

SANDRA LILIAN PETHÖ

**USO DE SUSPENSÕES DE CINZAS DE MADEIRA EM ÁGUA NO  
PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>: APLICAÇÃO NA  
PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS**

SÃO PAULO  
2015

SANDRA LILIAN PETHÖ

**USO DE SUSPENSÕES DE CINZAS DE MADEIRA EM ÁGUA NO  
PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>: APLICAÇÃO NA  
PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS**

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

SÃO PAULO  
2015

SANDRA LILIAN PETHÖ

**USO DE SUSPENSÕES DE CINZAS DE MADEIRA EM ÁGUA NO  
PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>: APLICAÇÃO NA  
PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS**

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

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elena  
Santos Taqueda

SÃO PAULO  
2015

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

São Paulo, 09 de junho de 2015

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

### Catálogo-na-publicação

**Pethö, Sandra Lilian**

**Uso de suspensões de cinzas de madeira em água no processo de absorção de CO<sub>2</sub>: aplicação na purificação do biogás / S.L. Pethö. – Edição Revisada – São Paulo, 2014.**

**113 p.**

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

**1.Absorção 2.Gás carbônico 3.Carbonatos 4.Processos químicos 5.Resíduos sólidos 6.Biogás I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Profa. Dra. Maria Elena Santos Taqueda que dedicou seu tempo na orientação deste trabalho.

Apresento meus mais profundos agradecimentos ao Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini e ao Sr. Mauricio Aurélio Jabur pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos colegas que participaram dos experimentos realizados no Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas: Fábio Angelo Brucoli, Guilherme Hoppe Inoue, Guilherme Kanashiro Toyohara, Cíntia Tae Ono Shimada e Camila Pereira da Mata. Apesar das incertezas, tudo terminou bem.

A todos os docentes que ministraram as disciplinas que cursei durante este período, auxiliando no meu desenvolvimento.

A todos os funcionários pelo auxílio na realização do trabalho, no inestimável convívio e apoio.

A todos os colegas um agradecimento carinhoso pelo convívio, respeito e colaboração.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que possibilitou a concretização deste trabalho.

We absolutely must leave room for doubt or there is no progress and no learning.

There is no learning without having to pose a question. And a question requires doubt. People search for certainty. But there is no certainty. People are terrified—how can you live and not know? It is not odd at all. You can think you know, as a matter of fact. And most of your actions are based on incomplete knowledge and you really don't know what it is all about, or what the purpose of the world is, or know a great deal of other things. It is possible to live and not know.

(Richard P. Feynman)

## RESUMO

A implantação de um projeto de utilização do biogás como fonte renovável de energia em pequena escala, requer a pesquisa de processos de limpeza do biogás e de captura de CO<sub>2</sub>, que contemplem os aspectos de sustentabilidade e de uma tecnologia que possa ser aplicada em pequenas instalações. Visando uma matéria-prima de baixo custo, o presente estudo utilizou cinzas de madeira como fonte de carbonatos para a absorção de CO<sub>2</sub>, buscando usar um resíduo como solvente, para melhorar a eficiência energética de um combustível de fonte renovável. As cinzas de madeira, geralmente possuem elevados valores de pH e são compostas, principalmente, por óxidos de potássio, magnésio e cálcio. O objetivo deste trabalho foi estudar a absorção do CO<sub>2</sub> por soluções de carbonatos totais e solúveis provenientes de suspensões de cinzas de madeira em água, através de experimentos realizados em escala laboratorial e de simulação empregando como base o carbonato de cálcio equivalente. A célula de absorção é uma ferramenta eficaz para estimar a capacidade de reter CO<sub>2</sub> em um solvente desconhecido, à temperatura e pressão ambientes. Os carbonatos solúveis extraídos das cinzas de madeira, com 5,33 % de CCE, têm a capacidade de absorver, em média, 0,77 g de CO<sub>2</sub> por 100g de cinzas de madeira, em condições ambientes. Já as cinzas com 89,74 % de CCE absorveram, em média, 12,6 g de CO<sub>2</sub> por 100 g de cinzas de madeira, em condições ambientes. Assim, podem-se caracterizar as cinzas de madeira como um potencial solvente para a absorção de CO<sub>2</sub>. A simulação de uma coluna de pratos perfurados, equivalente a uma coluna de pratos tipo chicana, através da transferência da sua área de cortina, foi satisfatória.

**Palavras-chave:** Absorção. Gás carbônico. Carbonatos. Cinzas de madeira. Processos químicos. Resíduos sólidos. Biogás.

## ABSTRACT

The implementation of a project for the use of biogas as a renewable source of energy on a small scale, requires research into cleaning the biogas and CO<sub>2</sub> capture processes, with sustainability and technology that can be applied in small installations. The present study uses wood ash as a source of carbonate for CO<sub>2</sub> absorption, seeking to use waste as a solvent, to improve the energy efficiency of a renewable fuel source. Wood ash is a solid waste with organic and inorganic components, obtained from combustion of wood. Its chemical composition may vary according the tree species, soil type, climate and combustion characteristics. The resulting suspension of ash in water has typical properties of high pH values and high concentrations of carbonates. The aim of this work is to study the absorption of CO<sub>2</sub> by solutions of total carbonates and soluble carbonates from suspensions of wood ashes in water, through experiments conducted in laboratory scale and employing simulation based on the calcium carbonate equivalent. A simple device was successfully developed that could predict the absorption potential for CO<sub>2</sub> of a solvent with unknown composition in ambient conditions of temperature and pressure. The soluble carbonates had 5.33% of calcium carbonate equivalence absorbed 0.77g CO<sub>2</sub> / 100g ashes, at approx. 700 mmHg and 20°C. Ashes with 89.74% of calcium carbonate equivalence absorbed 12.6g CO<sub>2</sub> / 100g ashes, at approx. 700 mmHg and 20°C. This study suggests that wood fuel ashes are a potential solvent for CO<sub>2</sub> absorption. The simulation of an equivalent column of perforated plates to a column of baffle plates, through the transfer of its area curtain was satisfactory.

**Keywords:** Absorption. Carbon dioxide. Carbonates. Wood ashes. Chemical processes. Solid residues. Biogas



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tipos de colunas de chicanas. ....	24
Figura 2 – Tipos de coluna de prato de chicana.....	25
Figura 3 – Aparato de circuito fechado utilizado para estudar a absorção de CO <sub>2</sub> em soluções alcalinas em uma coluna de absorção com chicanas. Fonte: Williamson e Mathews (1924).....	26
Figura 4 – Coeficiente baseado na área superficial da coluna, em condições de afogamento, em função da velocidade do líquido na janela, para colunas com espaçamento entre pratos de 60 cm. ....	31
Figura 5 – Coeficiente baseado na área superficial da coluna, em condições de afogamento, em função da velocidade do líquido na janela, para colunas com espaçamento entre pratos de 30 cm. ....	31
Figura 6 – Os carbonatos em suas diversas fases.....	34
Figura 7 – Processo de absorção. Fonte: Henley e Staffin (1963). ....	36
Figura 8 – Processo de absorção de CO <sub>2</sub> , proveniente do biogás, com solução de carbonatos.....	36
Figura 9 – Constantes da lei de Henry em água para vários gases em função da temperatura. ....	40
Figura 10 – Digestão das cinzas, no erlenmeyer, durante o processo de determinação do carbonato de cálcio equivalente. ....	43
Figura 11 - Representação das etapas de pesagem da célula de absorção, onde $[\text{CO}_2(\text{aq})]^2 > [\text{CO}_2(\text{aq})]^1$ . ....	47
Figura 12 – Teste de bancada para avaliar a homogeneidade da suspensão de cinzas de madeira em água com o auxílio de uma bomba peristáltica dosadora e agitador magnético.....	50
Figura 13 – Componentes do protótipo da coluna de pratos tipo chicana. (a) Tubos de acrílico de 50 mm de diâmetro interno e 80 mm; (b) Prato de PVC expandido de 60 mm de diâmetro e 23% de corte ....	50
Figura 14 – Protótipo da coluna de absorção de 8 pratos e tanque de armazenamento de suspensão de cinzas, com capacidade de 5 L ....	51
Figura 15 – Ventilador do tipo centrífugo para a fase gasosa ....	51
Figura 16 – Linha de entrada da fase gasosa, composta pela turbina, misturador de gases e válvula de esfera.....	51

Figura 17 – Diagrama esquemático da coluna de absorção com chicanas desenvolvida para a absorção de CO <sub>2</sub> em suspensão de cinzas em água.....	54
Figura 18 – Coluna de pratos utilizada para a absorção de CO <sub>2</sub> , com o ventilador, o Venturi e o manômetro inclinado para o ar, o rotâmetro para o CO <sub>2</sub> , a válvula de esfera para a entrada do gás na coluna, o agitador magnético e a bomba peristáltica para a entrada da suspensão na coluna. ....	55
Figura 19 – Passo a passo para a simulação da coluna de chicanas empregada para absorção de CO <sub>2</sub> pela suspensão aquosa de cinzas de madeira .....	57
Figura 20 – Fluxograma empregado pelo simulador ASPEN PLUS v.8.4 para a verificação hidrodinâmica do processo de absorção de CO <sub>2</sub> pela suspensão aquosa de cinzas de madeira. ....	58
Figura 21 – Árvore de decisão com os passos iniciais para a selecionar o modelo de equilíbrio utilizado em um simulador. Adaptado de ASPEN PLUS (1999). ....	60
Figura 22 – Esquema de um prato com um <i>downcomer</i> lateral. ....	63
Figura 23 – Esquema do prato com um <i>downcomer</i> lateral no simulador ASPEN PLUS v.8.4. ....	64
Figura 24 - Protótipo da célula de absorção de CO <sub>2</sub> , utilizando um erlenmeyer. ....	67
Figura 25 - Célula de absorção de CO <sub>2</sub> com balão volumétrico.....	68
Figura 26 - Componentes do pré-tratamento de gases. Legenda: (I) Entrada de CO <sub>2</sub> ; (II) Entrada de ar; (III) Água; (IV) Saída dos gases saturados.....	68
Figura 27 - Esquema da célula de absorção sem pré-tratamento dos gases de entrada.....	69
Figura 28 - Fotografia do sistema empregado para a realização dos testes de troca gasosa.....	71
Figura 29 - Valores residuais de massa dos testes de validação com troca gasosa entre ar e CO <sub>2</sub> em condições ambientes.....	72
Figura 30 - Valores residuais de massa dos testes de validação da absorção de CO <sub>2</sub> pela água em condições ambiente.....	74
Figura 31 - Valores residuais de massa dos testes de validação da absorção de CO <sub>2</sub> pela água, em função do volume de água na célula de absorção, em condições ambientes.....	74
Figura 32 - Curvas de pH e temperatura do ensaio W9 do teste de validação da absorção de CO <sub>2</sub> pela água em condições ambientes.....	75

Figura 33 - Curvas de pH e temperatura do ensaio Sod4 do teste de validação de absorção de CO <sub>2</sub> pela solução de NaOH em condições ambientes. ....	77
Figura 34 - Valores residuais de massa dos testes de validação de absorção de CO <sub>2</sub> pela solução de NaOH em condições ambientes. ....	78
Figura 35 - Curvas de pH e temperatura do ensaio Carb1 de absorção do teste de validação de absorção de CO <sub>2</sub> pela solução de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em condições ambientes. ....	79
Figura 36 - Curvas da variação de pH em função do tempo padronizado para os testes de absorção de CO <sub>2</sub> por solução de carbonatos solúveis, provenientes de cinzas de madeira de Faveiro, em condições ambientes. ....	82
Figura 37 - Curvas titulométricas das cinzas totais de madeira de Eucalipto. ....	84
Figura 38 – Curvas titulométricas dos carbonatos solúveis das cinzas de madeira de Eucalipto. ....	84
Figura 39 – Curvas da variação de pH em função do tempo padronizado dos ensaios CT1, CT2 e CT3 (5,0 g de cinzas) e CT8, CT9 e CT10 (20,0 g de cinzas) dos testes de absorção de CO <sub>2</sub> por solução de cinzas de madeira de Eucalipto, em condições ambientes. ....	87
Figura 40 – Curvas de pH e temperatura dos ensaios CT2 (5,0 g de cinzas) e CT9 (20,0 g de cinzas) dos testes de absorção de CO <sub>2</sub> por solução de cinzas de madeira de Eucalipto, em condições ambientes. ....	88
Figura 41 – Resultados da concentração de CO <sub>2</sub> na saída da coluna de absorção, sem o emprego de solventes, sob temperatura e pressão ambientes. ....	89
Figura 42 – Absorção de CO <sub>2</sub> por solução de NaOH 0,6 mol/L, nas vazões de CO <sub>2</sub> de 4L/min e 8L/min, em temperatura e pressão ambientes. ....	90
Figura 43 – Absorção de CO <sub>2</sub> por água destilada, em diversas vazões de CO <sub>2</sub> , em temperatura e pressão ambientes. ....	90
Figura 45 – Diagrama com a relações de área do prato. Adaptado de Resetarits (2014). ....	94
Figura 46 – Variação da concentração molar de estágio a estágio de conversão de carbonato em bicarbonato (a) e (b) ....	97
Figura 47 – Perfis de concentração do carbonato de cálcio e do bicarbonato cálcio na fase líquida e do dióxido de carbono na fase gasosa ao longo da coluna de pratos perfurados, obtidos da simulação. ....	102
Figura 48 – Conversão do carbonato de cálcio e do CO <sub>2</sub> em bicarbonato de cálcio ao longo da coluna de pratos perfurados, obtidos da simulação. ....	103

Figura 49 – Fator de afogamento e queda de pressão da avaliação ( <i>rating</i> ) da simulação da coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana.....	103
Figura 50 – Backup e relação entre o backup e a distância entre pratos da avaliação ( <i>rating</i> ) da simulação da coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana .....	104
Figura 51 – Velocidade no <i>downcomer</i> e tempo de residência no <i>downcomer</i> da avaliação ( <i>rating</i> ) da simulação da coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana .....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – pH e CCE de cinzas de madeira de diferentes fontes de madeira. ....	21
Tabela 2 – Concentração de elementos de diversas cinzas de madeira. ....	22
Tabela 3 – Variação da concentração dos macroelementos das cinzas de madeira de diversas espécies de árvores. ....	23
Tabela 4 – Parâmetros de Sounder Brown para determinar a velocidade de escoamento (ft/s).....	30
Tabela 5 – Abordagens para estimativa dos valores e correlação dos coeficientes de Souders-Brown para colunas de chicanas .....	32
Tabela 6 – Constantes da lei de Henry em água para vários gases. ....	40
Tabela 7 – Dados dos experimentos para caracterização das cinzas de madeira....	65
Tabela 8 – Resultados da estatística t para a comparação dos testes da porcentagem de carbonato de cálcio equivalente. ....	66
Tabela 9 – Resultados dos testes de validação com troca gasosa entre ar e CO <sub>2</sub> em condições ambientes.....	72
Tabela 10 – Resultados dos testes de absorção de CO <sub>2</sub> em água destilada a pressão ambiente.....	73
Tabela 11 – Parâmetros utilizados nos cálculos do teste de validação da absorção de CO <sub>2</sub> por NaOH, em condições ambientes. ....	76
Tabela 12 – Resultados dos testes de absorção de CO <sub>2</sub> por NaOH em condições ambientes.....	76
Tabela 13 – Resultados dos testes de absorção de CO <sub>2</sub> por Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em condições ambientes.....	79
Tabela 14 – Dados da caracterização das cinzas de madeira de Faveiro. ....	81
Tabela 15 – Capacidade de absorção de CO <sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Faveiro, observada na célula de absorção em condições ambientes. ....	81
Tabela 16 – Condições do processo de absorção de CO <sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Faveiro, observada na célula de absorção à pressão ambiente. ....	81
Tabela 17 – Cálculo da concentração de CO <sub>2</sub> solubilizado na água, no final da absorção de CO <sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Faveiro. ....	82
Tabela 18 – Concentrações dos reagentes utilizados e resultados da caracterização das cinzas de madeira de Eucalipto.....	83

Tabela 19 – Capacidade de absorção de CO <sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Eucalipto, observada na célula de absorção em condições ambientes. ....	85
Tabela 20 – Condições do processo de absorção de CO <sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Eucalipto, observada na célula de absorção a pressão ambiente.....	86
Tabela 21 – Cálculo da concentração de CO <sub>2</sub> solubilizado na água, no final da absorção de CO <sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Eucalipto. ....	86
Tabela 22 – Dados representativos da granja Suruvi empregados no dimensionamento da coluna de chicanas, que será utilizada na simulação do processo de absorção de CO <sub>2</sub> em cinzas de madeira. ....	91
Tabela 23 – Dados de entrada e resultados dos cálculos para estimar o diâmetro da coluna de prato tipo chicana.....	93
Tabela 24 – Cálculos auxiliares para o cálculo do diâmetro e cálculo da área da cortina da coluna de prato chicana tipo chicana.....	93
Tabela 25 – Propriedades do prato de 1 passe que serão aplicadas na simulação de pratos perfurados, equivalente à coluna de pratos tipo chicana.....	95
Tabela 26 – Arranjo do prato perfurado para a coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana. ....	96
Tabela 27 – Modelo e configuração da coluna para três estágios de equilíbrio, modelo termodinâmico adotado e balanços de massa e de energia para a verificação da consistência termodinâmica do sistema.....	97
Tabela 28 - Condições de processo especificadas (temperatura e pressão de entrada e vazão de gás) e calculadas pela a simulação da coluna de pratos perfurados equivalente a coluna de pratos tipo chicana. ....	98
Tabela 29 – Vazões volumétricas dos fluidos por componente e frações volumétricas dos fluidos à 288,65 K estimadas pela simulação da coluna de pratos perfurados equivalente a coluna de pratos tipo chicana ....	99
Tabela 30 – Vazões mássicas e frações mássicas estimadas pela simulação da coluna de pratos perfurados equivalente a coluna de pratos tipo chicana ....	99
Tabela 31 – Vazões molares e frações molares estimadas pela simulação da coluna de pratos perfurados equivalente a coluna de pratos tipo chicana.....	100
Tabela 32 – Resultados da avaliação ( <i>rating</i> ) da simulação da coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana ....	101
Tabela 33 – Valores dos parâmetros para o cálculo do consumo de cinzas de madeira. ....	105

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACFS	Actual cubic feet per second of vapor, vazão do gás (ft <sup>3</sup> /s)
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i> - Associação de Analistas Químicos Oficiais
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento
Carb	Teste de validação realizado com carbonato de sódio
CCE	Carbonato de Cálcio Equivalente
CS	Carbonatos Solúveis
CT	Carbonatos Totais
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> – Agência Americana de Proteção Ambiental
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> – Painel Intergovernamental de Mudança do Clima
LSTM	Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas do departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo
pH	Logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica [H <sup>+</sup> ]
PTFE	Politetrafluoretileno não sinterizado
SELIC	Sistema Especial de Liquidação e de Custódia
SL	Teste de validação realizado sem líquido, apenas com troca gasosa
Sod	Teste de validação realizado com hidróxido de sódio
TIR	Taxa interna de retorno
TMA	Taxa Mínima de Atratividade
Wt	Teste de validação realizado com água destilada

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	reagente que está presente no gás, mas solúvel no líquido
$A_A$	Área Ativa da seção da coluna ( $\text{in}^2$ )
$A_C$	Área da cortina ( $\text{in}^2$ )
$A_T$	Área Total da seção da coluna ( $\text{in}^2$ )
$A_{\text{open}}$	Área da janela ( $\text{in}^2$ )
$\alpha$	nível de significância para o teste t de Student
B	reagente que está presente no líquido e é incapaz de entrar na fase gasosa
b	constante de dependência entre a Lei de Henry e a força iônica para moléculas sem carga, na temperatura em questão ( $\text{L mol}^{-1}$ )
C	produto da reação que pode estar em qualquer estado
$c_b$	coeficiente estequiométrico para a substância B
$C_{FS}$	Coeficiente de Souders-Brown para colunas de chicanas
$C_i$	concentração dos íons i em solução ( $\text{mol L}^{-1}$ )
DEPSL	profundidade do pote de selagem (in)
DIASL	diâmetro interno do pote de selagem (in)
$D_T$	diâmetro da torre (m) ou (ft)
g	reagente no estado gasoso
$\gamma_0$	coeficiente de atividade, considerando a força iônica da solução;
HCL	folga sob o <i>downcomer</i> (in)
HDC	altura de líquido desaerado no <i>downcomer</i> (in)
HVH	altura acima da inclinação, em <i>downcomers</i> retos esta altura é igual a zero (in)
HVLO	distância final da inclinação ao fundo do <i>downcomer</i> (in)
HVS	altura da inclinação do <i>downcomer</i> (in)
HW	altura do vertedouro de saída (in)
I	força iônica da solução ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$K_H$	constante da lei de Henry ( $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ )
l	reagente no estado líquido
L	Comprimento da corda (cm) ou (in)
$m_c$	média da porcentagem de carbonato de cálcio equivalente dos experimentos feitos com a etapa de filtração, para o teste t de Student



