¹ de aminas)
6% PZ – 24% MDEA	6/30
8% PZ – 22% MDEA	8/30
10% PZ – 20% MDEA	10/30

Na Figura 4.36 apresenta-se os resultados dos ensaios experimentais em função do coeficiente volumétrico global de transferência de massa, K_{Ga} .

Figura 4. 36 - Efeito da concentração de PZ na mistura MDEA e PZ sobre o parâmetro K_{Ga}

A Figura 4.36 mostra que o parâmetro K_{Ga} aumenta em função do incremento da concentração de PZ, o que indica uma maior velocidade de absorção de CO_2 . Esta mesma tendência foi observada por Mudhasakul et al. (2013).

Como usou-se uma vazão fixa do líquido, a área interfacial seria a mesma para os diferentes ensaios experimentais. Assim, a partir do valor conhecido da área interfacial e do parâmetro K_{Ga} , obteve-se o parâmetro K_G . Na Figura 4.36, pode-se observar que este parâmetro, K_G , aumenta com o incremento da concentração de PZ, pois, este parâmetro está diretamente relacionado à concentração do absorvente, como mostrado na eq.(73).

Na Tabela 4.15, apresentam-se os resultados de concentração das aminas, obtidos através dos modelos de calibração.

Tabela 4. 15 – Concentração de aminas na entrada e saída da coluna de absorção

Entrada na coluna da fase líquida								
Mistura 1			Mistura 2			Mistura 3		
%PZ	%MDEA		%PZ	%MDEA		%PZ	%MDEA	
5,82	23,55		7,83	21,56		9,90	19,74	
Saída da coluna da fase líquida								
%CO _{2abs}	%PZ _s	%MDEA _s	%CO _{2abs}	%PZ _s	%MDEA _s	%CO _{2abs}	%PZ _s	%MDEA _s
1,11	2,59	22,60	1,19	4,71	21,14	1,25	4,39	19,41

abs = absorvido; s = saída.

%massa massa⁻¹

Na Tabela 4.15, pode ser observado que, para cada caso de mistura de aminas, há um consumo maior da piperazina que a metildietanolamina durante a reação química ao longo da coluna, onde a concentração de MDEA variou pouco. Uma tendência similar foi observada por Mudhasakul et al. (2013). De acordo com Zhang et al. (2001), a piperazina tem uma basicidade maior que a da metildietanolamina, portanto, tem uma tendência maior a ficar protonada durante a etapa de desprotonação do *zwitterion* e ser consumida em maior quantidade que a metildietanolamina. Portanto, observa-se que este processo de absorção principalmente é controlado pela piperazina, e que a MDEA funciona como um dos receptores de prótons como indicado no item 4.9.

Com base na teoria do filme duplo, e o conhecimento dos parâmetros K_{Ga} , a e k_{Ga} , estimou-se o conjunto de variáveis associada à fase líquida, $(k_{ov}D_{CO_2})^{0,5}/H$, onde a constante cinética global, k_{ov} , leva em conta as reações paralelas entre o CO_2 e as aminas MDEA e PZ, como mencionado na eq.(73). Os resultados obtidos apresenta-se na Figura 4.37.

Figura 4. 37 – Parâmetro cinético-difusivo global em função das diferentes proporções de MDEA e PZ

A Figura 4.37 mostra que o parâmetro $(k_{ov}D_{CO_2})^{0,5}/H$ aumenta em função do incremento da proporção de PZ na mistura MDEA e PZ, isso é devido a que o coeficiente cinético global, k_{ov} , depende da concentração tanto da PZ e MDEA, principalmente da concentração de piperazina, pois a da metildietanolamina varia muito pouco durante a reação química. Este mesmo efeito foi observado por Tan e Chen (2006); eles reportaram dados sobre diferentes misturas de aminas (PZ e MDEA, PZ e MEA, e PZ e AMP) e mostraram que o fator de aumento é função da concentração dos diferentes componentes na solução líquida.

4.11 COMPARAÇÃO DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, K_{Ga} , ENTRE AS AMINAS INDIVIDUAIS MDEA E PZ E A MISTURA DESTAS

Na Figura 4.38, apresenta-se os resultados experimentais sobre o parâmetro K_{Ga} referente à mistura 10% PZ - 20% MDEA, e as aminas individuais: 20% MDEA e 10% PZ, em função da vazão de líquido.

Figura 4. 38 – Parâmetro K_{Ga} para as soluções aquosas de 10% PZ-20% MDEA, 10% PZ e 20% MDEA

Na Figura 4.38, pode ser observado que o parâmetro K_{Ga} da solução aquosa de 10% PZ-20% MDEA é bem superior à de metildietanolamina e ligeiramente superior à de piperazina, o que indica que a mistura PZ e MDEA teve um desempenho de absorção de CO_2 melhor que a metildietanolamina e ligeiramente superior à piperazina, nas condições em que foram desenvolvidos os testes de absorção. Uma observação similar foi reportada por Lu et al. (2005), na qual eles usaram uma coluna de membranas na pressão atmosférica e temperaturas de 19 a 24 °C e, mostraram que o coeficiente global de transferência de massa, K_G , para a mistura de 24% MDEA – 5% PZ foi 2,25 vezes à da solução de 30% MDEA.

Por meio do valor do coeficiente volumétrico global de transferência de massa relacionado à metildietanolamina, pode ser observado que praticamente não há absorção de CO₂ nas condições em que foi desenvolvido o ensaio de absorção. Lu et al. (2005) e Tan e Chen (2006) indicaram que esta amina, quando usada individualmente, tem uma velocidade de absorção muito baixa. Por outro lado, de acordo com Zhang et al. (2001), Bishnoi e Rochelle (2002) e Mudhasakul et al. (2013), a adição de um acelerador da velocidade de absorção, como a piperazina, em uma solução de metildietanolamina, aumenta o desempenho de absorção desta amina, devido a sua interação com a piperazina durante o processo de absorção como mostrado no item 4.9.

Para o caso da absorção de CO₂ em piperazina, também foi determinado o parâmetro cinético – difusivo, $(k_2 C_{PZ} D_{CO_2-PZ})^{0,5}/H$. Este parâmetro foi determinado a partir da equação do filme duplo por meio do conhecimento dos parâmetros K_{Ga} , a e k_{Ga} . Neste parâmetro, foi isolada a variável concentração de PZ (C_{PZ}), e obteve-se um parâmetro independente desta variável, $(k_2 D_{CO_2-PZ})^{0,5}/H$. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.39.

Figura 4. 39 – Parâmetro cinético-difusivo para a solução aquosa de piperazina

A Figura 4.39 mostra que o parâmetro cinético-difusivo, $(k_2 D_{\text{CO}_2\text{-PZ}})^{0,5}/H$, pouco varia em função da vazão do líquido, esta característica sugere que o processo de absorção é independente da hidrodinâmica do líquido. Portanto, este parâmetro cinético-difusivo pode ser usado como um dado para o dimensionamento de uma coluna de absorção em escala industrial.

4.12 DIMENSIONAMENTO DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO A PARTIR DE DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO

Neste item, apresentam-se os resultados do dimensionamento de uma coluna de absorção de CO_2 , realizada a partir dos dados experimentais obtidos no presente trabalho, para a solução aquosa de 10% PZ-20% MDEA.

Para tal objetivo, foi escolhido o recheio estruturado Mellapak 250Y e as características deste são apresentadas na Tabela 4.16 (HENRIQUES de BRITO et al., 1994).

Tabela 4. 16 – Características do recheio estruturado Mellapak 250Y

Parâmetro	Valor
a_p (área específica nominal)	$250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$
Área livre	96%
Tipo de material	Aço inox
Ângulo do canal triangular ou corrugação	45 graus
$b = 0,0241 \text{ m}$ (base do canal triangular) $h = 0,0119 \text{ m}$ (altura da corrugação) $s = 0,0171 \text{ m}$ (largura do canal)

Na Tabela 4.17, são descritas as condições de operação da coluna. Considerou-se a relação L/G aproximadamente constante devido à pequena variação da vazão de líquido ao longo da coluna e da baixa concentração de CO_2 na fase gás.

Tabela 4. 17– Condições operacionais para o dimensionamento da coluna de absorção

Parâmetro	Valor
Pressão de operação (Pa)	$9,4 \cdot 10^4$
Temperatura de entrada do gás e do líquido (K)	298
Concentração de CO ₂ na entrada (%mol/mol)	10,0
Concentração das aminas na mistura (% massa/massa)	10% PZ – 20% MDEA
Vazão de líquido, L (kg s ⁻¹)	7,54
Vazão do gás, G (kg s ⁻¹)	1,88
Δy_{CO_2} (% Remoção de CO ₂)	0,90
L/G	4

No presente caso, foi considerada uma coluna que opera em contracorrente, onde o líquido alimenta-se no topo da coluna e o gás alimenta-se no fundo da coluna. A solução líquida tem uma composição igual a 10% PZ-20% MDEA (massa/massa) e temperatura de 298 K. A corrente de gás tem uma concentração igual a 10% CO₂ (mol mol⁻¹) e temperatura de 298 K. Todos os cálculos sobre o dimensionamento da coluna foram realizados através do programa Excel. Um diagrama esquemático da coluna de absorção é ilustrado na Figura 4.40.

Figura 4. 40 – Diagrama esquemático de uma coluna de absorção

O diâmetro da coluna foi estimado a partir da correlação generalizada de Eckert, considerando-se a vazão de gás correspondente a 60% da vazão de afogamento, e deu igual a 1,13 m. Os diferentes parâmetros como “ k_G ”, “ a ” e as propriedades físico-químicas como: a viscosidade, solubilidade, difusividade entre outros, foram estimados a partir de correlações reportados na literatura científica. As correlações e as equações dos balanços de massa e de energia são apresentadas no Apêndice A.

Para o cálculo da altura da coluna de absorção, foi usado o método de discretização, o qual consiste em dividir a coluna em n elementos de altura Δz , de valor arbitrário.

Em cada elemento, aplicaram-se, de forma simultânea, os balanços de massa e de energia tanto na fase líquida e na fase gasosa, assim como, os fluxos de transferência de massa e calor entre as fases, para estimar as concentrações dos diferentes componentes e as temperaturas de ambas as fases, tanto na entrada e saída desse elemento Δz da coluna.

Na realização dos diferentes cálculos, consideraram-se as seguintes hipóteses: escoamento pistonado de ambas as fases, coluna adiabática e pressão constante para efeito de cálculo das propriedades termodinâmicas.

Assim também, para a aplicação deste método, tomou-se uma das extremidades para dar início aos cálculos e foi escolhido o topo da coluna. Escolheu-se como incremento Δz igual a 0,01 m, este valor foi escolhido após realizar vários testes de cálculo com valores diferentes de Δz e constatar-se que para valores inferiores a 0,01 m a variação da altura total do recheio era imperceptível. As condições de contorno para este primeiro elemento, n , foram os dados conhecidos da concentração das aminas (10% PZ-20% MDEA) na fase líquida, e do CO_2 na fase gasosa, no topo da coluna. Este último foi estimado para uma remoção de 90% CO_2 . No caso da temperatura, somente a temperatura do líquido era conhecida no topo da coluna, mas a temperatura da fase gasosa foi imposta para o início do cálculo, no final esta variável foi ajustada de forma a satisfazer o balanço de massa e energia e a condição de contorno de entrada do gás. Portanto, com estas condições de contorno no primeiro elemento “ n ”, foram estimadas tanto as concentrações das aminas e do CO_2 , assim como as temperaturas da fase líquida e gasosa na parte do fundo desse elemento, que seriam as condições de contorno para o próximo elemento “ $n-1$ ”, e o procedimento de cálculo seguiu-se desta forma até chegar ao fundo da coluna, que correspondia à concentração do gás alimentado.