$m_s$	média da porcentagem de carbonato de cálcio equivalente dos experimentos feitos sem a etapa de filtração, para o teste t de Student
$n$	número de mols (mol)
$v$	graus de liberdade para o teste t de Student
$P$	pressão do sistema (mmHg)
$p_{CO_2}$	pressão parcial do $CO_2$ (atm)
$Q_L$	fluxo volumétrico da fase líquida em função da corda (L)
$R$	constante universal dos gases (mmHg L mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$r_A$	taxa de reação que depende dentre outros fatores da concentração dos reagentes, energia de ativação, ordem da reação e da temperatura e pressão do processo
$r_B$	taxa de reação que depende dentre outros fatores da concentração dos reagentes, energia de ativação, ordem da reação e da temperatura e pressão do processo
$\rho_{SL}$	densidade da suspensão (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_L$	densidade do líquido (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_V$	densidade do vapor (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_S$	densidade dos sólidos (kg/m <sup>3</sup> )
$s$	reagente no estado sólido
$T$	temperatura do sistema (K)
$t$	valor associado à distribuição t de Student
$t_{\text{tabelado}}$	valor de t tabelado para o teste de t de Student
$t_{\text{calculado}}$	valor de t calculado a partir das médias obtidas, para o teste t de Student
$TS$	espaçamento entre os partos (in)
$U_L$	Velocidade na área da janela (m/s) ou (ft/s)
$V$	volume ocupado pelo gás (L)
$X_1$	distância do centro da torre à borda do fundo do <i>downcomer</i> (in)
$X_2$	distância do centro da torre ao vertedouro (in)
$XSL$	distância do centro da torre até o pote de selagem (in)
$z_i$	carga do íon i

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	4
<b>RESUMO</b> .....	7
<b>ABSTRACT</b> .....	8
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	9
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	13
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	16
<b>1 Introdução</b> .....	14
1.1 Objetivo geral.....	15
1.1.1 Objetivos específicos.....	15
1.2 Organização do trabalho .....	16
<b>2 Revisão bibliográfica</b> .....	17
2.1 Biogás .....	17
2.1.1 Biodigestor da Granja Suruvi.....	18
2.2 Cinzas de madeira .....	19
2.3 Coluna de pratos para absorção de gases.....	24
2.3.1 Hidrodinâmica .....	28
2.3.2 Capacidade .....	29
2.3.3 Estimativa do diâmetro, .....	33
2.4 Absorção de CO <sub>2</sub> com reação química .....	34
2.5 Absorção de CO <sub>2</sub> por soluções de carbonato.....	35
2.6 Fundamentos da termodinâmica .....	38
2.6.1 Gases ideais de uma mistura ideal.....	38
2.6.2 Lei de Henry.....	39
2.6.3 Influência da força iônica .....	41
<b>3 Material e métodos</b> .....	42
3.1 Caracterização das cinzas de madeira.....	42

3.1.1	Reagentes utilizados.....	43
3.1.2	Equipamentos .....	43
3.1.3	Cálculo do Carbonato de Cálcio Equivalente: .....	44
3.1.4	Aprimoramento para a determinação dos carbonatos solúveis.....	44
3.2	Desenvolvimento da célula de absorção.....	45
3.3	Absorção de CO <sub>2</sub> .....	46
3.4	Coluna de absorção com pratos tipo chicana .....	47
3.5	Método de avaliação dos resultados .....	56
3.5.1	Avaliação dos resultados na célula de absorção.....	56
3.5.2	Simulação com avaliação hidrodinâmica da coluna de chicanas.....	56
4	Resultados e discussão .....	65
4.1	Caracterização das cinzas.....	65
4.2	Desenvolvimento da célula de absorção.....	66
4.2.1	Reagentes utilizados.....	70
4.2.2	Equipamentos .....	70
4.3	Testes de Validação na célula de absorção .....	70
4.3.1	Teste de validação com apenas troca gasosa .....	71
4.3.2	Testes de validação com água.....	73
4.3.3	Testes de Validação com NaOH .....	75
4.3.4	Testes de Validação com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	78
4.4	Testes na célula de Absorção .....	80
4.4.1	TESTE 01: Absorção de CO <sub>2</sub> a partir de carbonatos solúveis provenientes de cinzas de madeira de Faveiro.....	80
4.4.2	TESTE 02: Absorção de CO <sub>2</sub> a partir de carbonatos totais provenientes de cinzas de madeira de Eucalipto .....	83
4.5	Resultados de absorção da coluna de pratos tipo chicana .....	88
4.6	Dimensionamento da coluna de pratos tipo chicana para uso na simulação .....	91
4.6.1	Resultados do roteiro de cálculo.....	92

4.7	Simulação da coluna de pratos tipo chicana.....	95
4.7.1	Resultados da consistência termodinâmica .....	95
4.7.2	Resultados da avaliação ( <i>rating</i> ) da coluna.....	98
4.7.3	Resultados de consumo de cinzas de madeira .....	105
5	Conclusões e sugestões.....	106
	Referências .....	108

## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com o Painel Intergovernamental de Mudança do Clima (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*), existem fortes evidências de que o aquecimento observado nos últimos 50 anos é decorrente de atividades antropogênicas e que esta influência na alteração da composição da atmosfera deva continuar no século 21. (IPCC, 2005)

Os gases de efeito de estufa incluem o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e outros gases raros. O seu potencial para o aquecimento global é muito diferente, sendo que o metano é cerca de 20 vezes mais agressivo e o óxido nitroso 300 vezes mais prejudicial do que o dióxido de carbono. A concentração de metano na atmosfera passou de 722 ppb no período pré-industrial, para 1700 ppb no início dos anos 1990 e chegou a 1803 ppb em 2011. Atualmente, o metano contribui com cerca de 15% do efeito estufa do planeta. (IPCC, 2013)

Segundo Cicerone e Oremland (1988), as principais fontes que liberam metano para a atmosfera são: a fermentação entérica de animais, as áreas alagadas, o cultivo de arroz inundado, a queima de biomassa e a exploração de combustíveis fósseis.

Com base no relatório da agência americana de proteção ambiental (EPA - *United States Environmental Protection Agency*) de emissões antropogênicas de gases de efeito estufa (ESTADOS UNIDOS, 2005), o Brasil continuará sendo o segundo maior emissor de metano devido à sua atividade agropecuária.

Entretanto, o metano gerado a partir da agropecuária pode ser biodegradado e convertido em energia limpa. A implantação de programas de biogás pode servir a propósitos, como os citados em Villela e Siqueira (2006):

- a) Produzir energia;
- b) Obter fertilizante orgânico para a agricultura;
- c) Melhorar os serviços de saúde pública e higiene;
- d) Reduzir o impacto das crises de energia;
- e) Melhorar as condições sociais nos níveis mais pobres da população.

A implantação de um projeto de utilização do biogás como fonte renovável de energia em pequena escala, requer a pesquisa de processos de limpeza do biogás e de captura de CO<sub>2</sub>, que contemplem o aspecto de sustentabilidade e de uma tecnologia que possa ser aplicada em pequenas instalações.

Visando uma matéria-prima de baixo custo, o presente estudo utilizou cinzas de madeira como fonte de carbonatos para a absorção de CO<sub>2</sub>, buscando usar um resíduo como solvente, para melhorar a eficiência energética de um combustível de fonte renovável. Seguindo as orientações de Anastas e Farris (1993) e Anastas e Zimmerman (2003), o desenvolvimento do processo sempre terá por meta a economia de energia e a redução de sua toxicidade.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho teve por objetivo geral estudar a absorção do CO<sub>2</sub> por soluções de carbonatos totais e solúveis (CS) provenientes de suspensões de cinzas de madeira em água, através de experimentos realizados em escala laboratorial e de simulação empregando como base o carbonato de cálcio equivalente.

### 1.1.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- a) Caracterizar as cinzas de madeira a fim de encontrar a porcentagem de carbonato de cálcio equivalente (CCE) nas formas solúveis, insolúveis e totais;
- b) Desenvolver uma célula de absorção capaz de fornecer como resposta a capacidade de absorção de carbonatos;
- c) Validar a célula de absorção mediante ensaios com troca gasosa, água, NaOH e carbonatos;
- d) Aplicar o resultado de capacidade máxima em uma coluna de absorção em escala de laboratório;
- e) Simular o processo de absorção de CO<sub>2</sub> em soluções de carbonato de cálcio;

## 1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em:

- a) Revisão bibliográfica, apresentando os principais fundamentos que foram utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa;
- b) Material e métodos, apresentando sucintamente as etapas experimentais de caracterização e capacidade de absorção das cinzas, o processo de desenvolvimento da célula de absorção, desenvolvimento da coluna de absorção que utiliza uma suspensão como solvente, metodologia dos ensaios realizados, metodologia do dimensionamento de uma coluna de prato tipo chicana do processo de absorção de CO<sub>2</sub> e a metodologia da simulação de uma coluna de prato perfurado equivalente à coluna de prato tipo chicana, para o mesmo processo de absorção de CO<sub>2</sub>;
- c) Resultados e discussão, apresentando os resultados obtidos e a sua análise;
- d) Conclusões e sugestões, apresentando as conclusões obtidas a partir dos dados adquiridos e as sugestões para a continuidade da presente linha de pesquisa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão fundamentadas as seguintes etapas que compõem esta fase desse projeto: Biogás que é o cenário motivador do processo em estudo; Cinzas de madeira que é o objeto de pesquisa como fornecedor de carbonatos; Colunas de pratos para a absorção de gases; Absorção com reação química que é a operação que deve ser verificada; Soluções de carbonato para a absorção de CO<sub>2</sub> que é o fundamento químico utilizado durante o desenvolvimento de métodos deste trabalho; Fundamentos da Termodinâmica e a Viabilidade econômica de um processo os quais são aplicados nesta pesquisa.

### 2.1 BIOGÁS

O biogás, antigamente conhecido como gás dos pântanos, foi descoberto por Shirley, em 1667. Já no século XIX, Ulysse Gayon, aluno de Louis Pasteur, realizou a fermentação anaeróbia de uma mistura de estrume e água, a 35 °C, conseguindo obter 100 litros de gás por metro cúbico de matéria orgânica. Em 1884, Louis Pasteur apresentou à Academia das Ciências os trabalhos do seu aluno e considerou que essa fermentação poderia constituir uma fonte de aquecimento e iluminação (VILLELA; SIQUEIRA, 2006). Essa mistura gasosa é formada principalmente por metano e dióxido de carbono, em média, em partes iguais. Entretanto, Favre, Bounacer e Roizard (2009) observaram que a composição de CO<sub>2</sub> no biogás originado de diferentes fontes variou de 25% a 40%. Há ainda dezenas de substâncias, como o altamente corrosivo gás sulfídrico – causador de mau cheiro – traços de siloxinas – que reduzem a vida útil dos equipamentos de uso energético – e vapor d'água (GOLDEMBERG, 2006).

Até pouco tempo, o biogás era visto simplesmente como um subproduto da decomposição anaeróbia de lixo urbano, de resíduos animais e de lodos procedentes de estações de tratamento de efluentes domésticos. No entanto, o acelerado desenvolvimento econômico dos últimos anos e a alta acentuada do preço dos combustíveis convencionais têm encorajado as investigações na produção de



energia a partir de novas fontes alternativas e economicamente atrativas, tentando-se, sempre que possível, criar novas formas de produção energética que possibilitem a economia ou a conservação dos recursos naturais esgotáveis (VILLELA; SIQUEIRA, 2006). Além de evitar o desperdício desta fonte de energia, na década de 1990 tratados internacionais como a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima e o Protocolo de Quioto destacaram o metano como um gás de efeito estufa que contribui para a intensificação do aquecimento global. (GOLDEMBERG, 2006)

O poder calorífico do metano puro é de 9100 kcal/m<sup>3</sup> à 15,5 °C e do biogás varia entre 4800 e 6900 kcal/m<sup>3</sup>, mas para a sua comercialização, o seu poder calorífico padrão é de 5500 kcal/m<sup>3</sup>. Na forma gasosa, o seu uso é limitado no local de produção. A presença CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e água tornam a sua compressão inviável economicamente. Por isso, os componentes indesejados também devem ser removidos (KAPDI et al., 2005). Na literatura, utiliza-se a expressão *cleaning* (limpeza) para designar a eliminação destes componentes (com exceção do CO<sub>2</sub>), com o objetivo de preservar os equipamentos que estão em contato com o biogás. A expressão *upgrading* (melhoramento) é utilizada quando a meta é retirar o CO<sub>2</sub>. (PETERSSON; WELLINGER, 2009). O resultado esperado após os processos de *cleaning* e *upgrading* é o biogás com concentrações de 90% de metano, características de combustão controladas e problemas de corrosão minimizados, tornando-se um gás com a qualidade de um gás natural. (FAVRE; BOUNACEUR; ROIZARD 2009)

### **2.1.1 Biodigestor da Granja Suruvi**

Um caso prático que pode ilustrar a viabilidade deste processo é o da granja-modelo Suruvi, localizada na cidade de Concórdia, na região Oeste do Estado de Santa Catarina. Tem como atividade principal a criação comercial de suínos no ciclo completo, o que abrange desde o nascimento até a engorda do suíno, que normalmente atinge 110 kg, para posterior revenda. (LINDEMEYER, 2008)

A população da granja é de cerca de 2.500 suínos, que produz uma média diária de 20 m<sup>3</sup> de dejetos, quantidade esta que prevê a geração de uma média de 6 a 8 litros

diários de dejetos por suíno, capazes de produzir cerca de 276 m<sup>3</sup>/dia de biogás. (LINDEMEYER, 2008)

Essa produção de biogás oferece um potencial energético que pode ser analisado em quatro situações.

1. Queimar a produção biogás, sem nenhum aproveitamento do potencial energético, mas reduzindo as emissões de metano para o ambiente.
2. Gerar energia com a queima do biogás in natura (poder calorífico de 5500 kcal/m<sup>3</sup>), que produziria cerca de 264 MWh, sendo que segundo o relatório EPE (2014) o consumo médio per capita no Brasil é de 2,5 MWh, então seria possível que a produção da granja provesse energia a 106 habitantes. Entretanto, a presença de umidade e de H<sub>2</sub>S no gás in natura causa uma redução considerável na vida útil dos equipamentos de geração.
3. Gerar energia após a limpeza do gás, retirando a umidade e o H<sub>2</sub>S (poder calorífico de 5500 kcal/m<sup>3</sup>), suprirá a mesma quantidade de habitantes, mas com maior vida útil dos equipamentos.
4. Gerar energia após a limpeza e melhoramento do gás, retirando a umidade e o H<sub>2</sub>S, também a retirada de CO<sub>2</sub>, deixando este gás com característica do gás natural, cujo poder calorífico é de 9000 kcal/m<sup>3</sup> à 15,5°C. Serão produzidos 281 MWh, podendo prover energia a 110 habitantes. Utilizando apenas 65% da vazão de gás produzida pelo biodigestor, o equipamento de geração de energia terá menor capacidade, continuará com maior vida útil e a liberação de CO<sub>2</sub> devido à queima de gás é cerca de 35% menor e suprirá de energia um grupo de habitantes de tamanho ligeiramente superior.

## 2.2 CINZAS DE MADEIRA

As cinzas de madeira, também chamadas cinzas de biomassa florestal, geralmente possuem elevados valores de pH e são compostas, principalmente, por óxidos de

potássio, magnésio e cálcio. A sua composição pode ser baseada na porcentagem de carbonato de cálcio equivalente (CCE).

Os dados das propriedades das cinzas de madeira publicados não são tão detalhados como os dados das cinzas de carvão. Além disso, os valores das propriedades das cinzas de madeira dependem de vários fatores como o tipo da planta, a parte da planta que foi incinerada (cavaco, madeira, folhas), o tipo de resíduo (madeira, pasta ou resíduo de papel), a combinação de diferentes fontes de combustível, o tipo de solo, clima, as condições de combustão, coleta e armazenamento do material (DEMEYER; VOUNDI NKANA; VERLOO, 2001).

Conseqüentemente, os dados disponíveis de composições das cinzas de madeira são muito variados e qualquer generalização ou padronização torna-se inviável. Demeyer; Voundi Nkana e Verloo (2001) publicaram uma revisão bibliográfica das diferentes composições que a cinza de biomassa florestal pode apresentar. Na Tabela 1, pode-se observar as várias faixas de pH e de CCE que diversos autores obtiveram na década anterior à publicação da revisão. O efeito da variação do tipo de resíduos na composição química foi evidenciado nos dados da Tabela 2. O tipo de planta também proporciona uma faixa de resultados consideráveis nos resultados das análises da composição dos macroelementos, conforme a Tabela 3, elaborada por Elliott e Mahmood (2006).

Segundo Foelkel (2011), na indústria de papel e celulose as cinzas da caldeira de biomassa são:

Um material residual e muito variável em qualidade, recolhido tanto do fundo (cinzas de fundo) como do precipitador de coleta de particulados (cinzas leves ou volantes) dos gases de exaustão da caldeira alimentada em base de biomassa energética (madeira e/ou casca de árvores). Pode ter cor preta intensa (devido altos teores de carbono não queimado) ou ter coloração cinza clara (como sugere o nome). A consistência é muito variada, em função das diferentes tecnologias para as caldeiras a base de biomassa. Podemos ter cinzas bastante secas (entre 95 a quase 100% de consistência), como cinzas úmidas (cerca de 50-60% de consistência) recolhidas por ciclones e que são molhadas com água para resfriamento. Exatamente por essas diferenças tecnológicas, a geração de cinzas varia entre 5 a 40 kg de cinzas absolutamente secas/adt de celulose produzida. A maior quantidade é de cinzas volantes (70 – 85%), sendo o restante de cinzas de fundo de fornalha.

Tabela 1 – pH e CCE de cinzas de madeira de diferentes fontes de madeira.

<b>Fonte</b>	<b>pH-H<sub>2</sub>O</b>	<b>CCE (%)</b>	<b>Referência</b>
<b>Cavaco de madeira</b>	12,7	54,0	Kahl et al. (1996)
	8,9	17,0	
	12,1	29,1	Krejsl e Scanlon (1996)
	12,3	48,1	Vance (1996)
	12,0	95,0	Ulery et al. (1993)
	9,3	34,0	
	13,1-13,3	91,2-92,4	Etiegni; Campbell e Mahler (1991)
	9-13,5	62,8	Etiegni and Campbell (1991)
	-	51,4	
<b>Pasta de papel</b>	9,9	37,5	Muse and Mitchell (1995)
	12,9	35,7	Huang et al. (1992)

Fonte: Demeyer; Voundi Nkana; Verloo (2001)

A determinação do CCE de cinzas de madeira é baseada no protocolo da Associação de Analistas Químicos Oficiais (AOAC - *Association of Official Analytical Chemists*) para calcário agrícola. Esta análise fundamenta-se em fazer uma amostra exercer toda a sua capacidade de neutralização sobre uma quantidade conhecida e em excesso de ácido clorídrico; em seguida determina-se o excesso de ácido e, por diferença, tem-se a quantidade de ácido neutralizada, que é quimicamente equivalente à quantidade de constituintes neutralizantes presentes na amostra do corretivo. Para qualquer natureza da amostra, convencionou-se considerar o constituinte neutralizante como sendo o CaCO<sub>3</sub> e o resultado é também expresso em equivalente em carbonato de cálcio. (ALCARDE; RODELLA, 1996).

Tabela 2 – Concentração de elementos de diversas cinzas de madeira.

Elemento	Cinzas de cavaco de madeira (mg kg <sup>-1</sup> )		Cinzas de pasta de papel (mg kg <sup>-1</sup> )	
	Etiegni et al. (1991a)	Huang et al. (1992)	Ohno and Erich (1993)	Muse and Mitchell (1995)
<b>C</b>	--	--	--	247.000
<b>orgânico</b>				
<b>N</b>	600	900		4520
<b>P</b>	14.000	6900	1800	3000
<b>S</b>	4455	6800		
<b>Ca</b>	317.000	109.400	94.900	120.000
<b>Mg</b>	22.500	16.200	6500	7730
<b>K</b>	41.300	28.600	10.300	13.300
<b>Na</b>	3400	1600	6700	1410
<b>Al</b>	23.650	13.000	82.100	12.500
<b>Fe</b>	19.500	3300	14.300	6260
<b>Mn</b>	6693	3470	3300	2600
<b>Ba</b>			549	588
<b>Zn</b>	700	794	423	183
<b>Cu</b>	145	78	151	67
<b>B</b>	8	127		95
<b>Mo</b>	114		61	15
<b>Pb</b>	130	66	33	72
<b>Ni</b>	47	12	65	16
<b>Cr</b>	86	14	1036	75
<b>Co</b>		4		14
<b>Cd</b>	2	3	<1	2

Fonte: Demeyer; Voundi Nkana; Verloo (2001)

Tabela 3 – Variação da concentração dos macroatmentos das cinzas de madeira de diversas espécies de árvores.

Macro elementos	Espécies de árvores										Variação
	Pinheiro (Pine)	Carvalho (Oak)	Picea (Spruce)	Sequoia (Redwood)	Pinus taeda (Loblolly pine)	Pinus palustris (Longleaf pine)	Pinus echinata (Shortleaf pine)	Pinus elliottii (Slash pine)	Carvalho Branco (White oak)	Abeto de Douglas (Douglas fir)	
Al (g/kg)	74	1	59	21	110	122	114	93	ND	6	0-122
Ca (g/kg)	182	461	181	43	182	15	236	188	361	343	15,4-461
Fe (g/kg)	21,0	23,1	44,8	24,5	9,1	8,4	9,1	11,2	0,1	2,6	0,1-44,8
K (g/kg)	33,0	1,1	13,2	58,3	58,3	56,6	37,4	47,3	9,7	27,8	1,1-58,3
Mg (g/kg)	39,2	7,2	24,7	39,8	36,2	29,5	27,7	30,2	3,4	3,7	3,4-39,8
Mn (g/kg)	0	0	10,8	0,7	NM	NM	NM	NM	1,6	3,7	0-10,8
Na (g/kg)	9,6	66,0	59,3	133,5	13,4	33,4	7,4	33,4	0	0	0-133,5
P (g/kg)	NM	NM	NM	NM	24,0	20,9	17,4	14,0	0,8	5,1	0,8-24,0
S (g/kg)	1,2	8,0	8,4	29,6	30,4	28,4	18,0	18,4	4,0	5,2	1,2-30,4
Si (g/kg)	182	52	150	67	77	80	80	115	1	2	1-182
Ti (g/kg)	1,2	0,6	4,8	1,8	1,8	3,0	1,2	1,8	NM	NM	0,6-4,8
Cinzas (%)	29	53	38	4	4	7	7	7	NM	NM	4-53

NM: medida não realizada; ND: não detectado

Adaptado de Elliott e Mahmood (2006)

### 2.3 COLUNA DE PRATOS PARA ABSORÇÃO DE GASES

As colunas de chicanas são uma alternativa viável para o uso de fluidos sujos. Na Figura 1 e na Figura 2 pode-se observar diversos tipos de colunas com pratos tipo chicana, encontradas na literatura aberta.

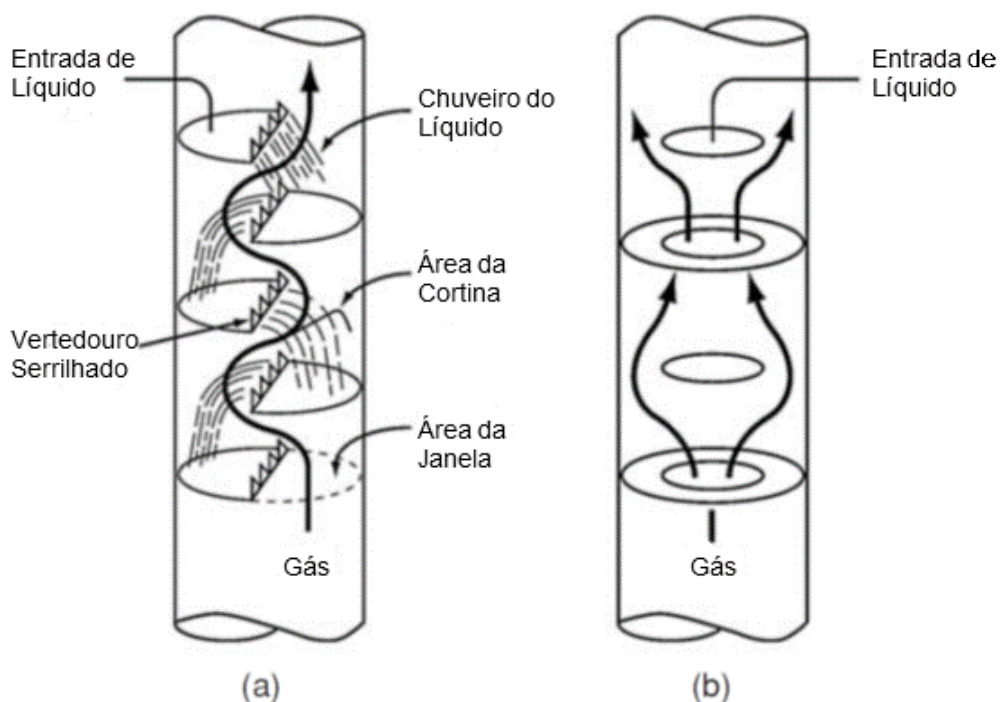


Figura 1 – Tipos de colunas de chicanas.  
 Legenda: (a) segmentada, com vertedouro serrilhado. (b) anéis e discos.  
 Fonte: Kister et al. (2008)

Publicações anteriores sobre coluna de pratos de chicanas são de fato, poucas. Lemieux (1983) é quem proporcionou resultados valiosos para o sistema ar-água na M.W. Kellogg Co. No trabalho de Lemieux (1983) o espaçamento entre as chicanas foi de 2 ft (609,6 mm) e abertura de 50 e 61%.

Williamson e Mathews (1924) usaram uma coluna de chicanas para estudar a absorção de  $\text{CO}_2$  em soluções de carbonatos. A Figura 3 contém o aparato utilizado que absorveu de 30 a 40% de  $\text{CO}_2$  em soluções de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

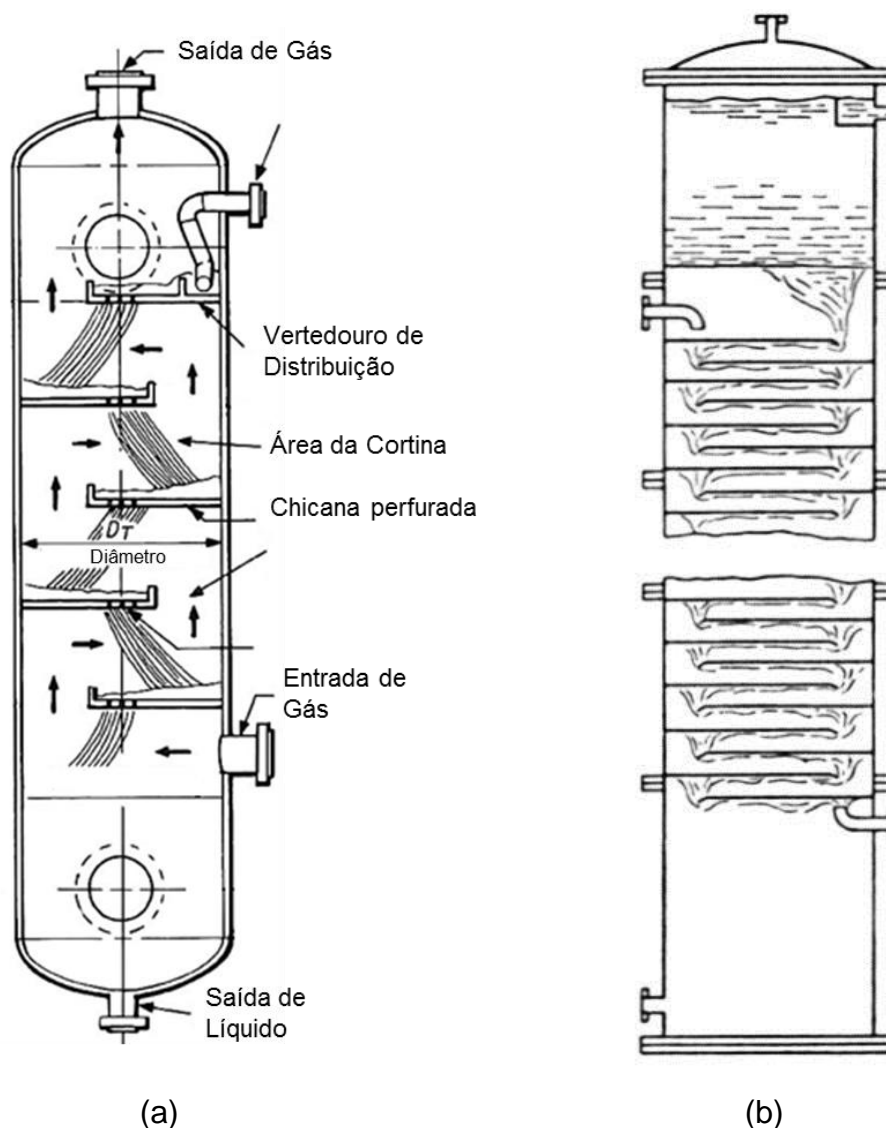


Figura 2 – Tipos de coluna de prato de chicana.  
 Legenda: (a) absorção do gás em solvente líquido numa coluna tipo "shower-deck" (com vertedouro e passagem de líquido por orifícios). Fonte: Scheiman (1965)  
 (b) extração líquido-líquido. Fonte: Treybal (1963).

Em vista da escassez de estudo de transporte de massa na coluna de chicanas existente na literatura, os supracitados autores empregaram dados de transporte de calor. Em vista disso, os dados de transporte de calor são úteis para caracterizar o transporte global de coluna de chicanas. A consistência desta analogia já havia sido demonstrada pelo próprio Fair em 1989.



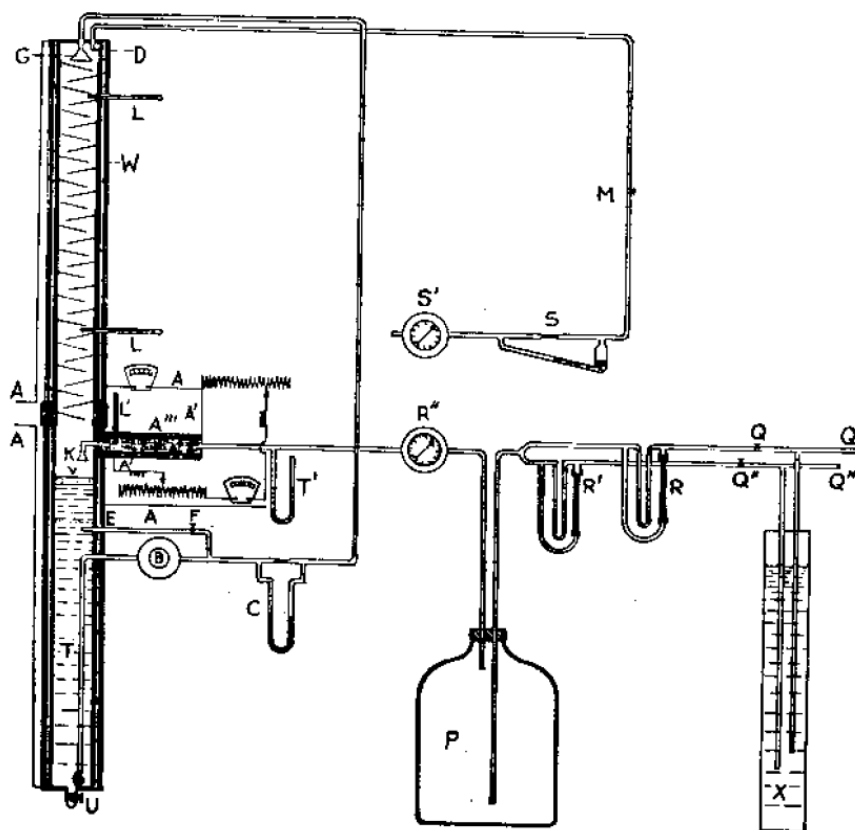


Figura 3 – Aparato de circuito fechado utilizado para estudar a absorção de CO<sub>2</sub> em soluções alcalinas em uma coluna de absorção com chicanas. Fonte: Williamson e Mathews (1924)

Em 1965, Scheiman (1965) propôs um método rápido e empírico de dimensionamento de colunas de chicanas capaz de estimar o diâmetro, o espaçamento entre as chicanas, o número de furos no prato, a altura do desengajamento do líquido-vapor e as alturas da entrada de vapor e de líquido. Estes cálculos são feitos de uma forma fácil e rápida de tabelas, nomogramas e gráficos. Estes nomogramas (para estimativa de diâmetro, furo da chicanas) estão baseados nas equações (1) e (2):

$$\frac{ACFS}{A_0} = \frac{K}{8680} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (1)$$

em que:

ACFS: vazão do gás, ft<sup>3</sup>/s

A<sub>0</sub>: área do fluxo de vapor, ft<sup>2</sup>

*K*: constante

$\rho_L$ , densidade do líquido, lb/ft<sup>3</sup>;

$\rho_V$ , densidade do vapor, lb/ft<sup>3</sup>;

$$D_T = \sqrt{\frac{400 A_0}{\pi (\%Open)}} \quad (2)$$

sendo:

D<sub>T</sub> : diâmetro da coluna obtida, ft

A<sub>0</sub>: área do fluxo de vapor, ft<sup>2</sup>

%Open: abertura da chicana, %

Posteriormente em 1993 Fair propôs um outro método de dimensionamento de colunas de prato baseado na capacidade e eficiência de transporte de massa, usando a analogia com as equações de transporte de calor.

O método proposto por Fair (1993) usa os resultados publicados por Lemieux (1983) que obteve resultados do sistema ar-água tanto para coluna de chicanas com aberturas de 50 e 61,5%, como para colunas de chicanas com chuveiro com abertura de 40,2%. Construiu colunas com seção retangular, com 3 pratos removíveis e observou o comportamento de ambas. Com este experimento, Lemieux (1983) obteve dados de afogamento, perda de carga e desvio da cortina de líquido.

No seu método de cálculo, Fair (1993) considera a coluna de chicanas como sendo um equipamento que opera em contracorrente, muito semelhante a uma coluna de recheio, embora contenha pratos. A ação de contato do gás e do líquido em arranjos de coluna de recheio mais se assemelha a uma coluna de recheio do que a uma coluna de pratos em contracorrente. De acordo com isso, o conceito tal como a altura da unidade de transferência HTU e HETP poderá ser usado. Entretanto, porque os pratos são frequentemente usados na prática, é comum se fazer comparações entre elas.

Convém mencionar que as colunas de chicana tem a mesma capacidade de afogamento que uma coluna de escoamento cruzado em pratos e de acordo com o dimensionamento, elas podem ter baixas perdas de carga (característica da coluna de recheio).

Estimativas razoáveis da capacidade de afogamento e perda de carga podem ser feitas com correlações apresentadas por Fair (1993) no artigo discutido aqui. Uma falta de dados experimentais de coluna de chicana sugere o uso de projetos de abordagens mais conservativas neste tipo de projeto, para o afogamento. Já para a estimativa de eficiência de transporte de massa, usam-se as relações de transporte de calor. Esta abordagem não foi testada comercialmente, porém fornece uma razoável estimativa de eficiência. Para que esta abordagem seja refinada, muitas plantas precisam ser testadas, principalmente quando o processo sugere o uso deste tipo de coluna, ou seja, quando se trabalha com suspensões, líquido mais sólido.

Com esta filosofia de projeto, Fair (1993) dividiu o seu estudo em: análise da hidrodinâmica, estudos prévios, estudo da capacidade da coluna, perda de carga e eficiência de transporte de massa.

### 2.3.1 Hidrodinâmica

Como não foram feitos estudos de padrão do escoamento e de área interfacial nos pratos tipo chicana, as características da hidrodinâmica deste escoamento são caracterizadas pela observação visual do fenômeno sobre o prato. Estas características foram observadas através de filmes que mostram o contato gás-líquido e o estudo do fenômeno foi apresentado em duas teses de doutorado discutidas por Gautreaux<sup>1</sup> apud Fair (1993) e Winkler<sup>2</sup> apud Fair (1993). Eles

---

<sup>1</sup> GAUTREAUX, M. F. **Direct contact heat transfer in a baffle-plate tower**. 1958. Tese (Doutorado) – Louisiana State University.

<sup>2</sup> WINKLER, D. A. **A new correlation for direct contact heat transfer coefficients in baffle and perforated plate towers**. 1961. Tese (Doutorado) – Louisiana State University.

reportaram que o escoamento na borda das chicanas tem uma queda com certo alcance horizontal.

Nesse caso, nem o líquido, nem o gás têm fase contínua; no entanto, o gás causa certa atomização do líquido a qual cria um aumento da área interfacial. O choque do chuveiro (que é a cortina de líquido formada) na parede ou contra outros chuveiros no caso de colunas muito grandes também causa alguma queda na corrente de líquido. Como o gás transfere quantidade de movimento ao líquido, em consequência, ele perde pressão devido ao escoamento inverso, e também à expansão e contração quando ele se move para cima, resultando em uma perda de carga que deverá ser considerada. No entanto, a perda pode ser muito baixa, se comparada a uma coluna de pratos com escoamento cruzado convencional, e pode aproximar aos baixos valores associados com as colunas de recheio de alta eficiência (FAIR, 1993).

### **2.3.2 Capacidade**

A capacidade de afogamento das colunas de chicanas, como mencionado anteriormente, já havia sido estudada por Lemieux (1983) e foi correlacionado da mesma forma empírica usada com sucesso para o escoamento cruzado nos pratos. Para chicanas com espaçamento muito pequeno, a velocidade na cortina deve ser uma variável de controle. É importante notar que alguns usam a velocidade baseada na área da cortina e outros a velocidade baseada na área da janela. A da janela parece ser preferencial. Convém lembrar que não existem dados disponíveis para a entrada de líquido, onde ocorre de fato o afogamento, sugerindo assim um cuidado na hora do uso dos fatores de desconto para a velocidade de projeto, derivadas da velocidade de afogamento.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de Souder Brown para determinar a velocidade de escoamento, para cada tipo de velocidade: no prato, na janela, na cortina e na área superficial da coluna, em condição de afogamento.

Tabela 4 – Parâmetros de Souder Brown para determinar a velocidade de escoamento (ft/s)

Constante Souder Brown para a velocidade no prato ( $U_0$ )	Constante Souder Brown para a velocidade na janela ( $U_W$ )
$C_{SB} = U_0 \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}}$	$C_W = U_W \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}}$
Constante Souder Brown para a velocidade na cortina ( $U_C$ )	Constante Souder Brown para a velocidade na área superficial da coluna, em condição de afogamento ( $U_W$ )
$C_C = U_C \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}}$	$C_{SF} = U_{SF} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}}$

*Todas estas constantes são estimadas com as variáveis em unidades inglesas*

Kister e Olsson (2011) sugerem novas correlações a partir de dados liberados pelo Fractionation Research Inc. (FRI) e dos dados de Lemieux (1983). Para colunas de chicanas segmentadas com espaçamento de 30 cm, deve-se usar a Equação (3) e a Figura 4:

$$C_{F,S,12} = 0,390 - 0,00181 \times Q_{WIN} \quad (3)$$

Para colunas de chicanas segmentadas com espaçamento de 60 cm, deve-se usar a Equação (4) e a Figura 5:

$$C_{F,S,24} = 0,476 - 0,00207 \times Q_{WIN} \quad (4)$$

Essas constantes são importantes para a determinação das velocidades de carga e a evolução da determinação dessas constantes está resumidamente apresentada na Tabela 5. Todos os autores mencionados na tabela sugerem valores ou correlações para os coeficientes propostos por Souders-Brown (1934).

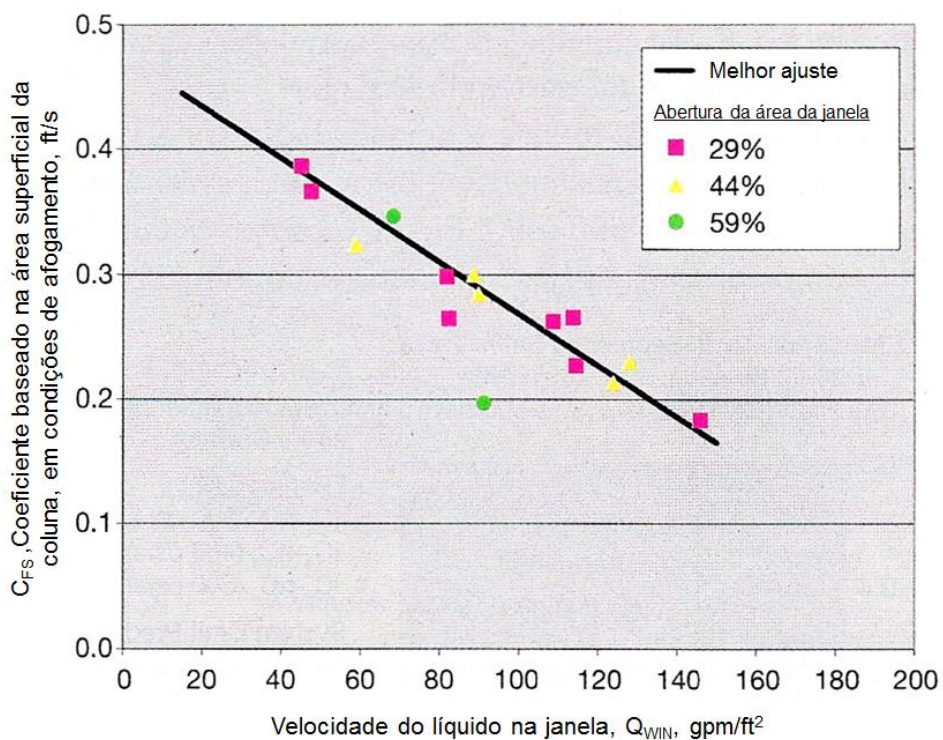


Figura 4 – Coeficiente baseado na área superficial da coluna, em condições de afogamento, em função da velocidade do líquido na janela, para colunas com espaçamento entre pratos de 60 cm.