As concentrações conhecidas do CO_2 no topo e no fundo da coluna foram usadas como referências durante o procedimento de cálculo da altura do recheio da coluna, que deu igual a 2,78 m. Onde todo esse procedimento de cálculo, aplicação dos balanços de massa e energia, foi montado e realizado numa planilha do programa Excel. A Figura 4.41 ilustra os resultados do perfil de concentração dos diferentes constituintes no sistema de absorção (PZ, MDEA e CO_2) e o perfil de temperatura das correntes de líquido e gás ao longo da coluna.

a) Perfil de concentração das aminas e do CO₂

b) Perfil de temperatura do gás e do líquido

Figura 4. 41 – Perfil de concentração das aminas e do CO₂ e da temperatura ao longo da coluna

Como pode-se observar na Figura 4.41 a), o perfil de concentração de MDEA na fase líquida não sofreu grandes alterações, e no caso da PZ, ela teve uma variação considerável. No caso do CO₂, o perfil de concentração mostra uma variação considerável ao longo da coluna.

A Figura 4.41 b) mostra o perfil de temperatura tanto da fase líquida como da fase gasosa ao longo da coluna. A temperatura do líquido aumenta em direção à base da coluna, devido à absorção do CO₂, a qual é acompanhada de uma reação exotérmica. No caso do perfil de temperatura da fase gasosa, ela tem um aumento drástico da temperatura logo depois da base da coluna, isso é devido à reação exotérmica entre o CO₂ e as aminas. Na sequência, o perfil de temperatura do gás mostra uma queda na direção do topo da coluna, causada pelo resfriamento com o líquido que entra no topo da coluna.

4.13 ESTUDO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE CO₂ NA SOLUÇÃO CARBONATADA DE 10% PZ-20% MDEA EM SISTEMA DE SEMIBATELADA

Nesta primeira etapa, realizaram-se testes preliminares de dessorção em sistema de semibatelada, em três diferentes temperaturas 313 K (40 °C), 333 K (60 °C) e 353 K (80 °C). As condições operacionais são descritas na Tabela 4.18.

Tabela 4. 18 – Condições operacionais para os ensaios de dessorção

Parâmetro	Valor
Pressão de operação (Pa)	$9,4 \cdot 10^4$
Vazão do ar (m ³ s ⁻¹)	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Temperatura do ar ambiente (K)	~ 298
Concentração de CO ₂ na solução líquida (% massa/massa)	1,5-2,0
Massa da solução líquida (kg)	0,17
Temperatura da solução líquida (K)	313, 333 e 353

Nos diferentes ensaios de dessorção, empregou-se uma corrente fixa de ar e a temperatura da solução líquida foi ajustada através de um banho térmico. Os resultados dos ensaios de dessorção são apresentados na Figura 4.42, em função da massa dessorvida de CO₂ ao longo do tempo.

Figura 4. 42 – Dessorção de CO₂ na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA em diferentes temperaturas

A Figura 4.42 mostra que a massa desorvida de CO₂ nas temperaturas de 313 e 333 K são muito parecidas e com taxas constantes (derivada constante). No entanto, no caso da temperatura de 353 K, a massa desorvida de CO₂ é maior que as observadas nas temperaturas de 313 e 333 K. Segundo Danckwerts (1970) e Astarita et al. (1983), a velocidade de reação é diretamente afetada pela temperatura, e no presente caso, pode ser observado que a dessorção de CO₂ é favorecido com a elevação da temperatura.

4.13.1 Dessorção de CO₂ da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA em sistema de semibatelada nas temperaturas de 353, 363 e 368 K

Segundo Bonenfant et al. (2003) e Eimer (2014), o processo de dessorção geralmente é realizado na temperatura de ebulição da solução líquida. Portanto, nesta etapa, foi realizado um ensaio para determinar a temperatura de ebulição da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA.

Na Figura 4.43, apresentam-se os resultados da temperatura de ebulição (temperatura de bolha) da solução aquosa de 10% PZ-20% MDEA, e da mesma solução, mas, carbonatada (10% PZ-20% MDEA-carbonatada). Estes ensaios foram

realizados em sistema de batelada e em pressão atmosférica ($9,4 \cdot 10^4$ Pa). Deve-se destacar que este sistema consiste em um balão de três bocais; onde num dos bocais, foi instalada uma coluna curta que funciona como condensador, e no outro bocal foi colocada uma rolha de borracha que contém o sensor termopar (para medir a temperatura da solução líquida) e o outro bocal foi tampado com outra rolha de borracha, como mostrado na Figura 3.10.

Figura 4. 43 – Temperatura de ebulição da solução de 10% PZ-20% MDEA e da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA

Da Figura 4.43, pode ser observado que a temperatura de ebulição de ambas as soluções, 10% PZ-20% MDEA e 10% PZ-20% MDEA carbonatada, é praticamente igual a 372 K (99 °C), a pressão ambiente ($\sim 9,4 \cdot 10^4$ Pa). Assim, para a realização dos testes de dessorção, optou-se também pela temperatura próxima da ebulição da solução 10% PZ-20% MDEA-carbonatada.

Neste mesmo ensaio experimental, também foi estudada a influência da temperatura de ebulição sobre as aminas, MDEA e PZ, na solução aquosa de 10% PZ-20% MDEA. Para tanto, determinaram-se a massa inicial (antes de começar o ensaio) e massa final (no final do ensaio) destas aminas, a partir do conhecimento da concentração de cada uma destas. Na quantificação destas aminas, foram usados

os respectivos modelos de calibração. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4. 19 – Resultados do ensaio de fervura da solução aquosa de 10% PZ - 20% MDEA (duração do ensaio = 93 min)

Início		Fim	
$m_{\text{Soln}} \text{ (g)} = 101,21$		$m_{\text{Soln}} \text{ (g)} = 96,95$	
$C_{\text{PZ}} = 9,76\% \text{ (m m}^{-1}\text{)}$		$C_{\text{PZ}} = 10,08\% \text{ (m m}^{-1}\text{)}$	
$C_{\text{MDEA}} = 19,88\% \text{ (m m}^{-1}\text{)}$		$C_{\text{MDEA}} = 20,81\% \text{ (m m}^{-1}\text{)}$	
$m_{\text{PZ}} \text{ (g)}$	9,88	$m_{\text{PZ}} \text{ (g)}$	9,77
$m_{\text{MDEA}} \text{ (g)}$	20,12	$m_{\text{MDEA}} \text{ (g)}$	20,18

Da Tabela 4.19, pode-se observar que as massas tanto da piperazina como da metildietanolamina, antes e depois do ensaio de ebulição, são praticamente iguais dentro do erro experimental. Portanto, pode-se considerar que estas aminas não foram evaporadas durante o processo de ebulição.

Na etapa seguinte, os ensaios de dessorção de CO_2 da solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA foram realizados de duas formas, quanto à corrente de ar empregada: uma com corrente de ar ambiente e outra, com corrente de ar saturado com vapor de água, ambos com vazão fixa de $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. No segundo caso, foi usada uma corrente de ar saturada com vapor de água para diminuir o efeito da evaporação da água da solução carbonatada de aminas. Um resumo das condições de operação dos ensaios de dessorção é apresentado na Tabela 4.20.

Tabela 4. 20 – Condições operacionais para os ensaios de dessorção

Parâmetro	Valor
Pressão de operação (Pa)	$9,4 \cdot 10^4$
Vazão do ar ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Temperatura do ar seco (K)	~ 298
Concentração de CO_2 na solução líquida (% massa massa $^{-1}$)	1,5-2,0
Massa da solução líquida (kg)	0,17
Temperatura da solução líquida (K)	353, 363 e 368

Cabe destacar que, para cada ensaio de dessorção, nos diferentes intervalos de tempo, foram usadas soluções individuais, obtidas a partir da solução mãe (preparada antecipadamente num volume aproximado de 1 litro).

Os resultados dos ensaios de dessorção são apresentados na Figura 4.44, em função da massa dessorvida de CO₂ ao longo do tempo, assim como a taxa de dessorção de CO₂ em função do tempo e da concentração de carbamato de PZ.

a) Massa de dessorção de CO₂ na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA nas temperaturas de 353, 363 e 368 K

b) Taxa de dessorção ao longo do tempo

c) Taxa de dessorção em função da concentração de carbamato de PZ

Figura 4. 44 – Resultados da dessorção de CO₂ na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA para a vazão de gás de $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Na Figura 4.44 a), observam-se os resultados da massa de dessorção de CO₂ ao longo do tempo, assim como o ajuste destes dados para a eq.(74) (através do uso da ferramenta Solver do Excel).

$$m_{\text{CO}_2, \text{dessorvido}} = A - B \cdot \exp(-C \cdot t) \quad (74)$$

A partir da eq.(74) foi estimada a taxa de dessorção de CO₂ num instante dado, as quais mostram-se nas Figura 4.44 b) e 4.44 c).

Observa-se da Figura 4.44 a), no caso dos resultados obtidos à temperatura de 353 K (80 °C), que a massa dessorvida de CO₂ é bastante similar nos casos de dessorção com ar saturado com vapor de água da dessorção com ar seco. Este efeito está provavelmente associado com a saturação da corrente de ar seco quando entra em contato com a solução aquosa carbonatada de aminas no borbulhador e atinge-se a mesma condição de dessorção como no caso de dessorção com ar saturado com vapor de água.

De forma separada, foi realizado um ensaio de evaporação de água no borbulhador, na temperatura de 353 K e com a mesma vazão de ar seco e massa de líquido

apresentadas na Tabela 4.20. Neste ensaio, foi observado que a corrente de ar seco ficou praticamente saturada com vapor de água ao passar pela água no borbulhador. Os resultados deste ensaio são apresentados na Figura 4.45.

Figura 4. 45 – Evaporação da água com a corrente de ar seco no borbulhador

Na Figura 4.45, observa-se uma taxa de evaporação constante ao longo do tempo, e a partir deste dado, junto com o balanço de massa na fase líquida, foi calculada a concentração de vapor da água na saída do borbulhador e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4. 21 – Resultados do ensaio de evaporação da água com a corrente de ar seco no borbulhador

Condições iniciais:	$G_{ar} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ $T_{H_2O} = 353 \text{ K}$ $P_{ambiente} = 9,4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ Umidade relativa = 81,5 %
Dado experimental:	$y_{H_2O, inicial} = 0,031 \text{ mol mol}^{-1}$ $y_{H_2O, final} = 0,66 \text{ mol mol}^{-1}$
Condição de saturação na $T_{evaporação}$ e $P_{ambiente}$:	$y_{H_2O, saturado} = 0,69 \text{ mol mol}^{-1}$

Na Tabela 4.21, pode ser observado que a concentração de saída de vapor de água do borbulhador ($y_{\text{H}_2\text{O}, \text{final}}$) é praticamente igual à concentração de saturação do vapor da água nas condições de temperatura de evaporação ($\sim 96^\circ\text{C}$) e pressão ambiente ($y_{\text{H}_2\text{O}, \text{saturado}}$). Portanto, observa-se que a corrente de ar seco fica rapidamente saturada com vapor de água ao passar pelo borbulhador, mesmo com a diminuição do volume da água no borbulhador. Na Figura 3.11, apresentou-se o esquema do borbulhador, o qual tem uma placa porosa que permite a formação de bolhas, e os resultados da Tabela 4.21 indicam que esta placa é altamente eficiente na formação de bolhas, permitindo obter uma elevada área interfacial e, como consequência, a saturação da corrente de ar seco com vapor da água.