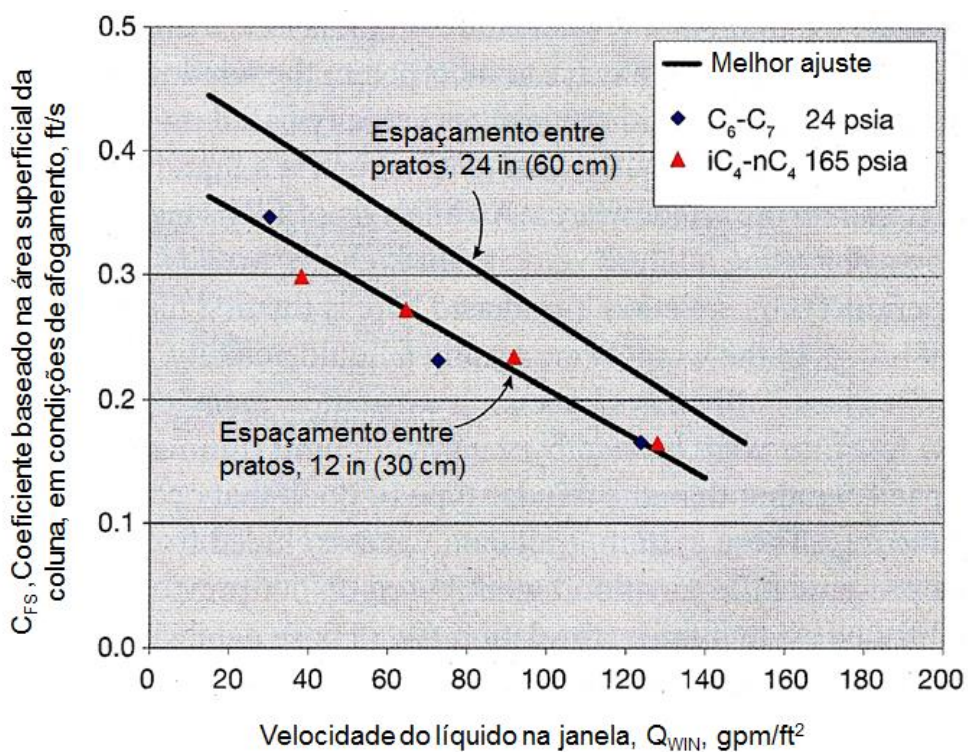


Figura 5 – Coeficiente baseado na área superficial da coluna, em condições de afogamento, em função da velocidade do líquido na janela, para colunas com espaçamento entre pratos de 30 cm.

Interpolação e extrapolação para outros espaçamentos de pratos podem ser baseadas na Figura 5. Apesar de não existir uma base de dados para a interpolação/extrapolação, os autores sugerem realizar o processo em proporções. Por exemplo, o aumento de  $C_{F,S}$  dos espaçamentos variando de 60 a 90 cm será o mesmo que o de 30 a 45 cm.

Tabela 5 – Abordagens para estimativa dos valores e correlação dos coeficientes de Souders-Brown para colunas de chicanas

	<b>C<sub>w</sub></b>	<b>C<sub>c</sub></b>
<b>Autor</b>	Coeficiente de Souders-Brown, baseado na área da janela	Coeficiente de Souders-Brown, baseado na área da cortina
Scheiman (1965)	$\frac{K}{8680} = 0,576$	
Fair (1993)	0,58	1,15
Kinster (2011)		
	<b>C<sub>sf</sub></b>	<b>Comentários</b>
<b>Autor</b>	Coeficiente de Souders-Brown, baseado na área superficial da coluna, em condições de afogamento	
Scheiman (1965)		K=5000, sugerido por apud Davies e Gordon (1961), com base em colunas em operação
Fair (1993)		Valores usados no cálculo da velocidade máxima, com base nos valores de Lemieux (1983)
Kinster (2011)	$C_{F,S,12} = 0,390 - 0,00181 \times Q_{WIN}$ $C_{F,S,24} = 0,476 - 0,00207 \times Q_{WIN}$	Com base nos dados do FRI e de Lemieux (1983)

*Todas estas constantes são estimadas com as variáveis em unidades inglesas*

A fração de inundação por arraste de líquido é calculada com base na relação entre a velocidade de carga no projeto (ou na operação) pela velocidade de inundação.

Detalhes para o cálculo dessas velocidades podem ser vistas em Caldas (2007) e Fair (1992).

### 2.3.3 Estimativa do diâmetro,

Segundo a correlação do tipo de Souders e Brown (1934), o diâmetro pode ter uma estimativa preliminar, supondo um sistema ar-água, usando como variáveis de entrada as densidades do líquido e do gás  $\left(\sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}}\right)$ , as vazões do líquido e do vapor, o fator de espuma e de afogamento do sistema. Assim o cálculo do diâmetro pode ser realizado através da Equação (5):

$$D_T = \sqrt{\frac{4 A_0}{\pi}} \quad (5)$$

Sendo que,

$D_T$ : diâmetro da coluna, m (ft)

$A_0$ : área da coluna,  $m^2$  ( $ft^2$ )

Para a coluna de chicanas, Scheiman (1965) considera a área aberta, conforme a Equação (2). A partir deste valor preliminar, empregando um processo iterativo, as condições reais de processo são apreciadas em um método usual de projeto denominado *rating*, que é uma avaliação a partir de condições de projeto especificadas para uma geometria definida, fazendo uma verificação por um roteiro de cálculos proposto para este fim.

O método de Souders e Brown (1934) é o método apresentado na literatura aberta mais empregado para o cálculo do diâmetro da coluna com prato tipo chicana, embora também exista o método proposto pelo Manual da Koch-Glitsch (2013).



## 2.4 ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> COM REAÇÃO QUÍMICA

O processo estudado é a absorção de CO<sub>2</sub> por solução de carbonatos, em que ocorrem reações químicas entre o dióxido de carbono e os carbonatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos. O sistema está representado na Figura 6, na qual podem ser observadas as interações dos compostos das fases líquida, gasosa e sólida.

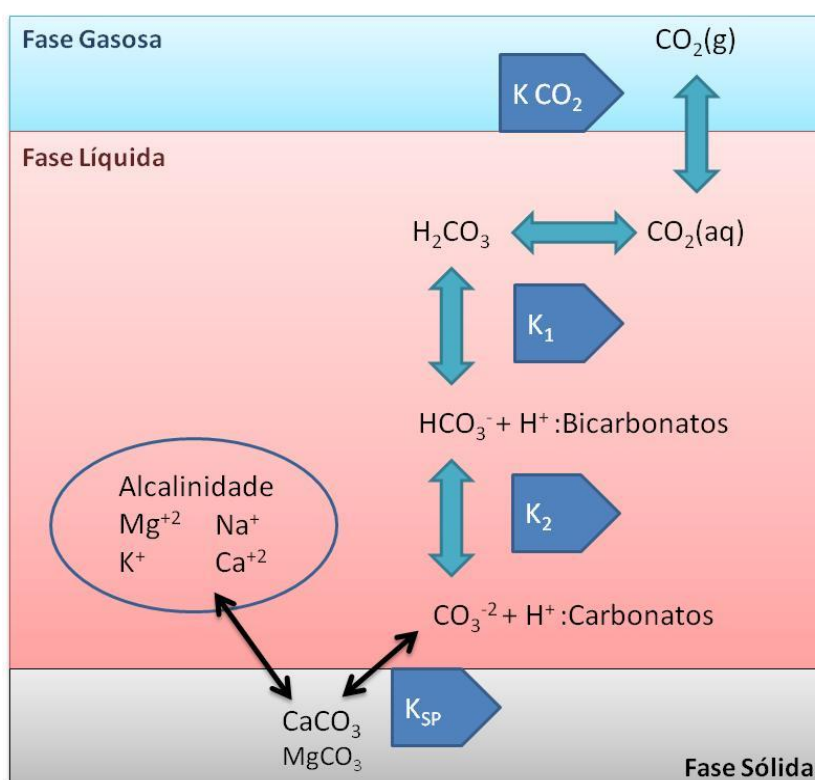
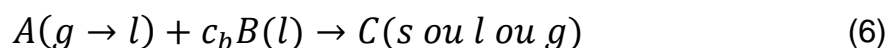


Figura 6 – Os carbonatos em suas diversas fases.  
Adaptado de Al-Anezi e Hilal (2007).

A operação unitária de absorção visa retirar um ou mais componentes de uma mistura de gases pelo contato direto com um líquido, conforme a Figura 7. A força motriz desse tipo de processo de separação é a diferença de solubilidade dos componentes da fase gasosa na fase líquida.

Esse processo pode ser acelerado quando ocorrem reações químicas entre os 2 fluidos, caracterizando-o como uma operação unitária de absorção com reação química, conforme as Equações (6) e (7):



$$-r_A = \frac{-r_B}{c_b} \quad (7)$$

em que:

A é um reagente que está presente no gás, mas solúvel no líquido;

B é um reagente que está presente no líquido e é incapaz de entrar na fase gasosa;

$c_b$  é o coeficiente estequiométrico para a substância B;

C é o produto da reação que pode estar em qualquer estado;

$r_A$  e  $r_B$  são as taxas de reação que dependem dentre outros fatores da concentração dos reagentes e da temperatura e pressão do processo;

Admite-se que a reação ocorre apenas na fase líquida, ou na sua interface, ou no seu interior (LEVENSPIEL, 1999).

Para a melhoria da qualidade do biogás, separa-se o  $\text{CO}_2$  através de processos de absorção. Na Figura 8, apresenta-se a absorção de  $\text{CO}_2$  por soluções aquosas de carbonatos, com as vazões de entrada do biogás e da solução de carbonatos e as de saída do metano e da solução de bicarbonatos.

## 2.5 ABSORÇÃO DE $\text{CO}_2$ POR SOLUÇÕES DE CARBONATO

A reação química da absorção do dióxido de carbono por soluções alcalinas de carbonatos ocorre através de dois mecanismos paralelos (KOHL; NIELSEN, 1997):

- (1) Formação direta de  $\text{HCO}_3^-$  através da reação de  $\text{CO}_2$  com o íon hidróxido, que é o mecanismo predominante para  $\text{pH} > 10$ ;
- (2) Reação de  $\text{CO}_2$  com a água, seguida pela dissociação do ácido carbônico, que é o mecanismo predominante para  $\text{pH} < 8$ .

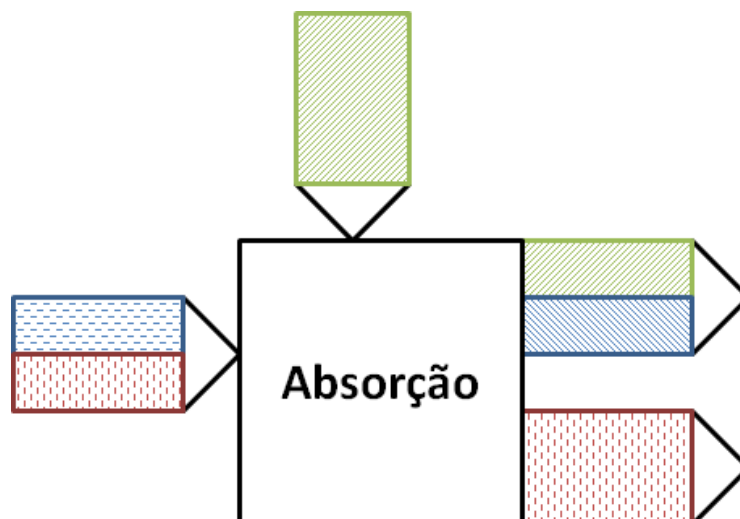


Figura 7 – Processo de absorção. Fonte: Henley e Staffin (1963).

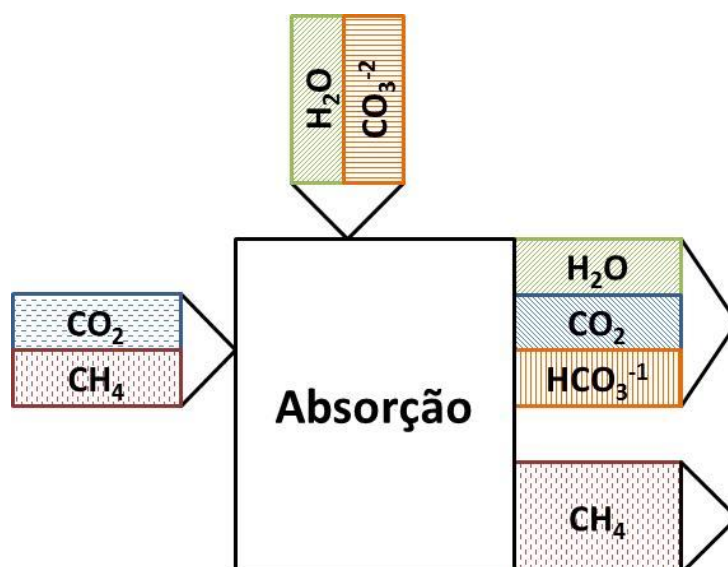
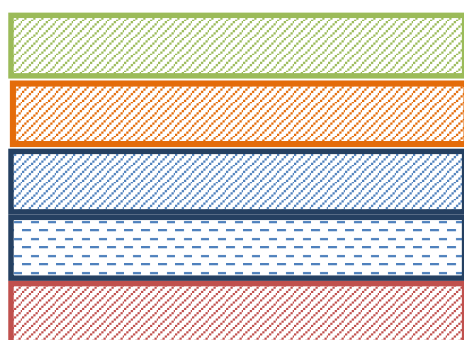


Figura 8 – Processo de absorção de  $\text{CO}_2$ , proveniente do biogás, com solução de carbonatos.

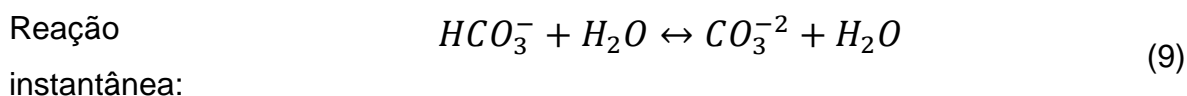
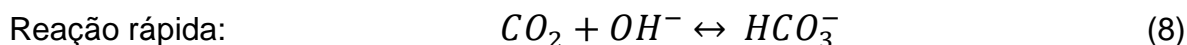
### Legenda:



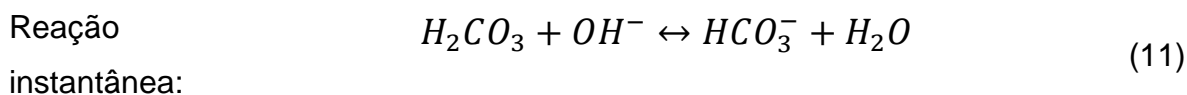
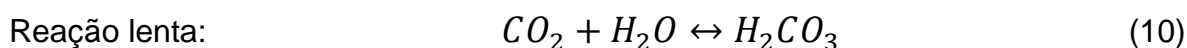
Fase	Espécie
Líquido	Solvente - p. ex. $\text{H}_2\text{O}$
Líquido	Carbonatos
Líquido	Componente 1 - p. ex. $\text{CO}_2$
Gás	Componente 1 - p. ex. $\text{CO}_2$
Gás	Componente 2 - p. ex. $\text{CH}_4$

As velocidades das reações dependem do pH e da temperatura de operação do processo. Os mecanismos predominantes estão apresentados para a condição de  $\text{pH} > 10$  em que a reação da Equação (8) é rápida e a reação da Equação (9) é instantânea e para a condição de  $\text{pH} < 8$  em que a reação da Equação (10) é lenta e a reação da Equação (11) é instantânea.

- **Reações para  $\text{pH} > 10$**



- **Reações para  $\text{pH} < 8$**



Kohl e Nielsen (1997) discutiram que as reações apresentadas não são rápidas o suficiente em temperatura ambiente, para que a velocidade de absorção seja consideravelmente mais rápida do que a transferência de massa de  $\text{CO}_2$ . Em processos industriais de absorção de  $\text{CO}_2$  por soluções de carbonato, as temperaturas típicas de operação são de  $90^\circ\text{C}$  para absorção e de  $110^\circ\text{C}$  para dessorção. (ASTARITA; SAVAGE; BISIO, 1983)

Devido às dificuldades de obter velocidades satisfatórias das reações com ajustes do pH e temperatura do processo, muitos catalisadores foram utilizados para aumentar a absorção do  $\text{CO}_2$ , entre eles, formaldeído, metanol, fenóis, etanolaminas, ácido arsenioso, glicina e a enzima anidrase carbônica. Nos processos industriais são mais utilizados a dietanolamina, aminas estericamente impedidas, glicina e o ácido arsenioso (KOHL; NIELSEN, 1997).

Os principais processos utilizados na indústria com as soluções de carbonato para a absorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  são: Catacarb, Benfield, DEA-hot, Giammarco-Vetrocoke, Seaboard, Vacuum Carbonate, Alkazid (MADDOX, 1982). A maioria destes

processos utiliza o carbonato de potássio, como sal alcalino, conforme a reação da Equação (12):



A prática de absorção de CO<sub>2</sub> por resíduos de processos químicos foi pesquisada por Bonenfant et.al. (2008), que utilizaram a lama vermelha, proveniente da indústria de alumínio, como fonte de carbonatos, Gaur et al (2009), que neutralizaram águas residuais alcalinas. Liu e Maroto-Valer (2011) utilizaram água salobra para a mineralização do dióxido de carbono.

## 2.6 FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA

Durante o desenvolvimento dos métodos para estimar a capacidade de absorção de uma solução aquosa de carbonatos, três assuntos relacionados à Termodinâmica foram utilizados e merecem destaque:

### 2.6.1 Gases ideais de uma mistura ideal

Em todos os cálculos realizados para a fase gasosa, será admitido que ela é composta por gases ideais de uma mistura ideal, ou seja, seu fator de compressibilidade é considerado unitário. Por isso, pode-se aplicar a Equação (13):

$$PV = nRT \quad (13)$$

em que:

P é a pressão do sistema (mmHg);

V é o volume ocupado pelo gás (L);

n é o número de mols (mol);

R é a constante universal dos gases (mmHg L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>);

T é a temperatura do sistema (K).

### 2.6.2 Lei de Henry

A distribuição dos compostos voláteis nas fases líquida e gasosa de um sistema pode ser caracterizada pela lei de Henry, válida para soluções diluídas e baixas pressões. Assim, observa-se uma relação linear entre as atividades do composto volátil nas duas fases.

A quantidade de dióxido de carbono dissolvido na água pura é normalmente determinada pela temperatura da água e da pressão parcial do CO<sub>2</sub> na fase gasosa. (BUTLER, 1991). Assim, de acordo com a lei de Henry, tem-se a Equação (14):

$$[CO_2] = K_H pCO_2 \quad (14)$$

em que:

[CO<sub>2</sub>] é a concentração de CO<sub>2</sub> na solução (mol L<sup>-1</sup>);

K<sub>H</sub> é a constante da lei de Henry (mol L<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>); e,

pCO<sub>2</sub> é a pressão parcial do CO<sub>2</sub> (atm).

É muito comum escrever a Equação (14) com a forma indicada na Equação (15):

$$p_a = H_a x_a \quad (15)$$

em que:

p<sub>a</sub> é a pressão parcial do soluto *a* na fase gasosa (atm);

H<sub>a</sub> é a constante da lei de Henry (atm/fração molar); e

x<sub>a</sub> é a fração molar do soluto *a* na fase aquosa (fração molar).

Na Tabela 6 são apresentados os valores das constantes de Henry, conforme a Equação (15) para os gases utilizados nos sistemas estudados neste trabalho. Os valores estão apresentados graficamente na Figura 9.

Tabela 6 – Constantes da lei de Henry em água para vários gases.

T, °C	Ha × 10 <sup>-4</sup> , atm/fração molar			
	Ar	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
0	4,32	0,0728	2,24	5,29
10	5,49	0,104	2,97	6,68
20	6,64	0,142	3,76	8,04
30	7,71	0,186	4,49	9,24
40	8,70	0,233	5,20	10,4
50	9,46	0,283	5,77	11,3
60	10,1	0,341	6,26	12,0
70	10,5		6,66	12,5
80	10,7		6,82	12,6
90	10,8		6,92	12,6
100	10,7		7,01	12,6

Fonte: Foust et al. (1980)

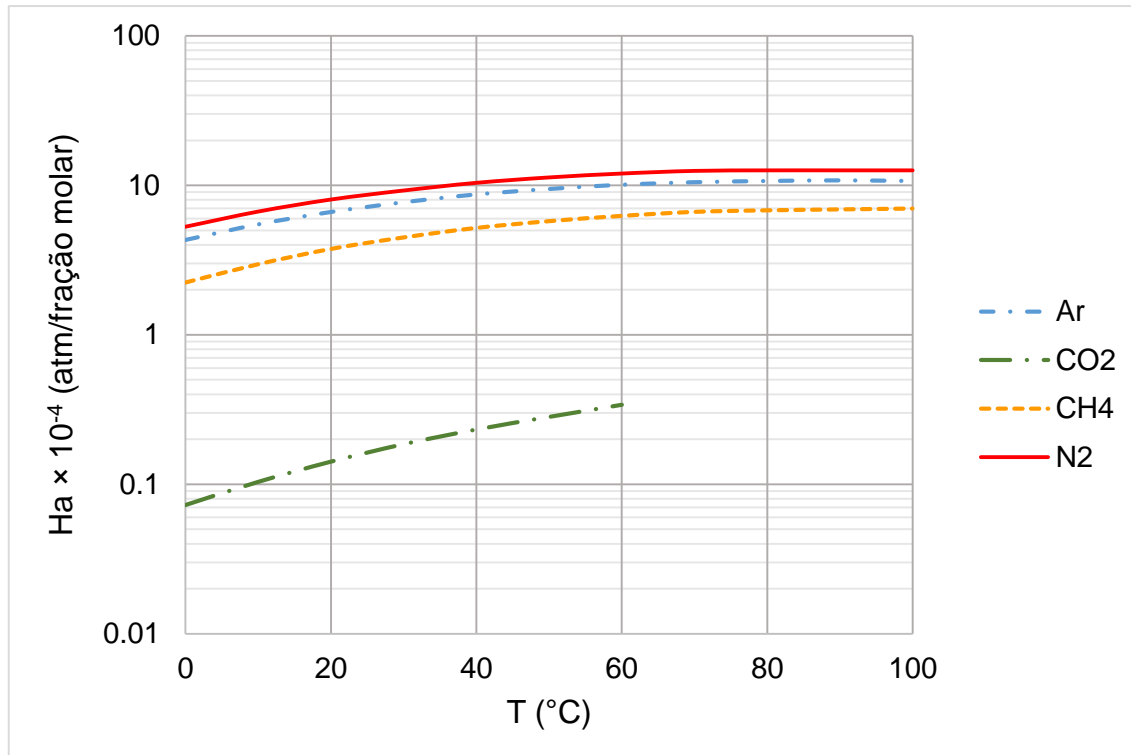


Figura 9 – Constantes da lei de Henry em água para vários gases em função da temperatura.