Esta mesma condição de saturação rápida da corrente de ar seco pode ser atingida no caso da dessorção de CO_2 na solução carbonatada de aminas. Por exemplo, para o caso dos ensaios de dessorção na temperatura de 353 K, observa-se na Figura 4.44 a) que o comportamento da dessorção tanto em presença da corrente de ar seco ou saturado com vapor de água, são similares.

Na Figura 4.44 a), também podem ser observados os resultados de dessorção na temperatura de 363 K (90°C) e na temperatura próxima da ebulição, 368 K (95°C). Observa-se uma maior massa de dessorção de CO_2 quando aumenta-se a temperatura da solução. Em todos os casos, o desempenho do processo de dessorção ao longo do tempo tem comportamento similar, onde ela tende a atingir um patamar de massa dessorvida de CO_2 que varia pouco, como pode ser observado na Figura 4.44 a), ou seja, com taxa de dessorção praticamente nula.

A Figura 4.44 b) mostra os resultados da taxa de dessorção de CO_2 e pode-se observar que esta diminui ao longo do tempo. Este efeito está associado com a diminuição na concentração de carbamato de PZ, como observa-se na Figura 4.44 c). Isto indica que, quando a concentração de carbamato de PZ na fase líquida é alta, a taxa de dessorção é alta também, devido a que, nesta condição, gera-se uma maior quantidade de CO_2 dessorvido e por consequência uma maior força motriz do CO_2 na fase líquida. Como a concentração de carbamato de piperazina diminui, devido ao consumo desta na reação química, a taxa de dessorção de CO_2 diminui também, e por consequência, a intensidade da força motriz. Este comportamento também foi observado por Kierzkowska-Pawlak (2007), Kierzkowska-Pawlak e

Chacuk (2010) e Hamborg e Versteeg (2012); eles observaram que o processo de dessorção é mais intenso quando a força motriz na fase líquida é alta, e à medida que a concentração de CO_2 diminui, a intensidade da força motriz também, até atingir um patamar onde a concentração varia pouco.

De acordo com Kierzkowska-Pawlak (2007) e Barzagli et al. (2009), a energia fornecida à solução carbonatada de amina no processo de dessorção permite principalmente a decomposição do carbamato, gerando o CO_2 e a amina livre. E, segundo Kierzkowska-Pawlak (2007), além da reação química de decomposição, outros mecanismos físicos devem ser considerados. Por exemplo, no caso de um processo de dessorção de uma solução de amina saturada com CO_2 , na ausência de uma corrente de ar, Kierzkowska-Pawlak (2007) observou duas etapas. A primeira etapa é denominada dessorção por bolhas, onde existe a formação de bolhas devido à supersaturação, que pode ocorrer em um caso com redução de pressão sobre o líquido e, lentamente, o CO_2 , gerado no seio do líquido pela reação de decomposição do carbamato de PZ, começa a se transformar novamente em gás e a escapar do líquido, na forma de bolhas, criando certa turbulência interfacial. Segundo Shah e Sharma (1976), esta condição de supersaturação também pode ser atingida através do aquecimento da solução líquida, que promove a reação de decomposição, como no caso dos carbonatos ou carbamatos de amina que geram o CO_2 gasoso. A segunda etapa é denominada dessorção difusiva, onde a concentração de CO_2 no líquido é relativamente baixa e, nesta condição, praticamente é difícil a geração de bolhas, portanto, o processo de difusão rege o fenômeno, por meio do qual o CO_2 é dessorvido.

No presente trabalho, a dessorção de CO_2 foi realizada em sistema de semibatelada, empregando-se uma corrente de ar seco ou ar saturado com vapor de água para a formação de bolhas na solução líquida e assim, aumentar a área de transferência de massa. No caso da dessorção nas temperaturas de 353 e 363 K, observou-se, através da análise química, que a quantidade de carbamato de PZ diminui, como mostra-se na Tabela 4.22, o que indica a decomposição deste, que gera o CO_2 na fase líquida. Este difunde-se até a interface gás-líquido e, devido ao contato com a corrente contínua de gás inerte, diminui-se a pressão parcial do CO_2 , favorecendo-se a difusão do mesmo para o seio do gás. Além disso, a própria evaporação da água ajuda na difusão do CO_2 desde a interface gás-líquido até o

seio da fase gasosa. Este processo de dessorção é intensificado pela maior área interfacial devido à formação de bolhas pela corrente de ar.

A Figura 4.44 a) mostra também os resultados de dessorção na temperatura de ebulição da solução líquida (368 K) e pode-se supor que ter-se-ia um mecanismo similar como descrito anteriormente, mas tem-se um efeito adicional, a formação de bolhas devido à ebulição da solução líquida. A geração de bolhas devido à corrente de gás inerte, junto com a geração de bolhas devido à ebulição da solução líquida, aumenta a área interfacial, assim também, a velocidade do processo de dessorção é favorecida, o que reflete em uma maior massa dessorvida de CO_2 .

Tabela 4. 22 – Resultados da análise química do carbamato de PZ

353 K				363 K				368 K			
t (s)	Início $m_{\text{carb.PZ,total}}$ (kg)	Fim $m_{\text{carb.PZ,total}}$ (kg)	$\Delta m_{\text{carb.PZ}}$ (kg)	t (s)	Início $m_{\text{carb.PZ,total}}$ (kg)	Fim $m_{\text{carb.PZ,total}}$ (kg)	$\Delta m_{\text{carb.PZ}}$ (kg)	t (s)	Início $m_{\text{carb.PZ,total}}$ (kg)	Fim $m_{\text{carb.PZ,total}}$ (kg)	$\Delta m_{\text{carb.PZ}}$ (kg)
986	0,0104	0,0089	0,0015	675	0,0097	0,0073	0,0024	309	0,0103	0,0063	0,0040
1870	0,0105	0,0079	0,0025	913	0,0103	0,0063	0,0040	630	0,0103	0,0049	0,0054
2766	0,0105	0,0070	0,0035	1215	0,0106	0,0058	0,0048	910	0,0099	0,0033	0,0066
3612	0,0107	0,0062	0,0045	1511	0,0105	0,0049	0,0057	1210	0,0106	0,0032	0,0074
4522	0,0107	0,0058	0,0049	1816	0,0105	0,0042	0,0063	1518	0,0103	0,0023	0,0080
5413	0,0107	0,0054	0,0053	2727	0,0103	0,0035	0,0067	1866	0,0102	0,0021	0,0081
6322	0,0107	0,0045	0,0062					2709	0,0101	0,0014	0,0087
7218	0,0104	0,0042	0,0062					3797	0,0100	0,0012	0,0088
8712	0,0104	0,0041	0,0063								
9616	0,0107	0,0034	0,0073								

carb. PZ = carbamato de piperazina

$\Delta m_{\text{carb.PZ}}$ = massa de carbamato decomposto durante o ensaio de dessorção

Cabe mencionar que, investigaram-se diferentes modelos referentes à dessorção do CO_2 e decomposição do carbamato de PZ, para determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de massa da fase líquida, $K_{L,a}$. No entanto, os resultados obtidos do parâmetro $K_{L,a}$ através destas equações não reproduziram de forma adequada os dados experimentais (a massa dessorvida de CO_2 em função do tempo). Portanto, foi adotada a hipótese de um equilíbrio químico entre o CO_2 dessorvido na fase líquida com o seio da fase gasosa, conforme a teoria do filme duplo, e obteve-se uma equação, conforme deduzida no Apêndice B, que reproduziu relativamente bem os dados experimentais da massa dessorvida de CO_2 .

Os resultados do parâmetro $K_{L,a}$ para os diferentes ensaios de dessorção, nas diferentes temperaturas: 353, 363 e 368 K, apresenta-se na Figura 4.46.

Figura 4. 46 – Coeficiente volumétrico global de transferência de massa, $K_{L,a}$, nas temperaturas de 353, 363 e 368 K, para a vazão de $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$

A Figura 4.46 mostra que o parâmetro $K_{L,a}$, para cada temperatura, diminui em função da concentração de carbamato de PZ. Isto indica uma diminuição na velocidade de dessorção de CO_2 , e, conseqüentemente, uma diminuição na massa dessorvida de CO_2 , conforme observado na Figura 4.44 a). O parâmetro K_L depende de um conjunto de fatores, como a difusividade, solubilidade, e principalmente da concentração do CO_2 na solução líquida. A concentração de CO_2 depende da concentração de carbamato de PZ, em decorrência da decomposição deste

componente. Portanto, pode-se indicar que o transporte de massa de CO_2 é afetado pela reação química na fase líquida.

A Figura 4.46 mostra também que um aumento na temperatura de dessorção aumenta o valor do coeficiente volumétrico global de transferência de massa, o qual aumenta a velocidade de dessorção de CO_2 . Portanto, em temperaturas altas, perto da ebulição (368 K), teve-se uma velocidade de dessorção maior em relação a temperaturas menores a esta. Este efeito está associado, em certa forma, com o aumento na área interfacial, pois em temperaturas próximas da ebulição da solução, tem-se um aumento no número de bolhas devido à ebulição da solução líquida, criando-se assim uma maior área de transferência de massa.

De acordo com Akita e Yoshida (1974), o coeficiente volumétrico global de transferência de massa em borbulhadores também depende do tamanho da bolha, da velocidade da bolha e das propriedades físico-químicas da solução líquida (viscosidade, densidade, difusividade entre outras).

Cabe destacar que a resistência ao transporte de massa do CO_2 na fase gasosa é desprezível em relação à resistência na fase líquida, em sistemas de borbulhamento com a presente hidrodinâmica. Portanto, o coeficiente volumétrico global de transferência de massa é praticamente igual ao coeficiente volumétrico individual de transferência de massa da fase líquida.

4.13.2 Efeito da velocidade da fase gasosa sobre o processo de dessorção de CO_2 na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA em sistema de semibatelada

Realizaram-se ensaios de dessorção de CO_2 na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA nas temperaturas de 353, 363 e 368 K, e nas mesmas condições operacionais como apresentadas na Tabela 4.20, mas com uma vazão de gás menor, igual a $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$. Os resultados obtidos mostram-se na Figura 4.47.

a) Massa dessorvida de CO_2 nas temperaturas de 353, 363 e 368 K para $G_1 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$

b) Comparação da massa dessorvida de CO_2 para as duas vazões de gás

Figura 4. 47 – Resultados da dessorção de CO_2 na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA para a vazão de $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$

A Figura 4.47 a) mostra a massa dessorvida de CO_2 em função do tempo para a vazão de $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$, e para cada temperatura, observa-se um comportamento similar, onde tende a um patamar em que a massa dessorvida de CO_2 varia pouco. Assim também, observou-se que um aumento na temperatura de dessorção aumenta a massa dessorvida de CO_2 , o que, em certa forma, está associado com o aumento na velocidade de reação.

Na Figura 4.47 b), pode-se observar a comparação da massa dessorvida de CO_2 para as duas vazões de gás, e observa-se que a massa dessorvida de CO_2 obtida na vazão de $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ é um pouco menor que da vazão de $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Este efeito pode estar relacionado com a área interfacial na fase líquida, pois para uma vazão menor, tem-se a formação de menor número de bolhas e, por consequência, uma menor área de transferência de massa. Este efeito também foi observado por Andrew (1982), que reportou que a área interfacial em borbulhadores depende da vazão de gás, devido a que esta afeta na formação do número de bolhas, e no tamanho das bolhas. Outro fator é a maior concentração de CO_2 no gás, para o caso de vazões menores, diminuindo-se a força motriz.

Os resultados de massa dessorvida de CO_2 foram ajustados a uma equação matemática igual à eq.(74). A partir dessa equação, foi estimada a taxa de dessorção de CO_2 . Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 4.48.

a) Taxa de dessorção de CO_2 em função do tempo

b) Taxa de dessorção do CO₂ em função da concentração de carbamato de PZ

Figura 4. 48 – Resultados da taxa de dessorção de CO₂ para $G_I = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

A Figura 4.48 a) mostra que a taxa de dessorção de CO₂ diminui ao longo do tempo. Este efeito, em certa forma, está associado com a diminuição na concentração de carbamato de PZ, como pode ser observado na Figura 4.48 b). Portanto, pode-se dizer que, quando tem-se uma alta concentração de carbamato de PZ na solução líquida, gera-se uma maior quantidade de CO₂ e, portanto, uma maior taxa de dessorção. Como a concentração de carbamato de PZ diminui ao longo do tempo, a quantidade dessorvida de CO₂ diminui também, porém uma menor taxa de dessorção de CO₂. Este mesmo comportamento é observado para os três casos de temperatura de dessorção.

Assim também, determinou-se o coeficiente volumétrico global de transferência de massa da fase líquida, $K_{L,a}$, de acordo à eq.(63). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.49.

a) Parâmetro K_{La} em função da temperatura de dessorção para $G_1=1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$

b) Comparação do parâmetro K_{La} para as duas vazões de gás

Figura 4. 49 – Resultados do parâmetro K_{La} para os testes de dessorção

A Figura 4.49 a) mostra que o parâmetro K_{La} , para cada temperatura, diminui em função da concentração de carbamato de PZ. Portanto, isto mostra que, para uma diminuição no parâmetro K_{La} , tem-se uma diminuição na velocidade de dessorção de CO_2 e consequentemente, uma menor massa dessorvida de CO_2 , como mostrado na Figura 4.47 a). Por exemplo, para a temperatura de 353 K, observa-se, na Figura 4.49 a), a variação do parâmetro K_{La} , o que, em certa forma, está

associado principalmente com a variação do parâmetro K_L , pois a área interfacial seria a mesma, já que usou-se uma vazão constante de gás. O parâmetro K_L depende de um conjunto de fatores, como a difusividade, solubilidade, e principalmente da concentração do CO_2 na solução líquida. A concentração de CO_2 na solução líquida depende da concentração de carbamato de PZ, pois a decomposição desta gera o CO_2 . Este mesmo fenômeno foi observado para os casos da dessorção nas temperaturas de 363 e 368 K.

Na Figura 4.49 b), também pode ser observado que os valores do parâmetro K_{La} , no caso da vazão de $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$, são um pouco menores que no caso da vazão de $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ar s}^{-1}$. Isso mostra que, em uma vazão menor de gás, tem-se uma velocidade menor de dessorção de CO_2 . Este efeito, em parte, está associado com a área interfacial, pois, em ambos os casos, as temperaturas de dessorção foram as mesmas, mas as vazões diferentes, aonde supõe-se que, na vazão maior, se teria um maior número de bolhas e porém, uma maior área interfacial. Este efeito também foi observado por Akita e Yoshida (1974), Bouaifi et al. (2001) e Singh e Majumder (2010), que reportaram que o coeficiente volumétrico global de transferência de massa em borbulhadores depende da hidrodinâmica da fase líquida, e é definida, em certa forma, pela vazão de gás, pois esta determina o número de bolhas e a área interfacial.

Por exemplo, para o caso do ensaio de dessorção na temperatura de 368 K (próxima da ebulição), observa-se que, para ambas as vazões, em uma concentração limite em torno de 80 mol de carbamato m^{-3} (estimado por extrapolação), não haveria mais decomposição de carbamato nessa temperatura.

Portanto, o efeito da vazão de ar afeta pouco no processo de dessorção, na faixa estudada no presente caso. De acordo com Eimer (2014), o processo de dessorção, além de depender da temperatura de dessorção, a qual afeta diretamente a velocidade da reação química, também depende, em certa forma, da vazão do vapor ou gás, a qual controla a força motriz na fase gasosa, e afeta a velocidade de transferência de massa.

Assim também, observa-se que em ambos os ensaios, a dessorção de CO_2 , realizados em diferentes vazões de gás, está regida pelo transporte de massa e a reação química na fase líquida.

5 CONCLUSÕES

a) As conclusões concernentes aos modelos de calibração:

a.1) Os modelos de calibração obtidos através da técnica de espectroscopia no infravermelho para a quantificação de MDEA e PZ na mistura destas se mostraram confiáveis.

a.2) Os modelos de calibração obtidos para a quantificação de MDEA, PZ e Carbamato de PZ na mistura destas (o que não é possível por meio de titulação química) também se revelaram confiáveis.

b) Quanto ao estudo da absorção de CO_2 na solução aquosa da mistura MDEA e PZ em uma coluna de parede molhada concluiu-se que:

b.1) Na reação entre o CO_2 e a mistura MDEA e PZ, monitorada através da técnica de espectroscopia no infravermelho, observou-se que existe, principalmente, a formação do carbamato de piperazina. Não se observou a formação do bicarbonato, eventualmente formado pela reação entre o CO_2 e a MDEA.

b.2) A área interfacial efetiva aumenta com o incremento da vazão do líquido, isto decorre de uma maior irrigação do líquido sobre a tela metálica, proporcionando uma maior área de transferência de massa entre o gás e o líquido.

b.3) O coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa, k_{Ga} , é função da vazão do líquido, isto pode ser atribuído à variação da área interfacial.

b.4) O coeficiente volumétrico global de transferência de massa, K_{Ga} , é função da vazão de líquido. Este efeito está associado com a variação da área interfacial e a dependência do parâmetro K_G com o perfil das concentrações das aminas ao longo da coluna.

b.5) Os resultados obtidos da quantificação da MDEA e PZ tanto na entrada como na saída da coluna indicam uma variação considerável da concentração de PZ ao longo da coluna, e pouca variação da concentração de MDEA. Indicando uma maior participação da PZ no processo de absorção do CO_2 e que a MDEA participa principalmente na etapa de desprotonação do *zwitterion*, o qual é um componente intermediário formado pela PZ e CO_2 . Supõe-se que a MDEA

funciona como uma base ou receptor de prótons procedentes do *zwitterion*, e desta forma, substitui, em parte, a PZ nesta etapa, permitindo uma maior quantidade de PZ disponível para reagir com o CO₂.

b.6) O parâmetro cinético-difusivo global, $(k_{ov}D_{CO_2-aminas})^{0.5}/H$, aumenta em função do incremento da vazão do líquido. Isso decorre da dependência da constante cinética global com o perfil de concentração da MDEA e PZ ao longo da coluna. No entanto, foi possível estimar um parâmetro cinético-difusivo independente da concentração de PZ, $((k_1 + k_2C_{MDEA})D_{CO_2})^{0.5}/H$, o qual praticamente não varia com a vazão de líquido.

b.7) O parâmetro K_Ga varia em função do aumento na concentração de PZ. Isto decorre da dependência do coeficiente de transferência global, K_G, com a constante cinética global, k_{ov}.

b.8) O processo de absorção de CO₂ na mistura MDEA e PZ é controlado principalmente pela PZ, e que a MDEA tem, provavelmente, um papel de receptor de prótons procedentes da reação entre a PZ e CO₂.

c) No que se refere ao estudo de dessorção de CO₂ na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA em sistema de semibatelada concluiu-se que:

c.1) O processo de dessorção de CO₂ na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA é fortemente afetado pela temperatura de dessorção, sendo que, em uma temperatura próxima da ebulição, a taxa de dessorção de CO₂ é maior que no caso de temperaturas inferiores.

c.2) Em todos os casos estudados, o desempenho do processo de dessorção ao longo do tempo tem um comportamento similar, onde tende a atingir um patamar de massa dessorvida de CO₂, o que corresponderia a uma concentração limite de carbamato de PZ na fase líquida.

c.3) A taxa de dessorção de CO₂ depende da concentração de carbamato de PZ, sendo que uma diminuição desta produz uma diminuição na taxa de dessorção.

c.4) O coeficiente volumétrico global de transferência de massa da fase líquida, K_La, para temperatura e vazão de ar constantes, diminui em função da diminuição

da concentração de carbamato de PZ, o que indica uma diminuição na velocidade de dessorção de CO_2 .

c.5) O parâmetro $K_L a$ aumenta ligeiramente com a vazão do gás, na faixa estudada nos ensaios de dessorção.

c.6) Os resultados dos ensaios de dessorção de CO_2 , realizados em diferentes vazões de gás e diferentes temperaturas, mostram que este processo é regido pelo transporte de massa e reações na fase líquida.

6 SUGESTÕES

Visando-se a continuidade do estudo sugere-se:

- a) A substituição do compressor por um cilindro de ar sintético para melhor controle da vazão e umidade do ar de alimentação.
- b) A instalação de trocadores de calor conectados ao banho termostatizado nas linhas de ar, CO_2 e solução de amina, visando-se aperfeiçoar o controle da temperatura de entrada dos fluidos na coluna.
- c) Validar a técnica de dimensionamento da coluna de absorção de CO_2 na mistura MDEA/PZ.
- d) A verificação do emprego de outras aminas terciárias (no lugar da MDEA) na mistura MDEA/PZ para a comparação do desempenho de absorção.
- e) A continuação do estudo do processo de dessorção em uma coluna de pratos com refulvador no fundo da coluna.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, M. J. Chemometrics in analytical spectroscopy. The Royal Society of Chemistry, UK. 1995.

AKITA, K.; YOSHIDA, F. Bubble size, interfacial area, and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, USA, v. 13, n. 1, p. 84-91, Jan., 1974.

ANDREW, S. P. S. Gas-liquid mass transfer in microbiological reactors. Chemical Engineering Research and Design, Europe, v.60, n.1, p.3-13, 1982.

APPL, M., WAGNER, U., HENRICI, H. J., KUESSNER, K., VOLKAMER, F., ERNST NEUST, N. (1982). Removal of CO₂ and/or H₂S and/or COS from gases containing these constituents. US Patent 4336233.

ARONU, U. E.; HOFF, K. A.; SVENDSEN, H. F. CO₂ capture solvent selection by combined absorption-desorption analysis. Chemical Engineering Research and Design, European Federation of Chemical Engineering, Europe, v.89, n.8, p.1197-1203, Aug., 2011.

AROONWILAS, A.; VEAUWAB, A. Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column. Industrial and Engineering Chemistry Research, USA, v.43, n. 9, p. 2228-2237, Apr., 2004.

ASANO, K. Mass transfer from fundamentals to modern industrial applications. Wiley-VCH, 1st Edition, Germany, 2006.

ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W.; BISIO, A. Gas treating with chemical solvents. New York: John Wiley and Sons, 1983.

AVRAM, M.; MATEESCU, GH. D. Infrared spectroscopy, Applications in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Los Angeles – USA, 1966.