### 2.6.3 Influência da força iônica

Quando a solução apresenta quantidade de íons considerável, a influência da força iônica deve ser considerada nos cálculos da Lei de Henry, conforme as Equações (16) a (18) (BUTLER, 1991):

$$\gamma_0 = b \times I \quad (16)$$

$$I = \frac{\sum(C_i \times z_i^2)}{2} \quad (17)$$

$$[CO_2] = \frac{K_H \times pCO_2}{\gamma_0} \quad (18)$$

sendo:

$\gamma_0$  é o coeficiente de atividade, considerando a força iônica da solução  
em que  $\gamma_0=1,0$  para  $I=0$ ;

$K_H$  é a constante da lei de Henry ( $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ );

$b$  é a constante de dependência entre a Lei de Henry e a força iônica  
para moléculas sem carga, na temperatura em questão  
( $\text{L mol}^{-1}$ );

$I$  é a força iônica da solução ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$C_i$  é a concentração dos íons  $i$  em solução ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$z_i$  é a carga do íon  $i$ .



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão sucintamente descritos: o método aplicado à caracterização das cinzas de madeira, ao desenvolvimento da célula de absorção, aos testes de absorção de CO<sub>2</sub> e às metodologias comuns adotadas em todos os itens.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE MADEIRA

Foi adotado o método da Associação de Analistas Químicos Oficiais (AOAC, 2010) e as adaptações propostas por Erich e Ohno (1992) e Shaw, Robinson e MacIntire (1955) para a caracterização das cinzas de madeira. O procedimento sugerido por Erich e Ohno (1992) envolve a mistura de HCl com cinzas de madeira, aquecimento durante um intervalo de tempo pré-determinado, resfriamento a temperatura ambiente, filtração da solução e retrotitulação do ácido residual com NaOH. Ao se substituir o uso de indicadores ácido-base pela potenciometria sugerida por Shaw, Robinson e MacIntire (1955), questionou-se a necessidade da filtração das cinzas antes da retrotitulação. Por isso, foram testados 2 procedimentos que diferem apenas na presença ou não da etapa de filtração através do teste t de Student, seguindo o método proposto em Box; Hunter e Hunter (2005).

Pesou-se, dentro do erlenmeyer, aproximadamente 1 grama de cinzas que foram previamente secas na estufa por um intervalo de pelo menos 4 horas.

O processo de digestão foi feito pipetando-se 50 mL de solução de HCl 0,5 mol/L e misturando-o com as cinzas de madeira no erlenmeyer. Em seguida, por um período de 5 minutos, ferveu-se brandamente a suspensão, conforme a Figura 10. Ao final da digestão, a suspensão resultante foi resfriada em água à temperatura ambiente.

Dependendo do método utilizado, realizou-se a filtração sob gravidade, com o auxílio do funil e filtro de papel. Prosseguiu-se com a titulação potenciométrica com a solução de NaOH 0,5 mol/L. Os cálculos para a obtenção do CCE foram realizados com o volume de NaOH suficiente para se atingir o pH = 7,0 – conforme sugerido por Shaw, Robinson e MacIntire (1955).

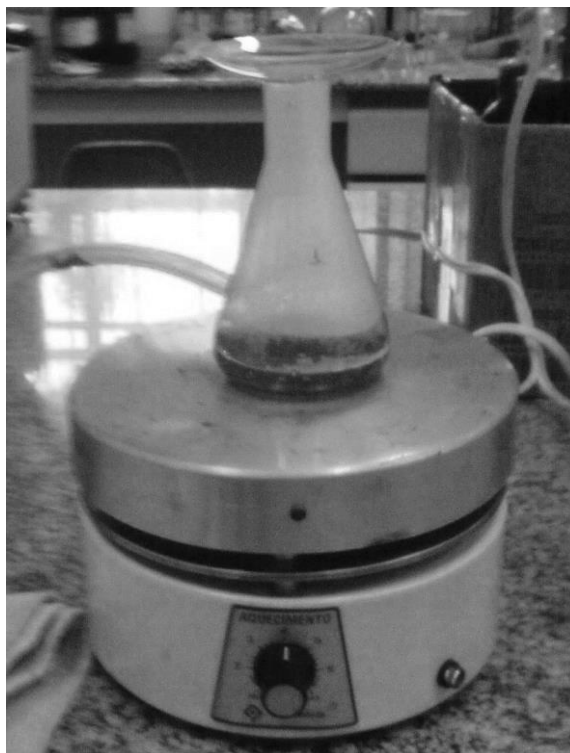


Figura 10 – Digestão das cinzas, no erlenmeyer, durante o processo de determinação do carbonato de cálcio equivalente.

### 3.1.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados foram:

- a) Hidróxido de sódio P.A. (fabricante: Nuclear; lote: 08050757; fórmula molecular: NaOH; massa molar: 40 g/mol)
- b) Ácido clorídrico P.A. (fabricante: CAAL; lote: 5669; fórmula molecular: HCl; massa molar: 37 g/mol)
- c) Cinzas de madeira (cinza de madeira oriundas de queima natural)

### 3.1.2 Equipamentos

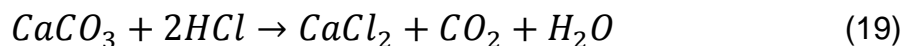
Empregou-se no presente estudo os seguintes equipamentos:

- a) Balança analítica, marca Shimadzu, precisão de 0,0001 g;
- b) Agitador Magnético Microprocessado, modelo Q221M, marca Quimis, velocidade entre 100 e 1990 rpm;
- c) Estufa;

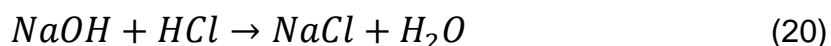
Empregou-se também: erlenmeyer (250 mL), funil, filtro de papel, barra magnética e bureta.

### 3.1.3 Cálculo do Carbonato de Cálcio Equivalente:

Considerando que todo o constituinte neutralizante está na forma de  $\text{CaCO}_3$ , considera-se que a reação de digestão com o HCl é conforme a Equação (19):



A reação de retrotitulação é conforme a Equação (20):



O cálculo do CCE utilizando solução de 0,5M de HCl e 0,5M NaOH foi realizado a partir das Equações (21) e (22):

$$\begin{aligned} & \text{massa CaCO}_3(g) \\ &= \frac{1}{20} \{ (mL \text{ HCl} \times 0,5M \text{ HCl}) - (mL \text{ NaOH} \times 0,5M \text{ NaOH}) \} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{\text{massa CaCO}_3}{\text{massa cinzas}} \quad (22)$$

### 3.1.4 Aprimoramento para a determinação dos carbonatos solúveis

Pesou-se 1 grama de cinzas em um erlenmeyer, ao qual se adicionou 50 mL de água destilada. A mistura foi mantida sob agitação durante cinco minutos, e então filtrada sob gravidade. A esse sobrenadante foram adicionados 10 mL de solução de HCl 0,5 mol/L. De modo análogo ao método sugerido por Erich e Ohno (1992), ferveu-se brandamente a suspensão durante a digestão e a suspensão resultante foi resfriada em água à temperatura ambiente. Na titulação potenciométrica utilizou-se uma solução de NaOH 0,1 mol/L e os cálculos para a obtenção do CCE foram realizados com o volume de NaOH suficiente para se atingir o pH = 7,0.

### 3.2 DESENVOLVIMENTO DA CÉLULA DE ABSORÇÃO

A finalidade da célula de absorção é estimar a capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> da suspensão de cinzas de madeira em água, com composição e natureza de carbonatos desconhecidas.

Buscando um método simples, definiu-se que o equipamento forneceria a quantidade de CO<sub>2</sub> absorvida a partir da variação de massa da célula de absorção.

Através de protótipos construídos no Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas (LSTM), definiu-se todos os requisitos necessários para se obter um projeto definitivo. Foram definidas características prioritárias, como: vedação simples, montagem e desmontagem confiáveis, boa homogeneização, grau de saturação do gás utilizado, métodos para minimizar perdas de massa indesejáveis.

Adquiriu-se também um eletrodo integrado com o termopar (modelo SC 06T, marca Sensoglass), para utilizar apenas uma boca da vidraria, facilitando o manuseio nas etapas de transporte da célula de absorção entre o agitador magnético e a balança digital. Para a perfeita agitação da suspensão, substituiu-se o agitador mecânico, que requer cuidados extras com a vedação e exige um balão maior, por uma barra magnética oval própria para os balões.

As variáveis de saída são o pH e a temperatura da suspensão, fornecidas por um peagômetro. O equipamento utilizado no LSTM disponibiliza uma saída serial para estas variáveis. Foi elaborado um programa em Java para captura destes dados com a opção de gerar um registro a cada variação do pH ou temperatura. Estes registros podem ser exportados no formato “.CSV” e posteriormente abertos numa planilha eletrônica para análise dos dados. Garantiu-se que todas as variações do processo foram registradas para posterior análise.

Foram realizados vários testes com soluções de hidróxido de sódio, variando a sua concentração entre 0,1 e 0,5 mol/L e com três tipos diferentes de vidraria:

- a) um erlenmeyer de 250 mL com duas bocas;
- b) um balão de 250 mL com quatro bocas;
- c) um balão de 500 mL com três bocas.

Foram realizados alguns testes borbulhando ar na solução, similarmente ao borbulhamento de CO<sub>2</sub>, mas para evitar o risco de perder água através de arraste, esta opção foi descartada.

Após as principais características especificadas, foi escolhido um projeto definitivo e planejados testes de validação para garantir um equipamento que forneça uma boa estimativa da capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>.

### 3.3 ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Os testes de absorção de CO<sub>2</sub> realizados com a célula de absorção obedecem a procedimentos detalhados para garantir a reprodutibilidade dos experimentos.

A célula previamente limpa e seca foi montada adicionando a barra magnética oval, o sólido alcalino, água destilada, o eletrodo (previamente limpo e seco) e o cabeçal tipo Dreschel. Assim, todos os componentes foram conectados ao recipiente, passando-se fita veda rosca (resina PTFE – politetrafluoretileno não sinterizado) em volta de todas as conexões.

A absorção de CO<sub>2</sub> foi medida através da diferença de massas inicial e final da célula de absorção. Para obter a massa inicial, foi montado um conjunto estável, colocando tanto a célula de absorção quanto os cabos dos equipamentos, dentro de um pote. Esse conjunto foi centralizado na balança e realizou-se triplicata de pesagem.

Após a pesagem, o conjunto foi colocado sobre o agitador magnético – para garantir uma boa homogeneização da solução – e ligado no peagômetro. Com a injeção de gás, os dados de variação de pH e da temperatura da solução foram adquiridos. A inserção do gás foi interrompida quando a solução atingiu a saturação de CO<sub>2</sub>, ou seja, quando o valor de pH permanecesse constante durante o intervalo de pelo menos 5 minutos.

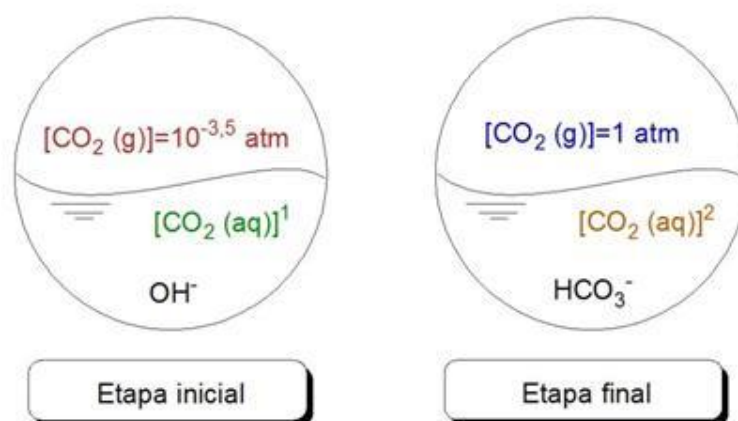


Figura 11 - Representação das etapas de pesagem da célula de absorção, onde  $[\text{CO}_2 (\text{aq})]^2 > [\text{CO}_2 (\text{aq})]^1$ .

Posteriormente, o agitador magnético e o peagômetro foram desligados, os cabos foram desconectados, recolocados dentro do pote e o conjunto foi novamente pesado para obter sua massa final. A representação das etapas inicial e final da pesagem está na Figura 11, destacando-se a diferença de concentração de  $\text{CO}_2$  solubilizado, devido à mudança da composição gasosa na célula de absorção.

### 3.4 COLUNA DE ABSORÇÃO COM PRATOS TIPO CHICANA

#### A. Reagentes utilizados

Foram utilizados os seguintes reagentes nos experimentos:

- Gás Carbônico (Fabricante: Linde; concentração 99,9%, fórmula molecular:  $\text{CO}_2$ ; massa molar: 44 g/mol)
- Hidróxido de sódio 0,5 mol/L. (fabricante: Nalgon; lote: 4042; fórmula molecular:  $\text{NaOH}$ ; massa molar: 40 g/mol)
- Cinzas de madeira (cinza de madeira oriundas de queima natural)

## B. Descrição da aparelhagem e equipamentos utilizados

Descreve-se a seguir, de forma sucinta, os equipamentos empregados no trabalho:

- a) Espectrômetro de Infravermelho; modelo ReactIR 45m, fabricante Mettler Toledo, utilizado para a aquisição de dados da composição de CO<sub>2</sub> na fase gasosa;
- b) Balança de precisão; modelo E0H110, fabricante Ohaus (capacidade máxima 8100 g, precisão de 0,1 g), utilizada para a pesagem dos componentes dos solventes utilizados;
- c) Bomba peristáltica; modelo 7017-20, fabricante Masterflex, utilizado para a alimentação do solvente na coluna;
- d) Rotâmetro para ar; modelo BL 14 E1/4, marca Techmeter, calibrado para 1 atm e 21°C, com vazão máxima 10 NL/min, utilizado para medir a vazão de CO<sub>2</sub> proveniente do cilindro;
- e) Medidor de vazão tipo Venturi; em vidro, com diâmetro interno de 35 mm e de gargalo de 10 mm, projetado pelo LSTM, utilizado para medir a vazão da mistura de ar e CO<sub>2</sub>;
- f) Manômetro de tubo de vidro; inclinação de 20°, com água destilada, acessório do medidor tipo Venturi;
- g) Agitador magnético; modelo Q261, marca Quimis, velocidade de agitação entre 50 e 1300 rpm, utilizado para manter a suspensão de cinzas de madeira em água;
- h) Balança de precisão; fabricante Gehaka, precisão de 0,01 g, utilizada para a pesagem dos reagentes;
- i) Ventilador centrífugo; adaptado para as condições do equipamento e adquirido de sobras de outros equipamentos do LSTM, utilizado para captar o ar ambiente.
- j) Soprador térmico, modelo HG2000K, fabricante Black&Decker, 1800W, utilizado para evitar o congelamento da válvula do cilindro;

Empregou-se também: mangueiras, rolhas, béquer, erlenmeyer (capacidade de 2 L), proveta (capacidade de 2 L), barra magnética, fita veda rosca, cronômetro, garras e suporte.

Optou-se por montar um protótipo de uma coluna de pratos para o estudo da absorção de CO<sub>2</sub> por uma suspensão de cinzas de madeira. Nesta coluna estão presentes as fases líquida, gasosa e sólida em um equipamento com a mínima complexidade possível.

O objetivo desta fase experimental foi estudar a absorção de CO<sub>2</sub> por carbonatos provenientes de cinzas em regime permanente, nas condições de temperatura e pressão ambientes.

A homogeneidade da suspensão, isto é, garantir que durante todo o processo a entrada da suspensão no sistema seja com vazões e concentração de sólidos constantes foi obtida através de um agitador magnético e de uma bomba dosadora peristáltica para controlar a entrada da suspensão na coluna. Foram realizados testes de bancada para avaliar o uso desta bomba, conforme a Figura 12.

A montagem do protótipo da coluna foi realizada com tubos de acrílico de 5 cm de diâmetro interno e 8 cm de altura (Figura 13 – a) e discos de PVC expandido de 6 cm de diâmetro e cortes de 23 % (Figura 13 – b), colados com silicone. A coluna montada e o tanque de armazenamento da suspensão de cinzas estão apresentados na Figura 14.

A fase gasosa circula em um sistema fechado, alimentado por um cilindro de CO<sub>2</sub> com concentração de 99%, movimentado por um ventilador centrífugo (Figura 15), vazão regulada por uma válvula esfera de PVC e com a sua vazão medida através de uma válvula Venturi de vidro, que está em processo de fabricação. A entrada de gás foi montada sem a válvula Venturi para realizar-se testes hidrodinâmicos iniciais com água e ar, conforme a Figura 16. Nestes testes o uso de pratos com corte de 10% mostrou-se inadequado, pois se afoga a coluna rapidamente.

A coluna de absorção construída está representada por um diagrama na Figura 17 e a foto do equipamento montado no LSTM na Figura 18, com todos os seus dispositivos. O gás é composto de uma mistura de CO<sub>2</sub> e ar. O CO<sub>2</sub> é proveniente de um cilindro com CO<sub>2</sub> 99%, com vazão controlada com o auxílio de um rotâmetro e o ar entra no sistema com o uso de dois ventiladores. A mistura das duas linhas de gás foi realizada numa caixa e a vazão do gás resultante é medida com o auxílio de um Venturi e controlado com uma válvula esfera. O solvente é mantido homogêneo com o auxílio de um agitador magnético e entra no sistema de absorção através de uma bomba dosadora peristáltica.

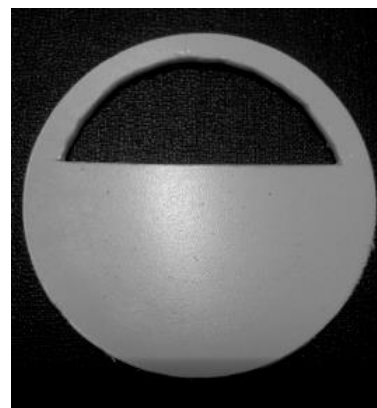




Figura 12 – Teste de bancada para avaliar a homogeneidade da suspensão de cinzas de madeira em água com o auxílio de uma bomba peristáltica dosadora e agitador magnético.



(a)



(b)

Figura 13 – Componentes do protótipo da coluna de pratos tipo chicana. (a) Tubos de acrílico de 50 mm de diâmetro interno e 80 mm; (b) Prato de PVC expandido de 60 mm de diâmetro e 23% de corte



Figura 14 – Protótipo da coluna de absorção de 8 pratos e tanque de armazenamento de suspensão de cinzas, com capacidade de 5 L



Figura 15 – Ventilador do tipo centrífugo para a fase gasosa



Figura 16 – Linha de entrada da fase gasosa, composta pela turbina, misturador de gases e válvula de esfera

Foi verificado experimentalmente que esta operação de absorção do gás carbônico com cinzas era mais eficiente quando era utilizada a suspensão de cinzas em água do que o lixiviado das cinzas. Isto justificou a utilização de colunas de absorção com chicanas. Evidentemente isto tornou a operação deste equipamento mais complexa do ponto de vista hidráulico, como pode se observar na descrição que segue, cujo esquema está ilustrado na Figura 17 e a na Figura 18.

Preparação da suspensão de cinzas:

A proporção entre a água e os sólidos foi a mesma utilizada na célula de absorção descrita no item 4.4.2 (1:100). A suspensão foi, então, colocada em um recipiente tipo Erlenmeyer, colocado na parte superior da montagem. Tomou-se o cuidado de manter os sólidos suspensos por meio de um agitador magnético que também suportava o recipiente.

Estabelecimento do fluxo da mistura gasosa:

Antes de se bombear a suspensão para dentro da coluna, o ventilador era acionado e sua vazão era estabelecida pela medida pela leitura do medidor de vazão do tipo Venturi (item IV da Figura 17), e controlada pela válvula localizada entre o Venturi e a coluna de pratos. O ventilador do tipo centrífugo pode ser visto na Figura 15, adaptado para as condições do equipamento. Já a válvula de controle era do tipo de esfera em PVC. A faixa de valores de vazão de ar foi estabelecida por meio de medidas experimentais que utilizavam ar e água, obtendo-se assim o valor máximo de vazão na qual ocorria um afogamento. Obviamente este valor dependia da área livre oferecida pela chicana. Esta área livre ou comumente chamada de área da janela foi determinada também experimentalmente. Inicialmente, por falta de melhores informações, adotou-se um percentual de área de janela de 10% da área para uma velocidade do gás da ordem de 1 m/s, valor usual em colunas de recheio. Verificou-se que esses 10% eram muito pouco, o afogamento ocorria numa velocidade do gás abaixo de 1m/s. Visualmente, pode-se observar que quando a área da janela era de 23% para essa velocidade o escoamento se dava de modo satisfatório: permitia uma variação de vazões tanto de líquido como de gás (flexibilidade) promovendo uma boa mistura de fases na borda da chicana.