BARTH, D.; TONDRE, C.; DELPUECH, J. J. Kinetics and mechanisms of the reactions of carbon dioxide with alkanolamines: a discussion concerning the cases of MDEA and DEA. Chemical Engineering Science, Australia, v. 39, n.12, p. 1753 – 1757, 1984.

BARZAGLI, F.; MANI, F.; PERUZZINI, M. A ^{13}C NMR study of the carbon dioxide absorption and desorption equilibria by aqueous 2-aminoethanol and N-Methyl-substituted 2-aminoethanol. *Energy and Environmental Science*, UK, v.2, n.3, p. 322-330, Mar., 2009.

BEEBE, K. R.; RANDY, J. P.; SEASHOLTZ, M. B. *Chemometrics: a practical guide*, John Wiley and Sons, Canada, 1998.

BENNETT, C. O.; MYERS, J. E. *Momentum, heat, and mass transfer*, McGraw-Hill, USA, 1978.

BISHNOI, S.; ROCHELLE, G. T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chemical Engineering Science*, Australia, v. 55, n. 22, p. 5531-5543, Nov., 2000.

BISHNOI, S.; ROCHELLE, G. T. Absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine/methyldiethanolamine. *AIChE Journal*, USA, v.48, n.12, p.2788-2799, Dec., 2002.

BLAUWHOFF, P. M. M.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W. P. M. A study on the reaction between CO_2 and alkanolamines in aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*, Australia, v.38, n. 9, p. 1411-1429, 1983.

BONENFANT, D.; MIMEAULT, M.; HAUSLER, R. Determination of the structural features of distinct amines important for the absorption of CO_2 and regeneration in aqueous solution. *Industrial and Engineering Chemical Research*, USA, v.42, n.14, p.3179-3184, June, 2003.

BOUAIFI, M.; HEBRARD, G.; BASTOUL, D.; ROUSTAN, M. A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Netherlands, v.40, n.2, p.97-111, Feb., 2001.

BOUGIE, F.; ILIUTA, M. C. Analysis of regeneration of sterically hindered alkanolamines aqueous solutions with and without activator. *Chemical Engineering Science*, Australia, v.65, n.16, p. 4746–4750, Aug., 2010.

BRERETON, R. G. Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant, John Wiley and Sons, England, 2003.

BURCH, D. E.; GRYVNAK, D. A.; WILLIAMS, D. Total absorptance of carbon dioxide in the infrared. Applied Optics, USA, v.1, n.6, p.759-765, Nov., 1962.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. Handbook of near-infrared analysis, Marcel Dekker, USA, 2001.

CADOURS, R.; BOUALLOU, C.; GAUNAND, A. Kinetics of CO₂ desorption from highly concentrated and CO₂ – loaded methyldiethanolamine aqueous solutions in the range 312-383 K. Industrial and Engineering Chemical Research, USA, v.36, n.12, p.5384-5391, Dec., 1997.

CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. Journal of the American Chemical Society, USA, v.90, n. 24, p.6795-6803, Nov., 1968.

CHAKRAVARTY, T.; PHUKAN, U. K.; WEILAND, R. H. Reaction of acid gases with mixtures of amines. Chemical Engineering Progress, USA, v.81, n.4, p.32-36, Apr., 1985.

CHARPENTIER, J.C. Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors. In: DREW, T. A. (Ed.) Advances in Chemical Engineering. NY – USA, Academic Press, 1981. v. 11, p.2-133.

CHEN, W.; MOURET, G.; BURIE, J.; BOUCHER, D. Detection of carbon dioxide in air using difference-frequency generation based infrared spectrometer. International Journal of Infrared and Millimeter Waves, USA, v.19, n.3, p.409-417, Mar., 1998.

CHOI, B. G.; PARK, H. S.; KIM, G. H.; JUNG, Y. M.; YI, K. B.; KIM, J. N.; HONG, W. H. Analysis of CO₂-NH₃ reaction dynamics in an aqueous phase by PCA and 2D IR COS. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, South Korea, v.18, n.1, p. 98-104, Jan., 2012.

CHOI, W. J.; SEO, J. B.; JANG, S. Y.; JUNG, J. H.; OH, K. J. Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process. Journal of Environmental Sciences, China, v.21, n.7, p.907-913, July, 2009.

DANCKWERTS, P. V. Gas – liquid reactions. New York: McGraw Hill Book Co, 1970.

DANCKWERTS, P.V. The reaction of CO₂ with ethanolamines. Chemical Engineering Science, Australia, v. 34, n.4, p. 443-446, Apr., 1979.

DERKS, P. W. J.; DIJKSTRA, H. B. S.; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. Solubility of carbon dioxide in aqueous piperazine solutions, AIChE Journal, USA, v. 51, n.8, p.2311-2327, Aug., 2005.

DERKS, P. W. J.; KLEINGELD, T.; van AKEN, C.; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine solutions. Chemical Engineering Science, Australia, v. 61, n. 20, p. 6837-6854, Oct., 2006.

DOBSON, K. D.; McQUILLAN, A. J. An infrared spectroscopic study of carbonate adsorption to zirconium dioxide sol-gel films from aqueous solutions. Langmuir, USA, v.13, n.13, p. 3392-3396, Nov., 1997.

DONALDSON, T. L.; NGUYEN, Y. N. Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, USA, v. 19, n. 3, p. 260-266, Aug., 1980.

DUGAS, R.; ROCHELLE, G. Absorption and desorption rates of carbon dioxide with monoethanolamine and piperazine. Energy Procedia, Amsterdam, v.1, n.1, p.1163-1169, Feb., 2009.

EDALI, M.; IDEM, R.; ABOUDHEIR, A. 1D and 2D absorption-rate/kinetic modeling and simulation of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ in a laminar jet apparatus. International Journal of Greenhouse Gas Control, UK, v.4, n.2, p.143-151, Mar., 2010.

EIMER, D. A. Gas treating, absorption theory and practice. John Wiley and Sons, 1st Edition, 2014.

ERIKSSON, L.; JOHANSSON, E.; KETTANEH-WOLD, N.; TRYGG, J.; WIKSTROM, C.; WOLD, S. Multi – and Megavariate Data Analysis. Part I: Basic Principles and Applications. Umetrics AB, 1st Edition, 2006.

FALK, M.; MILLER, A. G. Infrared spectrum of carbon dioxide in aqueous solution. *Vibrational Spectroscopy*, Germany, v.4, n.1, p.105-108, Oct., 1992.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Principles of unit operations*. John Wiley and Sons, 2nd Edition, 1987.

FREEMAN, S. A.; DUGAS, R.; VAN WAGENER, D. H.; NGUYEN, T.; ROCHELLE, G. T. Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, UK, v.4, n.2, p.119-124, Mar., 2010.

GALP'ERIN, V. A.; FINKEL'SHTEIN, A. I. Infrared spectra of ammonium carbamate and bicarbonate. *Journal of Applied Spectroscopy*, Germany, v. 17, n. 3, p. 1176-1178, Sept., 1972.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, Netherlands, v.185, n.1, p.1-17, 1986.

GELADI, P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Netherlands, v.58, n.5, p.767-782, May, 2003.

GLASSCOCK, D. A.; CRITCHFIELD, J. E.; ROCHELLE, G. T. CO₂ absorption – desorption in mixtures of methyldiethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine. *Chemical Engineering Science*, Australia, v. 46, n. 11, p. 2829-2845, Jan., 1991.

GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. *Fourier transform infrared spectrometry*. John Wiley and sons, 2nd Edition, USA, 2007.

GUENNOUN, Z.; PIÉTRI, N.; COUTURIER-TAMBURELLI, I; AYCARD, J. P. UV Photolysis of C₄N₂ in water ices: New possible route of synthesis of ammonium bicarbonate and ammonium formate. *Journal of Physical Chemistry A*, USA, v.110, n.24, p.7738-7743, June, 2006.

GUNASEKARAN, S.; ANITA, B. Spectral investigation and normal coordinate analysis of piperazine. *Indian Journal of Pure and Applied physics*, Indian, v.46, n.1, p.833-838, Dec., 2008.

HAALAND, D. M.; THOMAS, E. V. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Analytical Chemistry*, USA, v.60, n.11, p.1193-1202, June, 1988.

HAALAND, D. M.; THOMAS, E. V. Partial least-squares methods for spectral analyses. 2. Application to Simulated and Glass Spectral Data. *Analytical Chemistry*, USA, v.60, n. 11, June, 1988.

HAGEWIESCHE, D. P.; ASHOUR, S. S.; AL-GHAWAS, H. A.; SANDALL, O. C. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of monoethanolamine and n-methyldiethanolamine, *Chemical Engineering Science*, Australia, v.50, n.7, p.1071-1079, Apr., 1995.

HAIMOUR, N.; BIDARIAN, A.; SANDALL, O. C. Kinetics of the reaction between carbon dioxide and methyldiethanolamine. *Chemical Engineering Science*, Australia, v. 42, n. 6, p. 1393-1398, 1987.

HAIR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. *Análise multivariada de dados*. Prentice Hall, Inc., USA, 5ª Edição, 1998.

HAMBORG, E. S.; VERSTEEG, G. F. Absorption and desorption mass transfer rates in chemically enhanced reactive systems. Part I: Chemical enhancement factors. *Chemical Engineering Journal*, USA, v.198-199, n.1, p.555-560, Aug., 2012.

HENDRA, P. J.; POWELL, D. B. The infrared spectra and structures of metal complexes of 1,4-dioxan, 1,4-dithian, 1,4-thioxan, piperazine and 1,4-dimethylpiperazine. *Journal of the Chemical Society*, USA, v.1, n.1, p. 5105-5112, Jan., 1960.

HENDRA, P. J.; POWELL, D. B. The infra-red and Raman spectra of piperazine. *Spectrochimica Acta*, USA, v. 18, n.3, p. 299-306, Mar., 1962.

HENRIQUES DE BRITO, M.; von STOCKAR, U.; MENENDEZ BANGERTER, A.; LASO, M. Effective mass-transfer are in a pilot plant column equipped with structured packings and with ceramic rings. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, USA, v.33, n.3, p.647-656, Mar., 1994.

HOBLER, T. Mass transfer and absorbers. Pergamon Press Ltd., London, 1st Edition, 1966.

IDEM, R.; EDALI, M.; ABOUDHEIR, A. Kinetics, modeling and simulation of the experimental kinetics data of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ using laminar jet apparatus with a numerically solved absorption-rate/kinetic model. Energy Procedia, Amsterdam, v.1, n.1, p.1343-1350, Feb., 2009.

ISHIKAWA, H.; MIKI, T.; OKAMOTO, M.; HIKITA, H. Gas desorption from liquids: mass transfer and drag coefficients for single bubbles in free rise through Newtonian liquids. Chemical Engineering Science, Australia, v.41, n.9, p.2309-2319, Sept., 1986.

JACKSON, P.; ROBINSON, K.; PUXTY, G.; ATTALLA, M. In situ Fourier Transform-Infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions. Energy Procedia, Amsterdam, v.1, n.1, p.985-994, Feb., 2009.

JAMAL, A.; MEISEN, A.; JIM-LIM, C. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor – I: Experimental apparatus and mathematical modeling. Chemical Engineering Science, Australia, v.61, n.19, p.6571-6589, Oct., 2006a.

JAMAL, A.; MEISEN, A.; JIM-LIM, C. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor – II: Experimental results and parameter estimation. Chemical Engineering Science, Australia, v.61, n.19, p.6590-6603, Oct., 2006b.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. Applied multivariate statistical analysis. Pearson Education Inc., USA, 2007.

JONES, L. H.; McLAREN, E. Infrared absorption spectra of SO₂ and CO₂ in aqueous solution. Journal of Chemical Physics, USA, v.28, n.5, p. 995, May, 1958.

KANTARCI, N.; BORAK, F.; ULGEN, K. O. Bubble column reactors. Process Biochemistry, Netherlands, v.40, n.7, p. 2263-2283, June, 2005.

KENNETH, M. B.; BOOKSH, K. S. Aspects of multivariate calibration applied to - infrared spectroscopy. Cap. 10. p. 207-228. BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. Handbook of near-infrared analysis, 3rd Ed., Taylor & Francis Group, USA , 2008.

KIERZKOWSKA-PAWLAK, H. Pressure swing absorption of carbon dioxide in n-methyl-2-pyrrolidone solutions. Polish Journal of Chemical Technology, Poland, v.9, n.2, p.106-109, Jan., 2007.

KIERZKOWSKA-PAWLAK, H.; CHACUK, A. Carbon dioxide desorption from saturated organic solvents. Chemical Engineering and Technology, Germany, v.33, n.1, p. 74-81, Jan., 2010.

KIERZKOWSKA-PAWLAK, H.; SIEMIENIEC, M.; CHACUK, A. Reaction kinetics of CO₂ in aqueous methyldiethanolamine solutions using the stopped-flow technique. Chemical and Process Engineering, Poland, v. 33, n. 1, p. 7 – 18, Mar., 2012.

KOHL, A.; RIESENFELD, F. Gas Purification. 4th Ed. Gulf Publishing Company. Texas - EEUU, 1985.

KO, J. J.; LI, M. H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of n-methyldiethanolamine+water. Chemical Engineering Science, Netherlands, v.55, n.19, p.4139-4147, Oct., 2000.

KRAMER, R. Chemometric techniques for quantitative analysis. Marcel Dekker, Inc. New York – USA. 1998.

KREANGKRAI, M.; IDEM, R. O.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; WEE, A. G. H. Comparative mass transfer performance studies of CO₂ absorption into aqueous solutions of DEAB and MEA. Industrial and Engineering Chemical Research, USA, v.49, n.6, p.2857-2863, Mar., 2010.

LEVENTE, L. S.; ELIAS, Y.; PUXTY, G.; ARTANTO, Y.; HUNGERBUHLER, K. Rate based modeling and validation of a carbon dioxide pilot plant absorption column operating on monoethanolamine. Chemical Engineering Research and Design, England, v.89, n.9, p. 1684-1692, Set., 2011.

LIN, S. H.; CHIANG, P. C.; HSIEH, C. F.; LI, M. H.; TUNG, K. L. Absorption of carbon dioxide by the absorbent composed of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol in PDVDF membrane contactor. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, China*, v.39, n.1, p.13-21, Jan., 2008.

LU, J.; WANG, L.; SUN, X.; LI, J.; LIU, X. Absorption of CO₂ into aqueous solutions of methyldiethanolamine and activated methyldiethanolamine from a gas mixture in a hollow fiber contactor. *Industrial and Engineering Chemical Research, USA*, v.44, n.24, p.9230-9238, Nov., 2005.

LU, J. G.; ZHENG, Y. F.; CHENG, M. D.; WANG, L. J. Effects of activators on mass-transfer enhancement in a hollow fiber contactor using activated alkanolamine solutions. *Journal of Membrane Science, USA*, v.289, n.1-2, p.138-149, Feb., 2007.

MANDAL, B. P.; BISWAS, A. K.; BANDYOPADHYAY, S. S. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine. *Chemical Engineering Science, Australia*, v.58, p.4137–4144, Sept., 2003.

MANDAL, B. P.; BANDYOPADHYAY, S. S. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine. *Chemical Engineering Science, Australia*, v.61, n.16, p.5440-5447, Aug., 2006.

MARK, H. *Principles and Practice of Spectroscopic Calibration*. 1st Ed. John Wiley & Sons, USA, 1991.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S. N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. *Chemometrics: a textbook*. 5th Edition, Elsevier Science, Hungary, 2003.

MERGLER, Y.; RUMLEY-van GURP, R.; BRASSER, P.; KONING, M.; GOETHEER, E. Solvents for CO₂ capture. Structure-activity relationships combined with vapour-liquid equilibrium measurements. *Energy Procedia, Amsterdam*, v.4, n.1, p.259-266, 2011.

MORENO, M. A.; MATÉ, B.; RODRÍGUEZ-LAZCANO, Y.; GÁLVEZ, O.; GÓMEZ, P. C.; HERRERO, V. J.; ESCRIBANO, R. The structure and spectroscopy of cyanate and bicarbonate ions. Astrophysical implications. *The Journal of Physical Chemistry, USA*, v.117, n.39, p.9564-9573, Jan., 2013.

MORES, P.; SCENNA, N.; MUSSATI, S. Post-combustion CO₂ capture process: equilibrium stage mathematical model of the chemical absorption of CO₂ into monoethanolamine (MEA) aqueous solution. Chemical Engineering Research and Design, England, v.89, n.9, p.1587-1599, Sept., 2011.

MUDHASAKUL, S.; KU, H. M.; DOUGLAS, P. L. A simulation model of a CO₂ absorption process with methyldiethanolamine solvent and piperazine as an activator. International Journal of Greenhouse Gas Control, UK, v.15, n.1, p.134-141, July, 2013.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. A user-friendly guide to multivariate calibration and classification. NIR Publications, UK, 2002.

OZAKI, Y.; McCLURE, W. F.; CHRISTY, A. A. Near infrared spectroscopy in food science and technology. 1st Edition, John Wiley and sons, USA, 2007.

PAIVA, J. L. Estudo de recheio estruturado: determinação dos parâmetros de transferência de massa e aplicação à absorção de NO_x. Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999. 154 p.

PARK, H. S.; JUNG, Y. M.; YOU, J. K.; HONG, W. H.; KIM, J. N. Analysis of the CO₂ and NH₃ reaction in an aqueous solution by 2D IR COS: formation of bicarbonate and carbamate. The Journal of Physical Chemistry A, USA, v.112, n.29, p.6558-6562, July, 2008.

PASIUK-BRONIKOWSKA, W.; RUDZINSKI, K. J. Gas desorption from liquids. Chemical Engineering Science, Australia, v.36, n.7, p.1153-1159, July, 1981.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to spectroscopy, a guide for students of organic chemistry. 3^{ra} Edição, Thomson Learning, USA, 2001.

POLYANIN, A. D.; KUTEPOV, A. M.; VYAZMIN, A. V.; KAZENIN, D. A. Hydrodynamics, mass and heat transfer in chemical engineering. 1st Edition, Taylor and Francis, London, 2002.

PUXTY, G.; ROWLAND, R. Modeling CO₂ mass transfer in amine mixtures: PZ-AMP and PZ-MDEA. Environmental Science and Technology, USA, v.45, n.6, p.2398-2405, Mar., 2011.

REJL, J.F.; LINEK, V.; MOUCHA, T.; VALENZ, L. Methods standardization in the measurement of mass-transfer characteristics in packed absorption columns. Chemical Engineering Research and Design, England, v.87, n.5, p. 695-704, May, 2009.

RINKER, E. B.; AHOUR, S. S.; SANDALL, O. C. Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of n-methyldiethanolamine. Chemical Engineering Science, Australia, v. 50, n. 5, p. 755 – 768, Mar., 1995.

ROBINSON, K.; McCLUSKEY, A.; ATTALLA, M. I. An FTIR spectroscopic study on the effect of molecular structural variations on the CO₂ absorption characteristics of heterocyclic amines. A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, Europa, v.12, n.6, p. 1088-1099, Apr., 2011.

ROBINSON, K.; McCLUSKEY, A.; ATTALLA, M. I. An ATR-FTIR Study on the effect of molecular structural variations on the CO₂ absorption characteristics of heterocyclic amines, part II. A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, Europa, v.13, n.9, p.2331-2341, June, 2012.

ROCHELLE, G.; CHEN, E.; FREEMAN, S.; VAN WAGENER, D.; XU, Q.; VOICE, A. Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. Chemical Engineering Journal, UK, v.171, n.3, p.725-733, July, 2011.

RODRIGUEZ-FLORES, H. A. Absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas em uma coluna de parede molhada com promotor de película. Tese (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011. 124 p.

SAKWATTANAPONG, R.; AROONWILAS, A.; VEAAB, A. Behavior of reboiler heat duty for CO₂ capture plants using regenerable single and blended alkanolamines. Industrial and Engineering Chemical Research, USA, n.12, v.44, p.4465–4473, May, 2005.

SAKWATTANAPONG, R.; AROONWILAS, A.; VEAAB, A. Reaction rate of CO₂ in aqueous MEA-AMP solution: Experiment and modeling. Energy Procedia, Amsterdam, v.1, n.1, p. 217-224, Feb., 2009.

SALVAGNINI, W.; TAQUEDA, M. A falling-film evaporator with film promoters. Industrial and Engineering Chemistry Research, USA, v.43, n.21, pag. 6832–6835, July, 2004.

SAMANTA, A.; ROY, S.; BANDYOPADHYAY, S. S. Physical solubility and diffusivity of N₂O and CO₂ in aqueous solutions of piperazine and (N-Methyldiethanolamine + Piperazine). Journal of Chemical and Engineering Data, USA, v.52, n.4, p.1381-1385, Apr., 2007.

SAMANTA, A.; BANDYOPADHYAY, S. S. Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of piperazine. Chemical Engineering Science, Australia, v.62, n. 24, p.7312-7319, Dec., 2007.

SAMANTA, A.; BANDYOPADHYAY, S. S. Absorption of carbon dioxide into piperazine aqueous n-methyldiethanolamine. Chemical Engineering Journal, England, v.171, n.3, p.734-741, July, 2011.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Analytical Chemistry, USA, v.36, n.8, p.1627-1639, July, 1964.

SCARMINIO, I. S.; ISHIKAWA, D. N.; BARRETO, W. J.; PACZKOWSKI, E. L.; ARRUDA, I. C. Calibração multivariada para sistemas com bandas sobrepostas através da análise de fatores do tipo Q. Química Nova, Brasil, v.21, n.5, p.590-596, Apr., 1998.

SEO, D. J.; HONG, W. H. Effect of piperazine on the kinetics of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. Industrial and Engineering Chemistry Research, USA, v.39, n. 6, p.2062-2067, May, 2000.

SHAH, Y. T.; SHARMA, M. M. Desorption with or without chemical reaction. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, England, v.54, p.1-41, 1976.

SHAH, Y. T.; KELKAR, B. G.; GODBOLE, S. P. Design parameters estimations for bubble column reactors. AIChE Journal, USA, v.28, n.3, p.353-379, May, 1982.

SHERWOOD, T; PIGFORD, R. Absorption and extraction. McGraw-Hill Book Company, USA, 1975.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, 7th Edition, USA, 2005.

SINGH, M. K.; MAJUMDER, S. K. Theoretical study on effect of operating parameters on mass transfer in bubbly flow. Journal of Engineering and Applied Sciences, Pakistan, v.5, n.2, p.163-170, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. International Thomson Editores, Tradução da 8^a edição Norte-americana, 2005.

SMITH, B. C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2nd Edition, Taylor & Francis Group, USA, 2011.

SOCRATES, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies, Tables and charts. John Wiley & Sons, 3rd Edition. England, 2001.

SOLOMONS, G. T. W. Organic Chemistry. John Wiley and Sons, 6th Edition. USA. 1996.