Embora a concepção do processo fosse destinado à absorção do gás carbônico de uma mistura proveniente do processo de digestão, onde o gás insolúvel seria o metano, utilizou-se o ar no lugar do metano por duas razões: segurança e, como pode ser observado na Figura 9, o ar tem um valor para a constante de Henry relativamente próximo do valor para o metano.

Uma vez estabelecida a vazão de ar, passa-se a adicionar o gás carbônico. Um cilindro a alta pressão contendo gás carbônico puro, dotado de uma válvula de reguladora de vazão do tipo agulha era aberta e sua vazão medida por um rotâmetro (item III da Figura 17) e controlada pela válvula do cilindro. As proporções entre ar e gás carbônico utilizadas nos ensaios giraram em torno de 20 a 30 % em mol. O biogás contém em geral de 25 a 40% em mol de gás carbônico (FAVRE; BOUNACEUR; ROIZARD 2009). O gás carbônico utilizado era proveniente de um cilindro pressurizado que apresentava uma limitação na vazão de gás, a máxima vazão de gás carbônico proporcionava um teor de no máximo 45% de CO<sub>2</sub> na mistura gasosa.

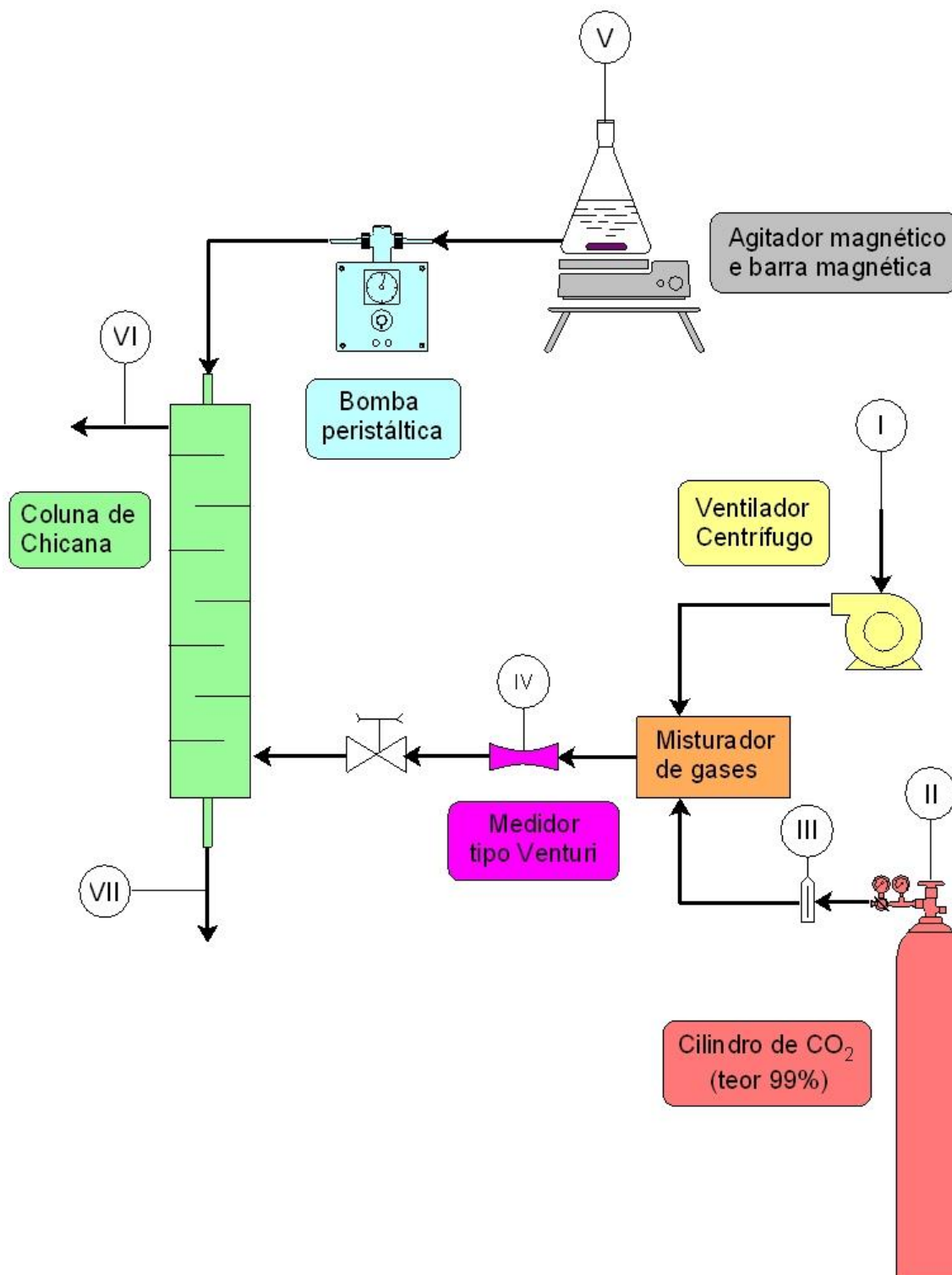


Figura 17 – Diagrama esquemático da coluna de absorção com chicanas desenvolvida para a absorção de CO<sub>2</sub> em suspensão de cinzas em água.  
 Legenda: (I) entrada de ar, (II) entrada de CO<sub>2</sub>; (III) medida da vazão de CO<sub>2</sub>, (IV) medida da vazão do gás de entrada na coluna de chicana, (V) entrada da suspensão de cinzas em água, (VI) saída dos gases, (VII) saída do líquido resultante da absorção.

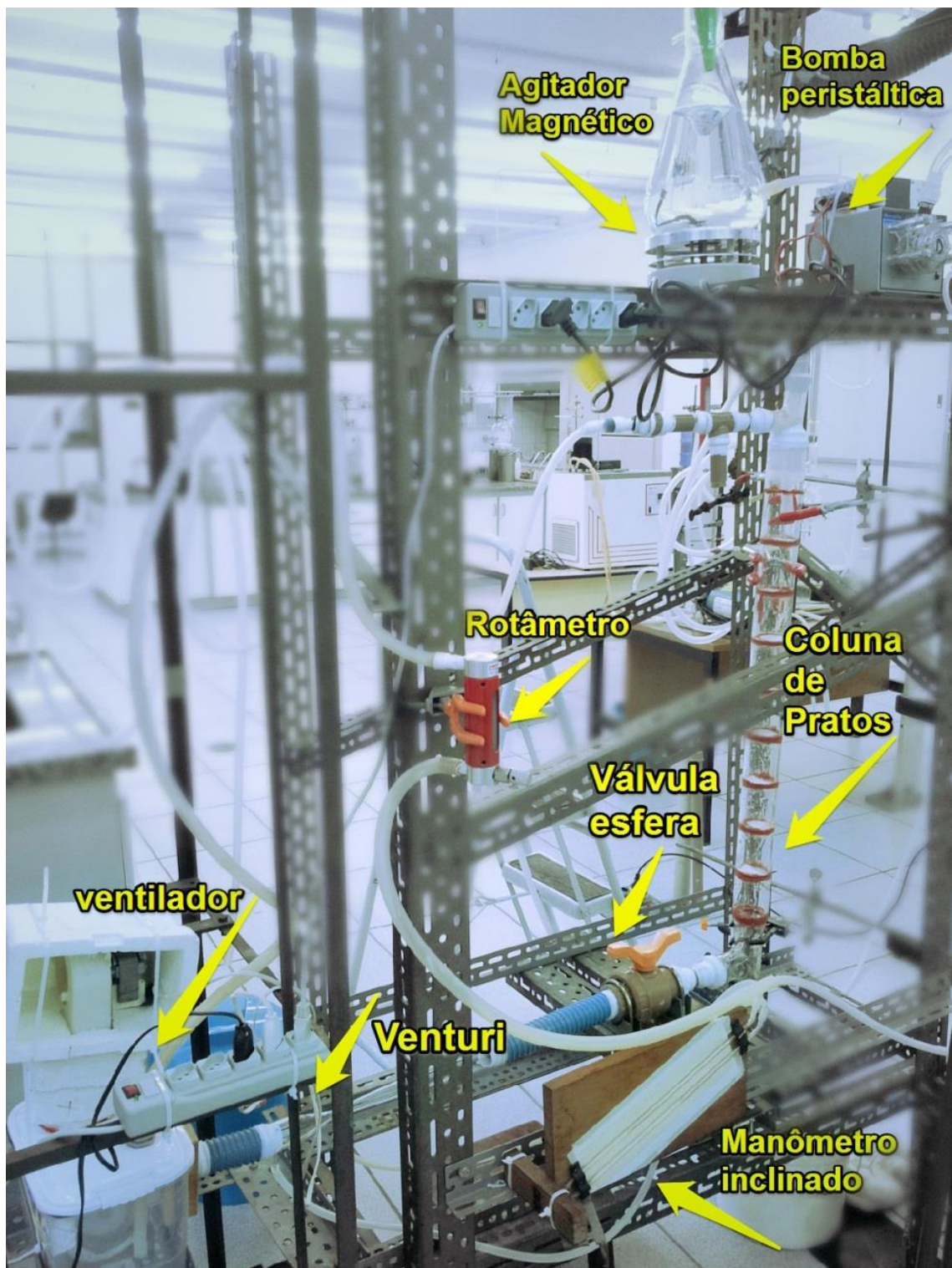


Figura 18 – Coluna de pratos utilizada para a absorção de CO<sub>2</sub>, com o ventilador, o Venturi e o manômetro inclinado para o ar, o rotâmetro para o CO<sub>2</sub>, a válvula de esfera para a entrada do gás na coluna, o agitador magnético e a bomba peristáltica para a entrada da suspensão na coluna.

## 3.5 MÉTODO DE AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

### 3.5.1 Avaliação dos resultados na célula de absorção

Os experimentos realizados neste trabalho possuem alguns procedimentos em comum que serão destacados:

- 1) Hipóteses adotadas:
  - a) A fase gasosa foi considerada uma mistura ideal de gases ideais, pois todos os testes foram realizados à temperatura e pressão ambientes;
  - b) Ao final do processo de absorção, todos os carbonatos foram convertidos em bicarbonatos;
- 2) Nos planejamentos dos testes, todas as concentrações estabelecidas foram pré-definidas com a meta de se obter uma diferença de massa de aproximadamente 2 gramas, para evitar erros provenientes da sensibilidade da balança;
- 3) As ferramentas estatísticas foram aplicadas conforme sugerido por Box; Hunter e Hunter (2005):
  - a) **Ordem de realização dos experimentos:** a sequência da realização de todos os experimentos foi sorteada, a ficar de forma aleatória e garantir a representatividade dos dados obtidos;
  - b) **Análise de resíduos:** para verificar se não existem erros sistemáticos nos testes;
  - c) **Teste t de Student:** para comparar dois procedimentos.

### 3.5.2 Simulação com avaliação hidrodinâmica da coluna de chicanas

Para a verificação hidrodinâmica da coluna foi empregado o simulador comercial ASPEN PLUS v.8.4, embora o programa não tenha um método de cálculo para colunas de chicanas, ele contempla métodos para os demais tipos de pratos (com

borbulhadores, perfurados, com válvulas Glitsch Ballast®, Koch Flexitray® e Nutter). Conforme método desenvolvido na indústria pelo professor Nasser (2014), as simulações foram feitas usando uma equivalência de áreas das chicanas em relação a um prato perfurado com um passe e com dimensões mínimas para a área perfurada, para a altura do vertedouro de saída do fluido, altura do *downcomer* e dimensões máximas para distância do *downcomer* à parede da torre e folga sob o *downcomer*.

A simulação desta coluna, equivalente à uma coluna de chicanas, utilizou os passos ilustrados na Figura 19, que seguiram a idéia de Nasser e Taqueda (2008).

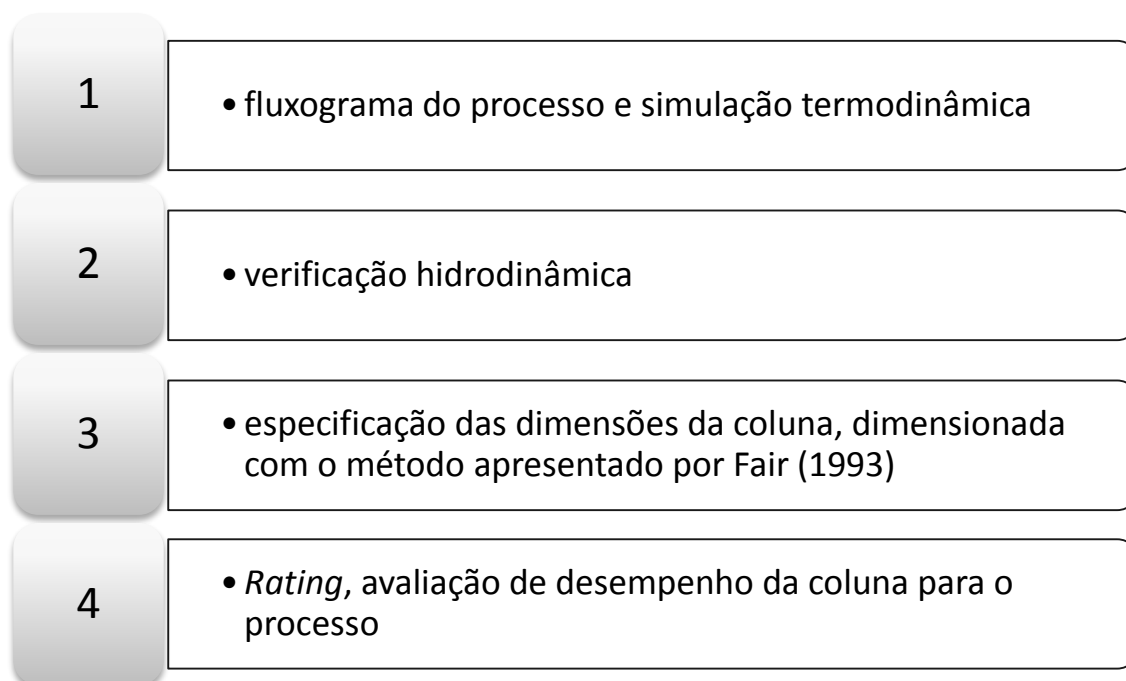


Figura 19 – Passo a passo para a simulação da coluna de chicanas empregada para absorção de CO<sub>2</sub> pela suspensão aquosa de cinzas de madeira

O primeiro passo resume-se à elaboração do fluxograma, seus componentes, as correntes de entrada e saída e os modelos cinéticos e das operações unitárias. O fluxograma (Figura 20) usa o modelo rigoroso RADFRAC (ASPEN PLUS v.8.4) para cálculo de operação de multiestágios de sistemas líquido-gás, apresenta as correntes de entrada e saída e com o condensador e refeedor desativados. O sistema CO<sub>2</sub>-cinzas de madeira-água foi substituído pelo sistema CO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> equivalente-água. As correntes de entrada e saída foram baseadas no estudo de caso apresenta no item 4.6.



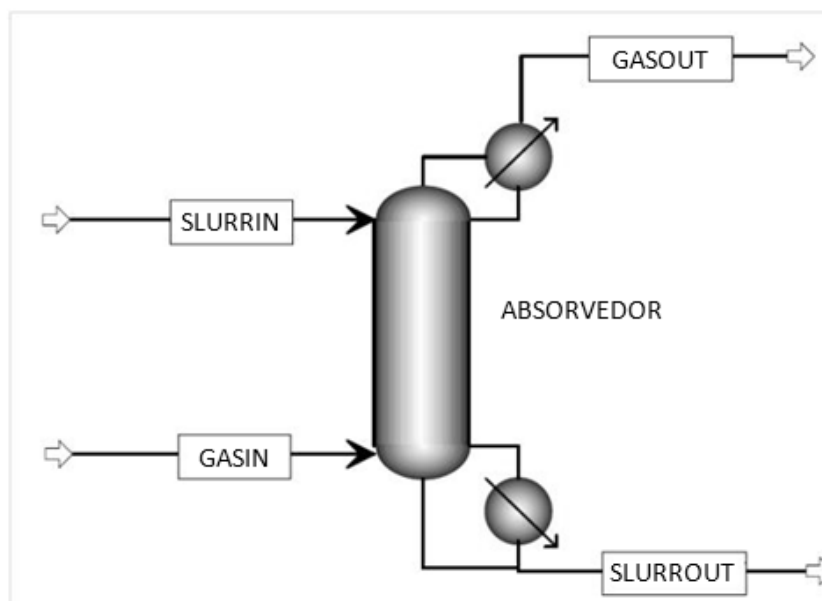
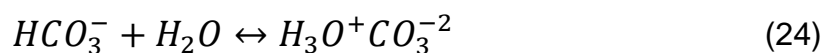


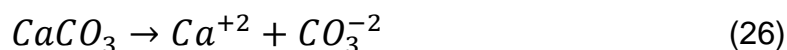
Figura 20 – Fluxograma empregado pelo simulador ASPEN PLUS v.8.4 para a verificação hidrodinâmica do processo de absorção de  $\text{CO}_2$  pela suspensão aquosa de cinzas de madeira. Legenda: SLURRIN: corrente de entrada de água e  $\text{CaCO}_3$ ; GASIN: corrente de entrada de  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ ; GASOUT: corrente de saída de  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ ; SLURROUT: corrente de saída de água e  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

As reações utilizadas são classificadas em: equilíbrio, dissociação e cinética, como apresentadas a seguir:

a) Reações de equilíbrio, Equações (23) a (25):



b) Reações de dissociação, Equações (26) e (27):



c) Reações de cinética, Equações (28) e (29):



O método de propriedades é uma coleção de métodos e modelos que o ASPEN PLUS usa para estimar as propriedades termodinâmicas e de transporte. A seleção de um método de propriedades apropriado é a chave da determinação da exatidão dos resultados da simulação. As propriedades termodinâmicas incluem a definição do equilíbrio líquido-vapor, a escolha do modelo de equilíbrio líquido-vapor e o modelo de equilíbrio eletrólito ELECNRTL utilizado pelo simulador comercial ASPEN PLUS.

### A. Equilíbrio Líquido-Vapor

Na condição de equilíbrio químico o sistema CO<sub>2</sub>–Carbonato–água, é tratado como uma mistura de solvente eletrolítico, o equilíbrio vapor-líquido é definido, a uma dada temperatura e pressão, pela Equação (30):

$$y_i \hat{\phi}_i^P = x_i \gamma_i H_i^{P^0} \exp\left(\frac{\bar{u}_i^\infty (P - P^0)}{RT}\right) \quad (30)$$

sendo

$H_{CO_2}^\infty$  a constante de Henry para o CO<sub>2</sub>, na diluição infinita;

$v_{CO_2}^\infty$  volume parcial do componente i, na diluição infinita, estimado pela correlação de Brelvi & O'Connell (1972)

$\gamma_i$  o coeficiente de atividade do componente i;

$x_i$  a fração molar na fase líquida;

$y_i$  a fração molar na fase vapor;

$\hat{\phi}_i$  a fugacidade do componente i, na fase vapor. (KNUUTILA et al., 2014).

Para a espécie solvente água o equilíbrio líquido - vapor é dado pela Equação (31):

$$y_s \hat{\phi}_s^P = x_s \gamma_s P_s^0 \exp\left(\frac{v_s (P - P_s^0)}{RT}\right) \quad (31)$$

em que  $v_s$  é o volume molar do solvente puro na temperatura do sistema e pressão de saturação. Os dados de pressão de vapor do componente puro e da água são citados em (KNUUTILA et al., 2014).

## B. Escolha do Modelo de Equilíbrio Líquido-Vapor

Para qualquer sistema, a escolha do modelo adequado do equilíbrio líquido-vapor é extremamente importante, pois ele fornecerá bom ajuste dos desvios da idealidade. Um guia para a escolha do modelo de equilíbrio é a árvore de decisão do manual de ASPEN PLUS (1999), recomendada por Carlson (1996) e apresentada na Figura 21. No caso do sistema Carbonato-CO<sub>2</sub>-água, a primeira decisão é sobre a polaridade do sistema. Como o sistema estudado é polar, a decisão seguinte é sobre a característica eletrolítica do sistema. Por isso, a decisão sobre do modelo é encerrada com a confirmação de ser um modelo eletrólito. No simulador ASPEN PLUS será adotado o modelo ELECNRTL.

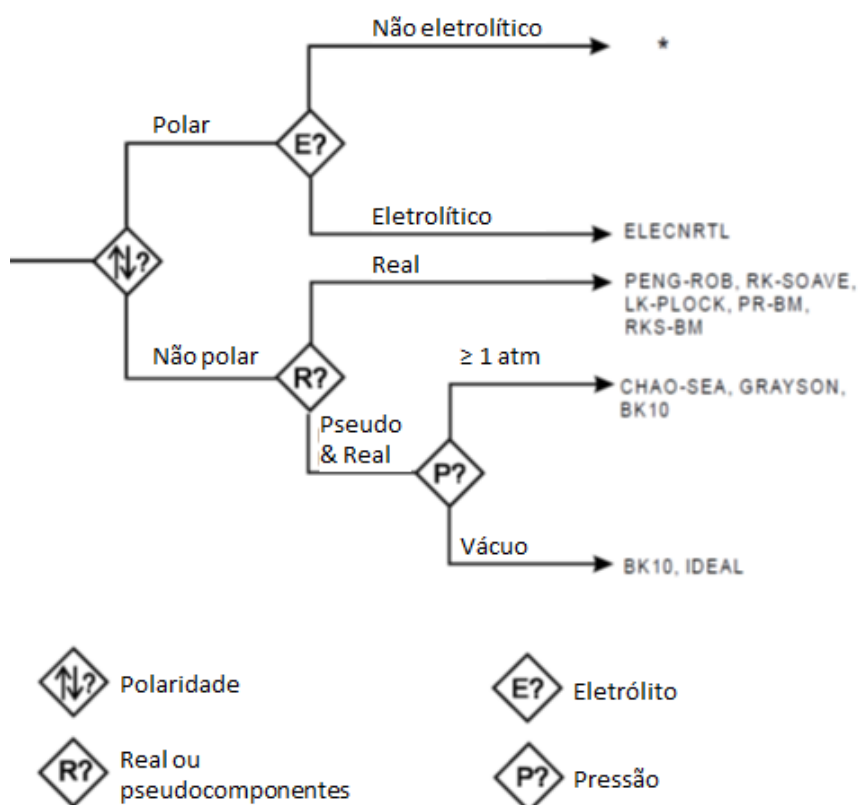


Figura 21 – Árvore de decisão com os passos iniciais para a selecionar o modelo de equilíbrio utilizado em um simulador. Adaptado de ASPEN PLUS (1999).  
 Legenda: (\*) continuação da árvore de decisão na figura da página 7-11 em ASPEN PLUS (1999).

### C. Modelo de Equilíbrio Eletrólito ELECNRTL

O modelo ELECNRTL, proposto por Chen et al. (1986), vem sendo aplicado pelo simulador ASPEN PLUS. Ele representa a energia de excesso de Gibbs, e pode-se calcular os coeficientes de atividade da fase líquida em sistema de misturas de solventes eletrolíticos. A Equação geral para o modelo ELECNRTL, esta representada pela Equação (32):

$$\frac{G_m^*E}{RT} = \frac{G_m^{*E,LR}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Bom}}{RT} + \frac{G_m^{*E,lc}}{RT} \quad (32)$$

O modelo ELECNRTL consiste de três contribuições.

1. A primeira é a contribuição de longo alcance, representada pela expressão de Pitzer-Debye-Hückel, que considera a contribuição devido à força eletrostática entre os íons.
2. A segunda contribuição, representada pela expressão de Born, considera a mudança de energia de Gibbs associada com as espécies iônicas para a mistura solvente, em diluição infinita, para uma solução aquosa, em diluição infinita.
3. A terceira contribuição é para a interpretação de curto alcance entre todas as espécies, representada pela expressão de composição local, obtida a partir do conceito da composição local, *nonrandom two-liquid* (NRTL), proposto por Renon et al. (1968), para soluções aquosas eletrolíticas.

A expressão de Pitzer-Debye-Hückel para a energia de excesso de Gibbs é dada pelas Equações (33a), (33b) e (33c):

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = -\left(\sum_i x_i\right) \cdot \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho}\right) \cdot \ln\left(1 + \rho I_x^{1/2}\right) \quad (33a)$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2\pi N_0 d_s}{1000}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_s \kappa T}\right)^{3/2} \quad (33b)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \quad (33c)$$

A expressão de Born para a energia de excesso de Gibbs é dada pela Equação (34):

$$\frac{G_m^{*E,Bom}}{RT} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left( \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (34)$$

em que  $\epsilon_w$  é constante dielétrica da água,  $r_i$  Born raios iônico das espécies  $i$

A contribuição local  $\frac{G_m^{*E,lc}}{RT}$ , é expressa pela Equação (35):

$$\begin{aligned} \frac{G_m^{*ENRTL}}{RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} T_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_C X_C \sum_{a'} \left( \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jca'C} T_{jC,a'C}}{\sum_k X_k G_{kC,a'C}} + \\ & \sum_a X_a \sum_{C'} \left( \frac{XC}{\sum_{C''} XC''} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,C'a} T_{ja,C'a}}{\sum_k X_k G_{ka,C'a}} \end{aligned} \quad (35)$$

Substituindo as equações, tem-se o modelo atual aplicado para determinar o coeficiente de atividade de soluções eletrolíticas.

O coeficiente de atividade para qualquer espécie é determinado a partir da derivada parcial aplicada (Equação (36)):

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Bom} + \ln \gamma_i^{*lc} \quad (36)$$

Pode-se observar na Figura 22 e Figura 23 as dimensões características dos pratos perfurados e a nomenclatura empregada no ASPEN PLUS:

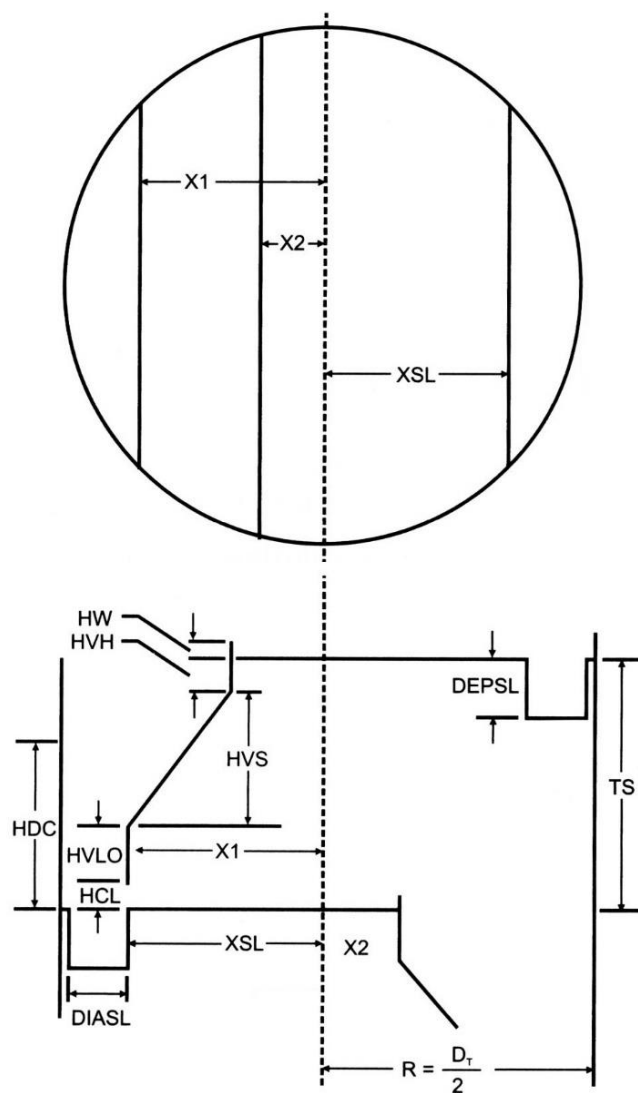


Figura 22 – Esquema de um prato com um *downcomer* lateral.

Legenda:

X1: distância do centro da torre à borda do fundo do *downcomer*;

X2: distância do centro da torre ao vertedouro;

XSL: distância do centro da torre até o pote de selagem,

DEPSL: profundidade do pote de selagem;

TS: espaçamento entre os pratos;

HW: altura do vertedouro de saída;

HVH: altura acima da inclinação, em *downcomers* retos esta altura é igual a zero;

HVS: altura da inclinação do *downcomer*;

HVLO: distância final da inclinação ao fundo do *downcomer*;

HCL: folga sob o *downcomer*;

HDC: altura de líquido desaerado no *downcomer*;

DIASL: diâmetro interno do pote de selagem;  $D_T$ : diâmetro da torre;

R: raio da torre.

Adaptado de Caldas et al. (2007)

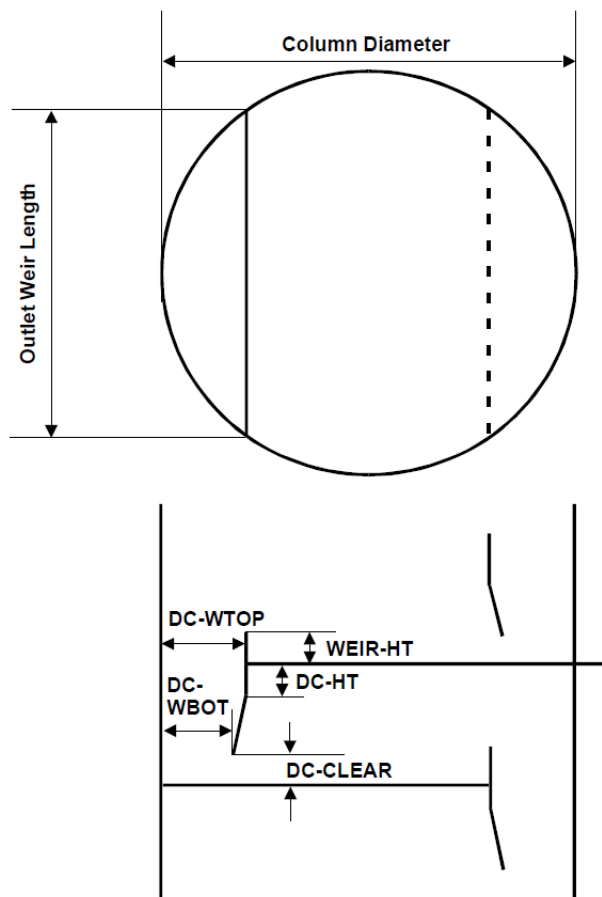


Figura 23 – Esquema do prato com um *downcomer* lateral no simulador ASPEN PLUS v.8.4.

Legenda:

WEIR-HT: altura do vertedouro de saída;

DC-HT: altura acima da inclinação, em *downcomers* retos esta altura é igual a zero;

DC-WTOP: distância do *downcomer* à parede da torre na parte superior;

DC-WBOT: distância do *downcomer* à parede da torre na parte inferior;

DC-CLEAR: folga sob o *downcomer*.

Adaptado de Aspen Plus (1998)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios realizados. Serão abordados os temas de caracterização das cinzas de madeira, desenvolvimento de um equipamento que forneça a capacidade de absorção das suspensões de cinzas de madeira em água, validação do equipamento desenvolvido, montagem e validação de uma coluna de pratos no laboratório para o estudo da absorção de CO<sub>2</sub> por soluções alcalinas e suspensões de cinzas de madeira em água.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

Com a finalidade de realizar uma caracterização simples que auxilie em uma previsão preliminar da capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>, foi estudado a influência da filtração na determinação de carbonato de cálcio equivalente (CCE) para as cinzas de madeira.

Os principais resultados de cada experiência são apresentados na Tabela 7. O título de cada coluna da tabela indica a descrição de cada experimento, se possui a etapa de filtração, a massa de cinzas medida, o volume do titulante e a porcentagem de carbonato de cálcio equivalente (CCE) encontrada para cada amostra.

Tabela 7 – Dados dos experimentos para caracterização das cinzas de madeira.

#	Filtração	Massa de Cinzas (g)	Volume de NaOH (mL)	CCE (%)
1	Sem	10,034	18,30	76,3
2	Sem	10,032	19,15	74,1
3	Sem	10,011	18,95	74,8
4	Sem	10,034	18,15	76,7
5	Sem	10,011	18,90	74,9
6	Com	10,191	17,95	76,0
7	Com	10,021	18,10	76,9
8	Com	10,030	18,60	75,6
9	Com	0,9935	18,85	75,6
10	Com	10,026	17,65	78,0



Aplicando a estatística t de Student foi possível encontrar os valores apresentados na Tabela 8: os valores das médias da porcentagem de CCE dos experimentos feitos sem a etapa de filtração ( $m_s$ ) e com a etapa de filtração ( $m_c$ ), os valores de t tabelado ( $t_{\text{tabelado}}$ ), t calculado a partir das médias obtidas ( $t_{\text{calculado}}$ ), o nível de significância ( $\alpha$ ) e os graus de liberdade ( $\nu$ ).

Aplicando o teste t de student com 8 graus de liberdade, observou-se que o valor de  $|t_{\text{tabelado}}|$  é maior do que  $|t_{\text{calculado}}|$ , concluindo-se que não existe diferença significativa entre os dois métodos. Por isso, todos os demais experimentos foram realizados com a titulação potenciométrica sem filtração prévia.

Tabela 8 – Resultados da estatística t para a comparação dos testes da porcentagem de carbonato de cálcio equivalente.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
$m_s$	75,36 +/- 1,16
$m_c$	76,42 +/- 1,09
$t_{\text{tabelado}}$	-2,306
$t_{\text{calculado}}$	-1,578
$\alpha$	0,025
$\nu$	8

## 4.2 DESENVOLVIMENTO DA CÉLULA DE ABSORÇÃO

O protótipo utilizado para o desenvolvimento do equipamento e dos procedimentos experimentais para se obter a capacidade de absorção das cinzas de madeira é apresentado na Figura 24.

As dificuldades encontradas na primeira célula de absorção montada foram o acúmulo de cinzas nas laterais do erlenmeyer, o que prejudicava o processo de absorção, além da localização da pedra porosa na boca central da vidraria, tornando ineficiente a inserção de gás na solução. Observou-se também que um volume significativo de gás na vidraria prejudicava a confiabilidade das massas obtidas, uma vez que a massa molar do  $\text{CO}_2$  (44 g/mol) é maior que a do ar atmosférico

(aproximadamente 29 g/mol) e esse aumento não estava vinculado à absorção de  $\text{CO}_2$ , mas sim à substituição do ar atmosférico pelo gás carbônico.

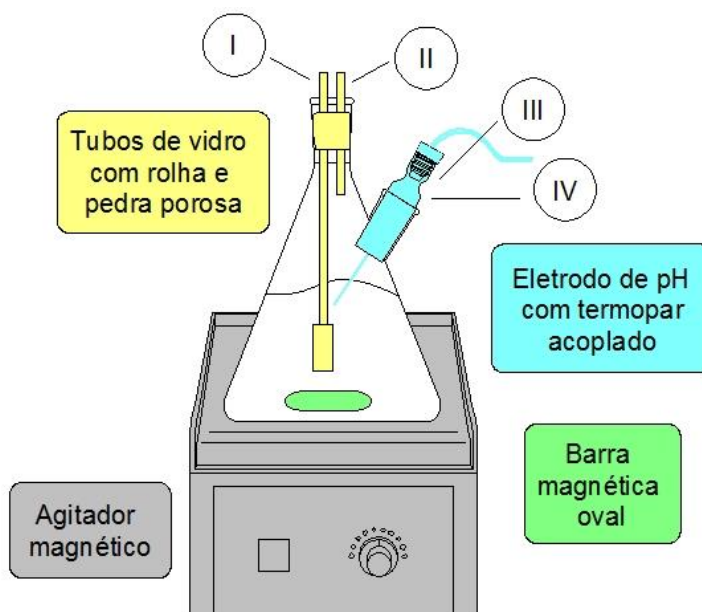


Figura 24 - Protótipo da célula de absorção de  $\text{CO}_2$ , utilizando um erlenmeyer.  
 Legenda: (I) entrada dos gases; (II) saída dos gases; (III) peagômetro e (IV) termopar.

A partir dessa avaliação, percebeu-se que utilizando um balão volumétrico com três bocas, uma central e duas laterais (todas fechadas e vedadas com fita de teflon), e uma barra magnética oval, melhoram-se a agitação e a absorção, já que a geometria do equipamento favorecia a eliminação de pontos de acúmulo, o agitador oval formava um vórtice que aumentava a retenção (*holdup*) das bolhas de gás e a mudança da pedra porosa para a boca lateral também aumentava a retenção de  $\text{CO}_2$  na solução.

A partir das considerações relatadas anteriormente, construiu-se o projeto definitivo da célula de absorção cujo esquema está apresentado na Figura 25. A única saída de gás está localizada no cabeçal tipo Dreschel, onde foi colocado um algodão para evitar a perda de solução. Este cabeçote foi confeccionado especialmente para esta pesquisa.

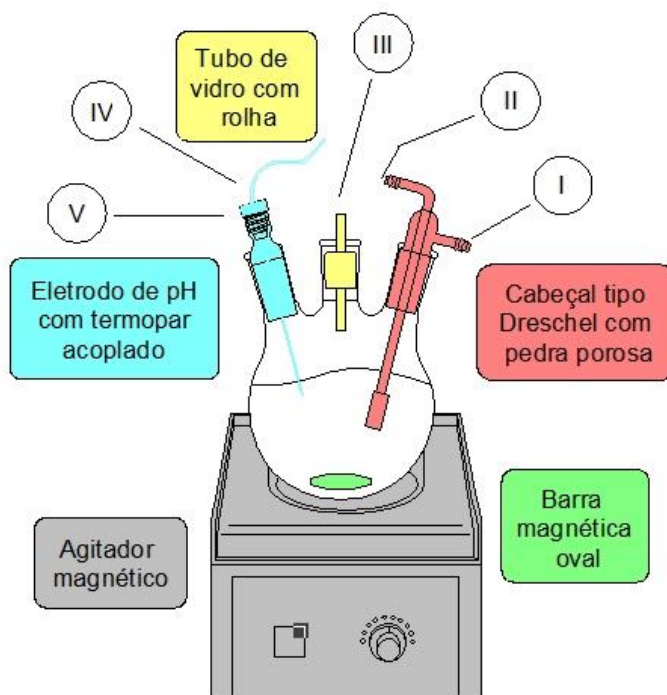


Figura 25 - Célula de absorção de  $\text{CO}_2$  com balão volumétrico.  
 Legenda: (I) entrada de  $\text{CO}_2$ ; (II) saída dos gases; (III) entrada de ar; (IV) peagômetro e (V) termopar.

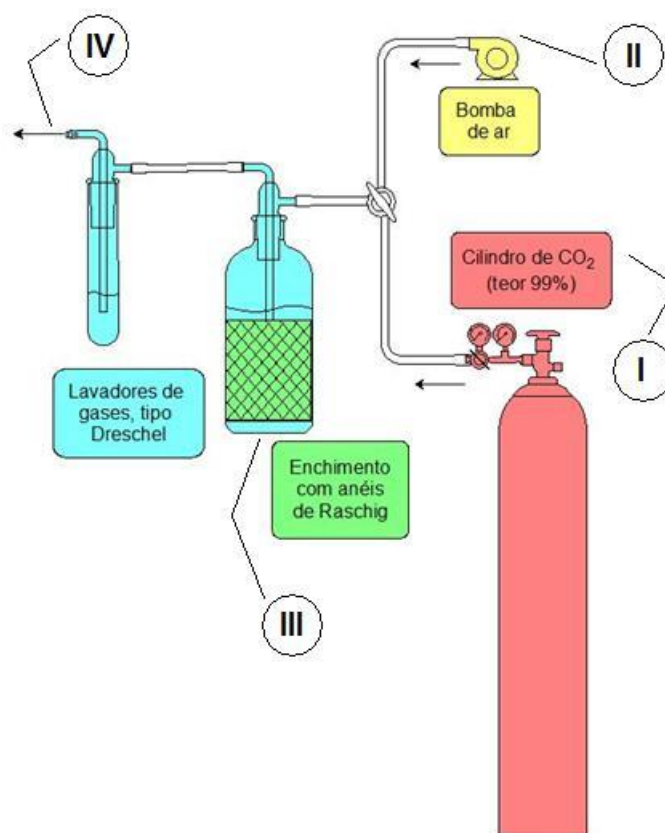


Figura 26 - Componentes do pré-tratamento de gases.  
 Legenda: (I) Entrada de  $\text{CO}_2$ ; (II) Entrada de ar; (III) Água; (IV) Saída dos gases saturados.

Ao se realizar testes exploratórios de funcionamento da célula de absorção, montou-se uma aparelhagem de saturação da linha de gás que entra na célula, para evitar perda de água que não está relacionada com o processo de absorção estudado. Para garantir a vedação do equipamento e verificar a sua reprodutibilidade, após um experimento adicionando  $\text{CO}_2$ , adicionava-se ar a partir de um pequeno compressor. Voltava-se a injetar  $\text{CO}_2$  e verificou-se que a massa final do equipamento com uma solução saturada de bicarbonatos era a mesma. A Figura 26 apresenta os equipamentos utilizados no pré-tratamento dos gases utilizados.

Os testes de validação com água e soluções de  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foram realizados com a célula de absorção da Figura 27, na qual o  $\text{CO}_2$  foi introduzido através de uma bexiga, garantindo baixas vazões de gás para a melhor visualização do processo. Em testes exploratórios não foram observadas perdas de água, devido ao uso de  $\text{CO}_2$  sem pré-tratamento de saturação com água.