SPEEDING, P. L.; JONES, M. T. Heat and mass transfer in wetted – wall columns: I. The Chemical Engineering Journal, Amsterdam, v.37, n. 3, p.165-176, Mar., 1988.

SPELL, H. L. Determination of piperazine rings in ethyleneamines, poly(ethyleneamine) and polyethylenimine by infrared spectrometry. Analytical Chemistry, USA, v.41, n.7, p.902-905, June, 1969.

STUART, B. Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. John Wiley and Sons, 1st Edition, England, 2004.

TAN, C. S.; CHEN, J. E. Absorption of carbon dioxide with piperazine and its mixtures in a rotating packed bed. Separation and Purification Technology, Hong Kong, v.49, n.2, p. 174-180, Apr., 2006.

THEODORE, L.; RICCI, F. Mass transfer operations for the practicing engineer. John Wiley and Sons, 1st Edition, USA, 2010.

THOMAS, E. A primer on multivariate calibration. Analytical Chemistry, USA, v.66, n.15, Aug., 1994.

TOBIESEN, F.A.; SVENDSEN, H.F. Study of a modified amine-based regeneration unit. *Industrial and Engineering Chemical Research*, USA, v.45, n.8, p.2489–2496, Apr., 2006.

TREYBAL, R. E. *Mass-transfer operations*. Third edition. McGraw-Hill Book Company. Singapore, 1981.

TSAI, R. E.; SEIBERT, A. F.; ELDRIDGE, R. B.; ROCHELLE, G. A dimensionless model for predicting the mass transfer area of structured packing. *AIChE*, USA v.57, n.5, p.1173-1184, May, 2011.

VANDEGINSTE, B. G. M.; MASSART, D. L.; BUYDENS, L. M. C.; JING, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE. *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part B*. Amsterdam: Elsevier, 1998.

VEAWAB, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMA, A. Corrosion behavior of carbon steel in the CO₂ absorption process using aqueous amine solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, USA, v.38, n.10, p. 3917-3924, Oct., 1999.

VOGT, M.; PASEL, C.; BATHEN, D. Characterisation of CO₂ absorption in various solvents for PCC applications by Raman spectroscopy. *Energy Procedia*, Amsterdam, v.4, n. 1, p.1520-1525, Sept., 2011.

WEILAND, R. H.; THUY, L. T.; LIVERIS, A. N. Transition from bubbling to quiescent desorption of dissolved gases. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, USA, v.16, n.3, p. 332-335, Aug. 1977.

WILCOX, J. *Carbon Capture*. Springer, USA, 2012.

WOLD, H. Soft Modeling by Latent Variables; the non-linear iterative partial least squares approach, in *Perspectives in Probability and Statistics*, Gani, J., editor, Academic Press, London, 1975.

WORKMAN, J.; MEYER, L. *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*. Taylor and Francis Group, USA, 2008.

XIAO, J.; LI C. W.; LI, M. H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol + monoethanolamine. *Chemical Engineering Science*, Australia, v.55, n.1, p.161-175, Jan., 2000.

XU, G. W.; ZHANG, C. F.; QIN, S. J.; ZHU, B. C. Desorption of CO₂ from MDEA and activated MDEA solutions. Industrial and Engineering Chemistry Research, USA, v.34, n.3, p.874-880, Mar., 1995.

YEH, J. T.; PENNLINE, H. W.; RESNIK, K. P. Study of CO₂ absorption and desorption in a packed column. Energy and Fuels, USA, v.15, n.2, p.274-278, Mar., 2001.

ZARZYCKI, R.; CHACUK, A. Absorption, fundamentals and applications. Pergamon Press, England, 1993.

ZHANG, X.; ZHANG, C. F.; QIN, S. J.; ZHENG, Z. S. A kinetics study on the absorption of carbon dioxide into a mixed aqueous solution of methyldiethanolamine and piperazine. Industrial and Engineering Chemical Research, USA, v.40, n.17, p.3785-3791, Aug., 2001.

ZOGHI, A. T.; FEYZI, F.; ZARRINPASHNEH, S. Experimental investigation on the effect of addition of amine activators to aqueous solutions of N-methyldiethanolamine on the rate of carbon dioxide absorption. International Journal of Greenhouse Gas Control, Netherlands, v.7, n.1, p.12-19, Mar., 2012.

APÊNDICE

**APÊNDICE A - Procedimento de cálculo para o dimensionamento de uma
coluna de absorção**

Figura A. 1 – Diagrama esquemático para o dimensionamento de uma coluna de absorção

Dimensionamento de uma coluna de absorção

Continuação na próxima página

De forma paralela, realiza-se o balanço de energia de acordo com o seguinte fluxograma:

1. Definir as condições operacionais da coluna como a vazão do líquido, vazão do gás, composição e temperatura na alimentação na coluna para ambas as fases e a quantidade a ser removida do CO₂ gasoso.
2. Calcular as propriedades físico-químicas tanto da fase líquida e da fase gasosa como: a densidade, viscosidade, massa molecular das misturas, tensão superficial do líquido entre outros.
3. Em função das propriedades anteriores e através do método tradicional de Eckert, estima-se o diâmetro da coluna, considerando-se a vazão de gás correspondente a 60% da vazão de afogamento.
4. A área efetiva específica do recheio estruturado Mellapak 250Y foi determinada através da correlação expresso na eq.(A.1) (TSAI et al., 2011).

$$\frac{a_e}{a_p} = 1,34 \left(\frac{\rho_L}{\sigma} g^{\frac{1}{3}} \left(\frac{Q_L}{L_p} \right)^{4/3} \right)^{0,116} \quad (A.1)$$

$$L_p = \frac{4 \cdot s \cdot A}{b \cdot h} \quad (A.2)$$

em que a_e é a área efetiva específica do recheio ($m^2 m^{-3}$), a_p é a área superficial nominal do recheio ($m^2 m^{-3}$), ρ_L é a densidade do líquido ($kg m^{-3}$), σ é a tensão superficial do líquido ($N m^{-1}$), g é a aceleração da gravidade ($m s^{-2}$), Q_L é a vazão volumétrica ($m^3 s^{-1}$), L_p é o perímetro molhado na seção transversal num elemento do recheio (m), A é área transversal da coluna (m^2).

b = base do canal triangular (mm)

h = altura da corrução (mm)

s = largura do canal (mm)

5. Para a determinação do coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa, k_G , foi usada a seguinte correlação expresso na eq.(A.3) (HENRIQUES de BRITO et al., 1994).

$$\frac{k_G d_h}{D_{CO_2}} = 0,0338(Re_G)^{0,8}(Sc_G)^{1/3} \quad (A.3)$$

$$d_h = \frac{4}{a_p} \quad (A.4)$$

$$Re = \frac{\rho_G \cdot U_s \cdot d_h}{\mu_G \cdot \cos 45} \quad (A.5)$$

$$Sc = \frac{\mu_G}{\rho_G \cdot D_{CO_2}} \quad (A.6)$$

em que k_G é coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa ($m \cdot s^{-1}$), d_h é o diâmetro hidráulico (m), a_p é a área superficial nominal do recheio ($m^2 \cdot m^{-3}$), D_{CO_2} é a difusividade do CO_2 na fase gasosa, Re_G é o número de Reynolds na fase gasosa e Sc_G é o número de Schmidt na fase gasosa. U_s é a velocidade superficial do gás ($m \cdot s^{-1}$), ρ_G e μ_G são a densidade ($kg \cdot m^{-3}$) e viscosidade do gás ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$), respectivamente.

6. Na sequência, através da equação do filme duplo, determina-se o coeficiente volumétrico global de transferência de massa, K_{Ga} , no elemento n, a partir das seguintes considerações:

- As reações entre o CO_2 e a mistura MDEA e PZ são expressas pela eq.(A.7) e eq.(A.8).

- Como mostrado no item 2 (na revisão bibliográfica), estas reações caracterizam-se por ser rápidas, e nesta condição, o fator de aumento é igual ao número de Hatta, representado na eq.(A.9).

$$E = Ha = \frac{\sqrt{(k_1 + k_2 C_{MDEA}) C_{PZ} D_{CO_2}}}{k_L} \quad (A.9)$$

Substituindo-se e rearranjando-se o fator de aumento na equação do filme duplo, obteve-se a eq.(A.10).

$$\frac{1}{K_{Ga}} = \frac{1}{k_{Ga}} + \frac{1}{\frac{\sqrt{(k_1 + k_2 C_{MDEA}) D_{CO_2}}}{H} \sqrt{C_{PZ} a}} \quad (A.10)$$

em que o parâmetro k_{Ga} é calculado a partir das correlações apresentadas anteriormente, enquanto que o conjunto de parâmetros associado à fase líquida foi reportado experimentalmente na Figura 4.35, e o valor médio é:

$$\frac{\sqrt{(k_1 + k_2 C_{MDEA}) D_{CO_2}}}{H} = 3,12 \cdot 10^{-6} \text{ (kmol}^{0,5} \text{m}^{-0,5} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{A.11})$$

Este valor experimental foi determinado a 298 K, mas na coluna que está se dimensionando, ela é não isotérmica, e as temperaturas do líquido e do gás variam ao longo da coluna, portanto faz-se necessária a correção deste valor. Para tanto, foi usado o método de extrapolação, onde foi estimado este conjunto de variáveis em função da temperatura a partir das correlações reportadas na literatura.

Para estimar a constante cinética k_1 , relacionada à reação química entre PZ e CO_2 , foi usada a eq.(A.13) (BISHNOI e ROCHELLE, 2000):

$$k_1 = 4,1378 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-3,36 \cdot 10^4}{8,314 \cdot T}\right) \quad (\text{A.13})$$

E para estimar a constante cinética k_2 , relacionada à reação química entre CO_2 e a mistura MDEA e PZ, foi usada a eq.(A.15) (SAMANTA e BANDYOPADHYAY, 2011):

$$k_2 = 3,8102 \cdot 10^{19} \exp\left(\frac{-8,75 \cdot 10^4}{8,314 \cdot T}\right) \quad (\text{A.15})$$

Para estimar a difusividade do CO_2 na mistura MDEA e PZ, em função da temperatura, foi usada a correlação de Samanta et al. (2007), expresso na eq.(A.16).

$$D_{\text{CO}_2\text{-amine}} = D_{\text{N}_2\text{O-Amina}} \frac{D_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}}}{D_{\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}}} \quad (\text{A.16})$$

sendo:

$$D_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}} = 2,35 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2119}{T}\right) \quad (\text{A.17})$$

$$D_{\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}} = 5,07 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2371}{T}\right) \quad (\text{A.18})$$

$$D_{\text{N}_2\text{O-Amina}} = D_{\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}} \left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{amina}}}\right)^{0,8} \quad (\text{A.19})$$

E para estimar a solubilidade do CO₂ na mistura MDEA e PZ em função da temperatura empregou-se a correlação expressa na eq.(A.20) (SAMANTA et al., 2007):

$$\ln H_{CO_2} = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} \quad (A.20)$$

sendo:

$$a_1 = 2,01874 - 2,83179 \frac{C_{T,mistura}}{\rho} + 4,11932 \left(\frac{C_{T,mistura}}{\rho} \right)^2 - 0,81256 \left(\frac{C_{T,mistura}}{\rho} \right)^3 \quad (A.21)$$

$$a_2 = 3135,49 + 1846,22 \frac{C_{T,mistura}}{\rho} - 2612,63 \left(\frac{C_{T,mistura}}{\rho} \right)^2 + 508,592 \left(\frac{C_{T,mistura}}{\rho} \right)^3 \quad (A.22)$$

$$a_3 = -813702 - 295623 \frac{C_{T,mistura}}{\rho} + 414660 \left(\frac{C_{T,mistura}}{\rho} \right)^2 - 79674,6 \left(\frac{C_{T,mistura}}{\rho} \right)^3 \quad (A.23)$$

Portanto, com todos estes parâmetros em função da temperatura, foi corrigido o valor experimental do parâmetro cinético-difusivo na temperatura desejada e através da equação do filme duplo, calculou-se o parâmetro K_{Ga} através da eq.(A.24).

$$\frac{1}{K_{Ga}} = \frac{1}{k_{Ga}} + \frac{1}{\left(\frac{\sqrt{(k_1 + k_2 C_{MDEA}) D_{CO_2}}}{H} \right)_{corr} \sqrt{C_{PZ} a}} \quad (A.24)$$

7. Na sequência, calcula-se o fluxo de transferência de massa (N_{CO₂,n}) no elemento n, no topo da coluna, o qual foi escolhido como o ponto inicial de cálculo, como ilustra-se na Figura A2:

Figura A. 2 – Diagrama esquemático da coluna discretizada

O fluxo de CO_2 no elemento n é determinado através do conhecimento do parâmetro K_G (determinado na etapa 6) e da concentração de CO_2 no topo da coluna (valor de operação da coluna, estimado para a remoção de 90% CO_2 desde a concentração de entrada do gás igual a 10% mol/mol), como mostra-se na eq.(A.25).

$$N_{\text{CO}_2,n} = K_G P_T * (y_{\text{CO}_2,n} - y_{\text{CO}_2}^*) \quad (\text{kmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{A.25})$$

em que $y_{\text{CO}_2}^*$ é a concentração que estaria em equilíbrio com o seio do líquido, a qual é considerada igual a zero, devido à reação química irreversível e completa.

Para a obtenção da taxa de CO_2 transferida à fase líquida, $\dot{n}_{\text{CO}_2,n}$ ($\text{kmol CO}_2 \text{ s}^{-1}$), o fluxo de CO_2 ($N_{\text{CO}_2,n}$) foi multiplicado pela superfície de recheio (S), este último parâmetro foi estimado através da eq.(A.26).

$$S = a_e \cdot A \cdot \Delta z \quad (\text{m}^2) \quad (\text{A.26})$$

sendo A a área transversal da coluna, a_e a área efetiva e Δz a altura do elemento n , de valor igual a 0,01 m, adotada conforme citado no item 4.12. Portanto, a taxa de CO_2 estima-se através da eq.(A.27).

$$\dot{n}_{\text{CO}_2,n} = N_{\text{CO}_2,n} \cdot S \quad (\text{kmol CO}_2 \text{ s}^{-1}) \quad (\text{A.27})$$

8. Com os valores da taxa de CO₂ transferida para a fase líquida e da vazão de CO₂ no topo da coluna, determina-se a vazão de CO₂ na entrada do elemento n, $\dot{n}_{\text{CO}_2, n-1}$ (kmol CO₂ s⁻¹). Com este último valor, junto com a vazão do gás inerte (ar), calcula-se a fração molar na entrada no elemento n de acordo à eq.(A.28).

$$y_{\text{CO}_2, n-1} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2, n-1}}{\dot{n}_{\text{CO}_2, n-1} + \dot{n}_{\text{ar}}} \quad (\text{A.28})$$

a qual corresponderia à concentração de saída do elemento seguinte “n-1”.

9. Com o valor da vazão de CO₂ transferido no líquido, calculam-se também as concentrações de PZ e MDEA na saída do elemento n. Estes valores corresponderiam aos valores de entrada no elemento seguinte “n-1”.

10. De forma simultânea, realiza-se o balanço de energia no elemento n para determinar a temperatura do líquido ($T_{L, n-1}$) e a temperatura do gás ($T_{G, n-1}$) no fundo do elemento n.

As equações de balanço de energia para a fase líquida e a fase gasosa são expressas pela eq.(A.29) e eq.(A.30).

$$T_{G, n-1} = T_{G, n} - \frac{h_G \cdot a_e \cdot A \cdot z}{G \cdot C_{pG}} (T_{L, n} - T_{G, n}) \quad (\text{A.29})$$

$$T_{L, n-1} = T_{L, n} - \frac{A \cdot a_e \cdot z}{L \cdot C_{pL}} \left(N_{\text{CO}_2, n} (-\Delta H_R) + N_{\text{CO}_2, n} \cdot C_{p\text{CO}_2} \cdot (T_{L, n} - T_{G, n}) - h_G \cdot (T_{L, n} - T_{G, n}) \right) \quad (\text{A.30})$$

em que ΔH_R é o calor de reação; C_{pG} e C_{pL} são os calores específicos do gás e do líquido, respectivamente. O coeficiente convectivo de transferência de calor da fase do gás, h_G , foi estimado pela analogia de Colburn expresso na eq.(A.31), sendo desconsiderada a resistência à transferência de massa na fase líquida (BENNETT e MYERS, 1978):

$$h_G = k_G \cdot \sqrt[3]{\rho_{\text{ar}} C_{p\text{ar}} \left(\frac{k_{\text{ar}}}{D_{\text{CO}_2-\text{ar}}} \right)^2} \quad (\text{A.31})$$

em que ρ_{ar} , $C_{p\text{ar}}$ e k_{ar} são a densidade, o calor específico e a condutividade térmica do ar. k_G é o coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa, $D_{\text{CO}_2-\text{ar}}$ é a difusividade do CO₂ no ar.

O fluxo de CO_2 no elemento n , estimado através do balanço de massa foi usado nas equações do balanço de energia, para determinar a temperatura do líquido ($T_{L, n-1}$) e a temperatura do gás ($T_{G, n-1}$) no fundo do elemento n . Essas seriam as condições de contorno no topo do elemento seguinte “ $n-1$ ”, usadas para determinar as temperaturas no fundo neste mesmo elemento, e assim por diante.

O método de discretização permite fazer o cálculo para n elementos de altura Δz da coluna sucessivamente, até quando a concentração de CO_2 atingir a concentração de entrada do gás na coluna ($10\% \text{ mol mol}^{-1}$).

APÊNDICE B - Procedimento de cálculo para estimativa do coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase líquida, K_La , na dessorção de CO_2

A estimativa do coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase líquida, K_La , adotando-se as seguintes premissas (TREYBAL, 1981; EIMER, 2014):

- a) A fase líquida e a fase gás são formalmente tratadas como misturas ideais.
- b) Regime estacionário.
- c) A fase líquida pode ser considerada homogênea devido à constante agitação proporcionada pelo borbulhamento.
- d) A concentração de CO_2 na fase gasosa é muito baixa, sendo, portanto, considerada como solução diluída.
- e) A resistência à transferência de massa na fase gasosa pode ser considerada desprezível.

Um esquema do sistema de estudo apresenta-se na Figura A.3.

Figura A. 3 – Diagrama esquemático do sistema de estudo na dessorção de CO_2 na solução carbonatada de 10% PZ-20% MDEA

Sob as diferentes premissas indicadas anteriormente e através da aplicação do balanço de massa no sistema de estudo mostrado na Figura A.3, procedeu-se a

obtenção de uma equação para o cálculo do parâmetro K_La conforme o seguinte procedimento:

1. O fluxo de transferência de massa do CO_2 dessorvido na fase líquida pode ser expresso pela eq.(A.33).

$$N_{CO_2} = K_L(C_{CO_2}^b - C_{CO_2}^*) \quad (A.33)$$

sendo N_{CO_2} o fluxo de transferência de massa do CO_2 , K_L o coeficiente global de transferência de massa referido à fase líquida, $C_{CO_2}^b$ a concentração do CO_2 no seio do líquido (gerado pela reação de decomposição do carbamato de PZ) e $C_{CO_2}^*$ a concentração do CO_2 em equilíbrio com o seio do gás, respectivamente.

2. O balanço de massa para o CO_2 num elemento de volume da coluna de dessorção expresso pela eq.(A.34).

$$G_I \cdot dy_{CO_2} = K_L \cdot a \cdot A \cdot dz \cdot (C_{CO_2}^b - C_{CO_2}^*) \quad (A.34)$$

G_I é a vazão do gás inerte, y_{CO_2} é a fração molar na fase gasosa, a e A são a área interfacial efetiva e a área transversal, z é a altura da solução líquida.

3. A concentração do CO_2 na fase gasosa pode ser estimada através da eq.(A.35) da lei de Henry:

$$dy_{CO_2} = \frac{H}{P_T} dC_{CO_2}^* \quad (A.35)$$

H é a constante de solubilidade do CO_2 na solução aquosa da mistura MDEA e PZ, P_T é a pressão total do sistema.

4. Substituindo-se a eq.(A.35) na eq.(A.34) e rearranjando-se a equação resultante, obtém-se a eq.(A.36).

$$K_L a \cdot dz = \frac{G_I \cdot H}{P_T \cdot A} \frac{dC_{CO_2}^*}{(C_{CO_2}^b - C_{CO_2}^*)} \quad (A.36)$$

5. Considerando-se a fase líquida uniforme, devido à agitação do meio pela constante geração de bolhas devido à vazão constante de gás, pode ser admitido que $C_{CO_2}^b$ é constante. Pela integração da eq.(A.36) entre os limites da entrada e saída do CO_2 na fase gasosa, obtém-se a eq.(A.37).

$$K_L a = -\frac{G_L H}{P_T A Z} \ln \left(\frac{C_{CO_2,L}^b - C_{CO_2,S}^*}{C_{CO_2,L}^b - C_{CO_2,E}^*} \right) \quad (A.37)$$

$C_{CO_2,S}^*$ é a concentração do CO_2 na saída do borbulhador em equilíbrio com o seio da fase gasosa; $C_{CO_2,E}^*$ é a concentração na entrada do borbulhador, a qual é igual a zero devido a que a corrente de gás está formada só por ar.

6. A taxa de CO_2 transferida para a fase gasosa é expressa pela eq.(A.38).

$$\dot{n}_{CO_2} = G_L (y_{CO_2,S} - y_{CO_2,E}) \quad (A.38)$$

sendo $y_{CO_2,E}$ a fração molar do CO_2 na entrada do borbulhador e considerada igual a zero, porque a corrente de gás alimentado não contém CO_2 ; $y_{CO_2,S}$ a fração molar do CO_2 dessorvido na saída do borbulhador e $\dot{n}_{CO_2}$ a taxa de CO_2 dessorvido.

Substituindo-se a equação integrada da eq.(A.35) na eq.(A.38) obtém-se a eq.(A.39).

$$\dot{n}_{CO_2} = \frac{G_L H}{P_T} C_{CO_2,S}^* \quad (A.39)$$

7. Entre as eq.(A.37) e (A.39) há variáveis comuns, portanto, obtém-se a eq.(A.42).

$$K_L a = \frac{\ln \left(\frac{C_{CO_2}^b}{C_{CO_2}^b - C_{CO_2,S}^*} \right)}{\frac{A \cdot Z \cdot C_{CO_2,S}^*}{\dot{n}_{CO_2}}} \quad (A.42)$$

Esta equação foi usada para estimar o coeficiente volumétrico global de transferência de massa da fase líquida.

Figura A. 4 – Fluxograma para o cálculo do coeficiente volumétrico global de transferência de massa, K_{La}