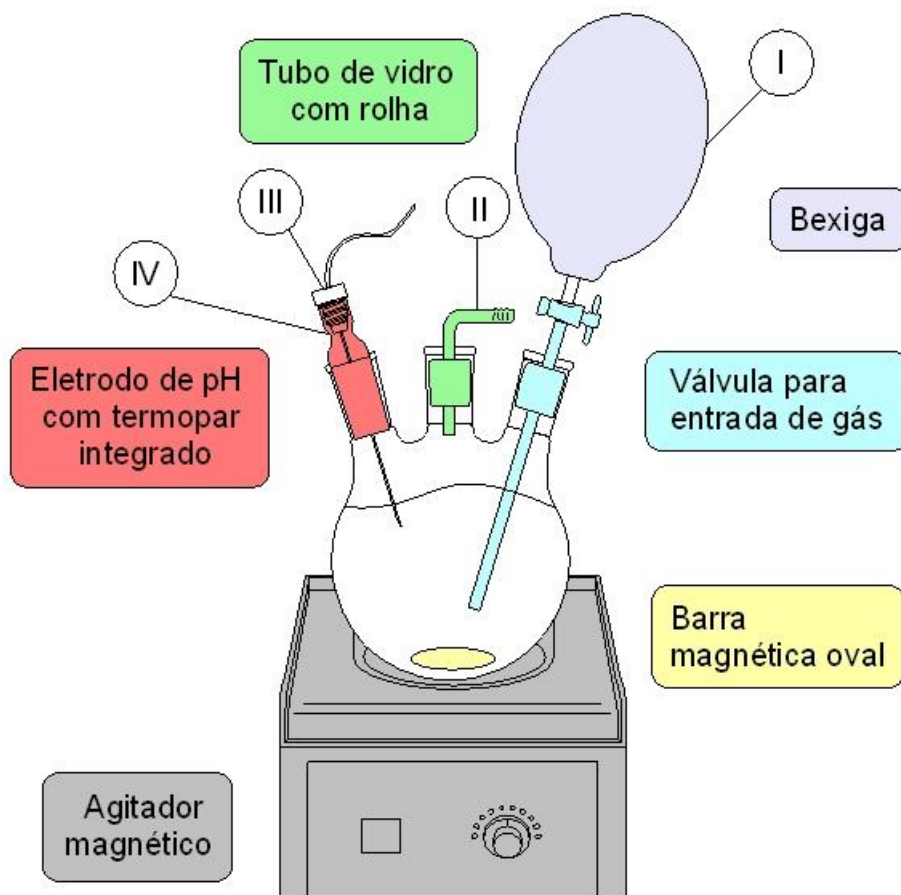


Figura 27 - Esquema da célula de absorção sem pré-tratamento dos gases de entrada.  
Legenda: (I) entrada de  $\text{CO}_2$ ; (II) saída dos gases; (III) peagômetro e (IV) termopar.

#### 4.2.1 Reagentes utilizados

O Gás Carbônico (Fabricante: Linde; concentração 99,9%, fórmula molecular:  $\text{CO}_2$ ; massa molar: 44 g/mol) foi um dos reagentes utilizados, assim como o ar. A fonte de carbonatos foram cinzas de madeira (cinza de madeira oriundas de queima natural).

#### 4.2.2 Equipamentos

Os equipamentos empregados foram:

- a) Balança analítica Shimadzu (precisão de 0,0001 g)
- b) Balança de precisão Gehaka (precisão de 0,01 g)
- c) Eletrodo de pH com termopar acoplado
- d) Agitador magnético e barra magnética oval
- e) Balão volumétrico de três bocas (500 mL)
- f) Cabeçal tipo Dreschel com pedra porosa
- g) Compressor de ar para aquário

Empregou-se também: mangueiras, rolhas, algodão, Lavador de gases (trap) com recheio de anéis de Raschig, béquer, proveta (capacidade de 500 mL), fita veda rosca, cronômetro, garras e suporte, pinça, pote plástico e metálico.

### 4.3 TESTES DE VALIDAÇÃO NA CÉLULA DE ABSORÇÃO

A partir do projeto definitivo da célula de absorção, diversos testes foram realizados para validar os resultados de capacidade de absorção fornecidos. Cada fator que pudesse alterar o peso final da célula após um ensaio de absorção foi testado. Por isso, verificou-se a aplicação da lei dos gases ideais e a lei de Henry. Por fim, foram realizados testes de absorção de  $\text{CO}_2$  por soluções de hidróxido de sódio e de carbonatos.

#### 4.3.1 Teste de validação com apenas troca gasosa

Ao saturar a célula de absorção com  $\text{CO}_2$ , para garantir somente a presença de bicarbonatos, altera-se a composição gasosa dentro da célula. Realizaram-se testes com a célula vazia para verificar a hipótese de se considerar uma mistura ideal de gases ideais.

O sistema empregado pode ser observado na Figura 28 onde apenas injetou-se  $\text{CO}_2$  até ser constatado peso constante. Foram utilizadas duas balanças para a pesagem (analítica e eletrônica), mas não foram observadas diferenças significativas.



Figura 28 - Fotografia do sistema empregado para a realização dos testes de troca gasosa.

Os resultados dos ensaios realizados sem líquido (SL) estão apresentados na Tabela 9, sendo que o volume de gás considerado foi obtido através de medidas volumétricas com água e a massa foi a fornecida pela balança eletrônica de precisão (marca Gehaka, com precisão de 0,01 g). Na Figura 29 estão apresentadas as diferenças da massa teórica com a obtida nos ensaios. Pode-se considerar que a

hipótese adotada foi válida, pois os resíduos são tanto positivos, quanto negativos. Vale ressaltar que as diferenças são da ordem de grandeza da precisão da balança utilizada para as medições.

Tabela 9 – Resultados dos testes de validação com troca gasosa entre ar e CO<sub>2</sub> em condições ambientes.

Experimento	Temperatura (°C)	Volume de gás (mL)	Diferença de massa teórica (g)	Diferença de massa obtida (g)	Massa residual (g)
SL1	18,0	285	0,167	0,157	-0,010
SL2	18,0	285	0,167	0,150	-0,016
SL3	20,1	285	0,166	0,183	0,018
SL4	20,7	285	0,165	0,170	0,005
SL5	20,0	285	0,166	0,193	0,027
SL6	20,0	285	0,166	0,154	-0,012

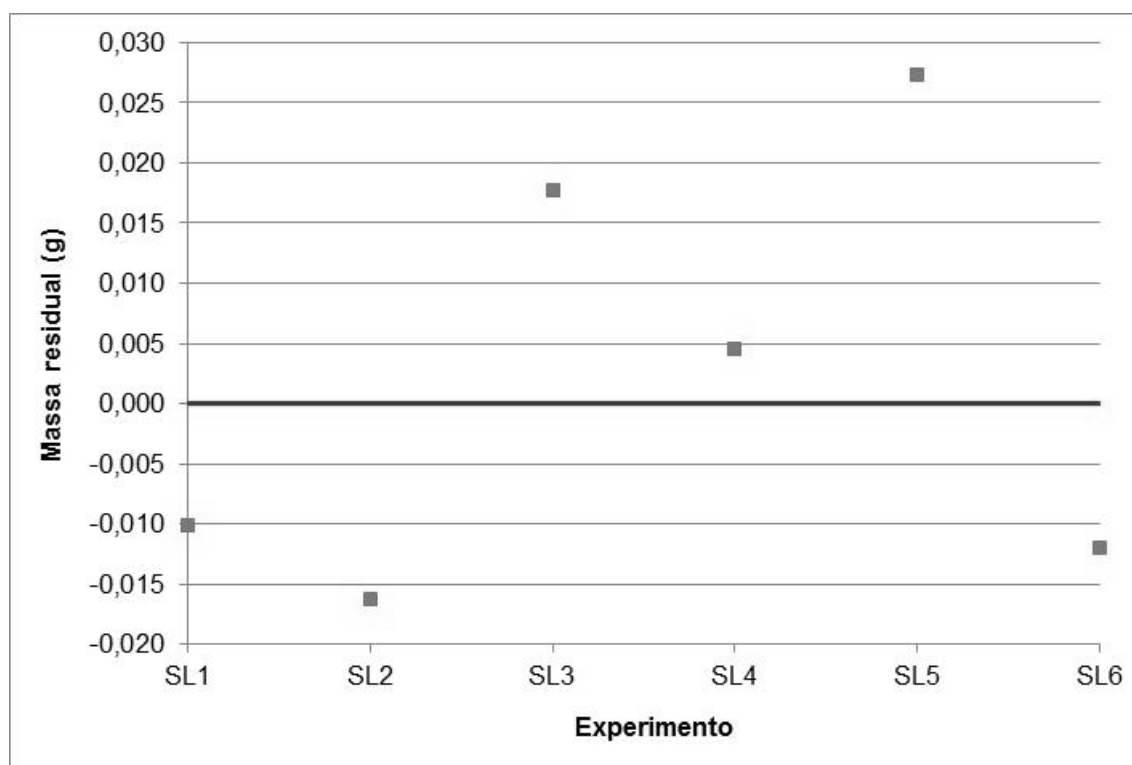


Figura 29 - Valores residuais de massa dos testes de validação com troca gasosa entre ar e CO<sub>2</sub> em condições ambientes.

### 4.3.2 Testes de validação com água

Nestes testes foi verificada a aplicação da Lei de Henry, pois a concentração de CO<sub>2</sub> na água aumenta, conforme se aumenta a pressão parcial de CO<sub>2</sub>. Foram realizados testes com diversos volumes de água na célula de absorção. A diferença de massa devido ao aumento de CO<sub>2</sub> na fase gasosa foi contabilizada.

Os resultados estão apresentados na Tabela 10 e as massas residuais estão apresentadas na Figura 30. Verifica-se o comportamento quase aleatório dos resíduos (maior número de resíduos negativos) e na Figura 31 apresentam-se as massas residuais em função de volume do líquido.

Não foi observada nenhuma tendência em função de volume empregado, mas os resíduos tendem ser mais negativos do que positivos. Como grande concentração dos pontos está ao redor do valor nulo, considera-se este método válido para ser aplicada nos testes de absorção.

Tabela 10 – Resultados dos testes de absorção de CO<sub>2</sub> em água destilada a pressão ambiente.

<b>Experimento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Volume de água (mL)</b>	<b>Diferença de massa teórica (g)</b>	<b>Diferença de massa obtida (g)</b>	<b>Massa residual (g)</b>
<b>W1</b>	18,6	250	0,428	0,330	-0,098
<b>W2</b>	18,1	250	0,435	0,363	-0,071
<b>W3</b>	19,7	200	0,362	0,357	-0,005
<b>W4</b>	20,7	200	0,354	0,343	-0,010
<b>W5</b>	18,5	150	0,325	0,287	-0,038
<b>W6</b>	18,6	150	0,324	0,150	-0,174
<b>W7</b>	18,8	150	0,322	0,297	-0,025
<b>W8</b>	20,9	150	0,304	0,327	0,022
<b>W9</b>	22,3	200	0,340	0,340	0,000
<b>W10</b>	22,2	200	0,341	0,273	-0,067
<b>W11</b>	21,7	250	0,390	0,400	0,010
<b>W12</b>	22,0	250	0,387	0,357	-0,031
<b>W13</b>	21,3	250	0,395	0,410	0,015



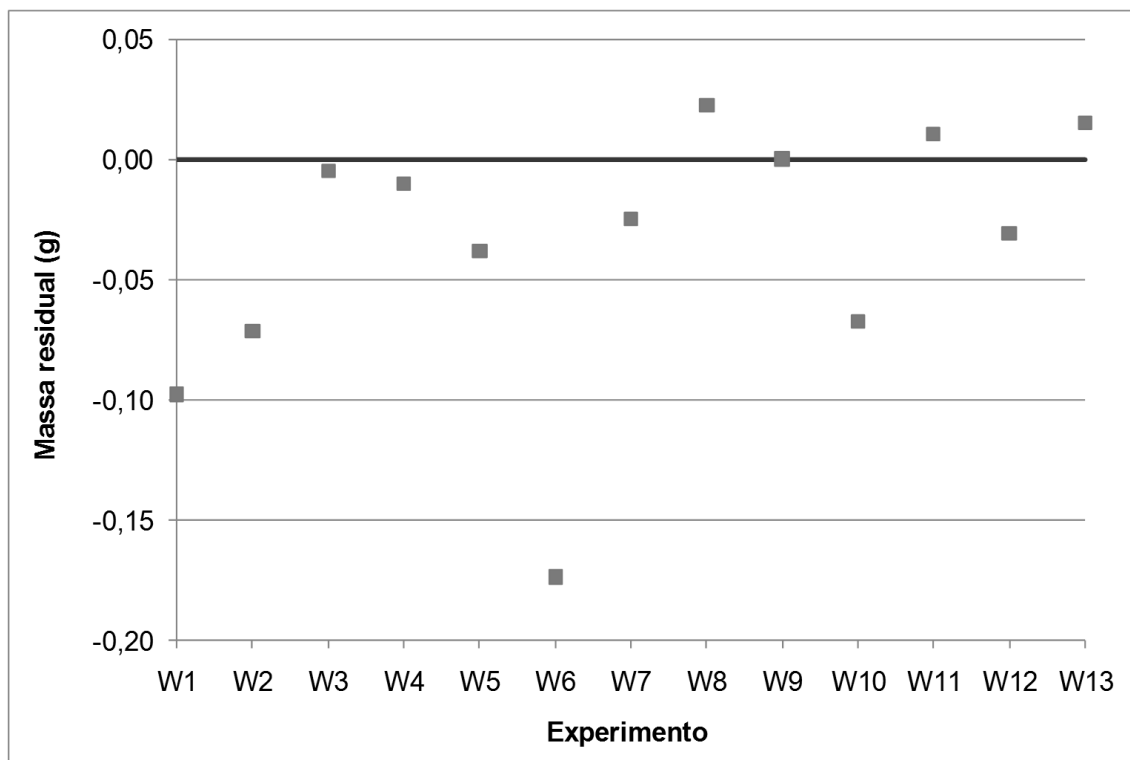


Figura 30 - Valores residuais de massa dos testes de validação da absorção de CO<sub>2</sub> pela água em condições ambiente.

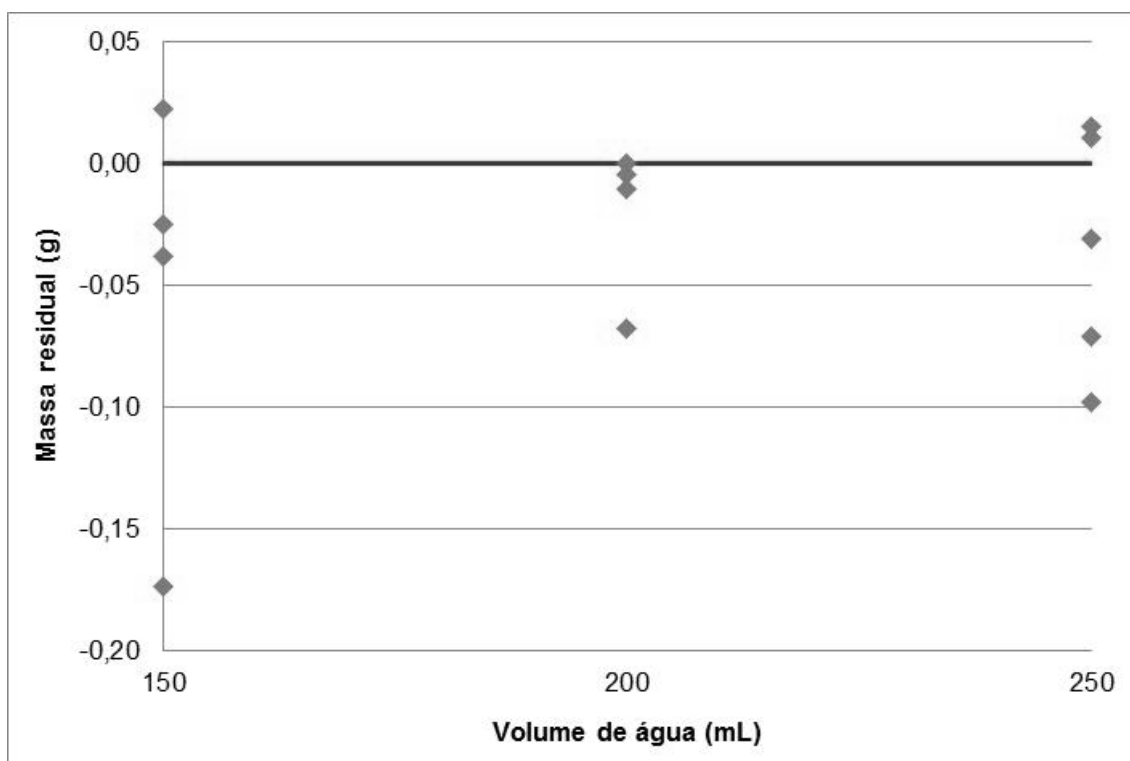


Figura 31 - Valores residuais de massa dos testes de validação da absorção de CO<sub>2</sub> pela água, em função do volume de água na célula de absorção, em condições ambientes.

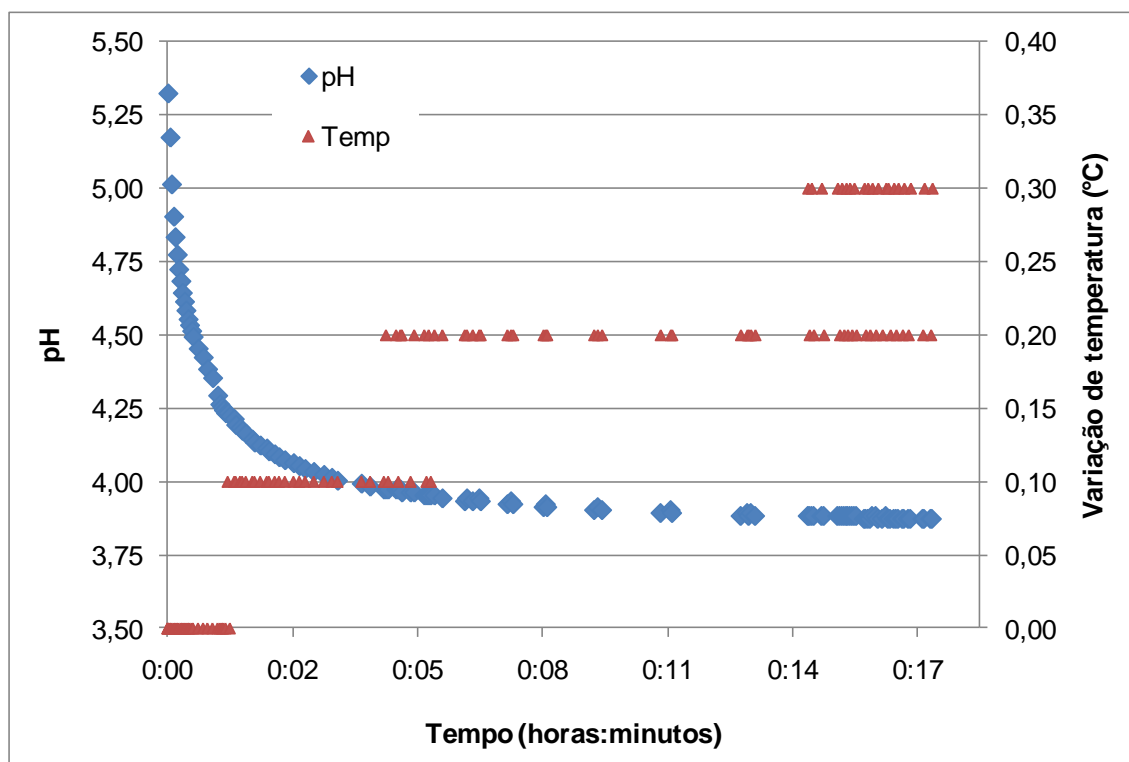


Figura 32 - Curvas de pH e temperatura do ensaio W9 do teste de validação da absorção de CO<sub>2</sub> pela água em condições ambientes.

Na Figura 32 estão apresentados os perfis de pH e de temperatura de um dos experimentos realizados. Pode-se observar pequena variação de temperatura e a curva de pH com o formato de uma curva exponencial.

#### 4.3.3 Testes de Validação com NaOH

Para as soluções de carbonatos deve-se considerar a força iônica ao se aplicar a lei de Henry. O método sugerido por Butler (1991) foi testado com ensaios de absorção de NaOH na célula de absorção. Os parâmetros adotados estão apresentados na Tabela 11 e os resultados finais dos ensaios na Tabela 12. Os cálculos consideraram a diferença de peso referente à mudança de composição gasosa na célula, o aumento da solubilidade de CO<sub>2</sub> e a dependência da lei de Henry com a força iônica da solução de eletrólitos.

Tabela 11 – Parâmetros utilizados nos cálculos do teste de validação da absorção de CO<sub>2</sub> por NaOH, em condições ambientes.

<b>Constantes utilizadas</b>		
<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
pK <sub>H</sub> (15 °C)	mol L <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup>	1,33
pK <sub>H</sub> (20 °C)	mol L <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup>	1,41
pK <sub>H</sub> (25 °C)	mol L <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup>	1,47
b (20 °C)	L mol <sup>-1</sup>	0,105
pCO <sub>2</sub> ambiente	atm	10 <sup>-3,5</sup>
Volume de gás	mL	85

São exibidas na Figura 33 as curvas de temperatura e pH registradas ao longo do ensaio Sod4. As curvas observadas nos outros ensaios com NaOH apresentam comportamento semelhante e por isso foram omitidas.

A curva da reação possui claramente dois pontos de inflexão. Considerando o pH em que cada um se encontra, é possível afirmar que tratam-se dos pontos de viragem da formação do carbonato de sódio e do bicarbonato de sódio, respectivamente.

Tabela 12 – Resultados dos testes de absorção de CO<sub>2</sub> por NaOH em condições ambientes.

<b>Parâmetro</b>	<b>Testes de Validação</b>				
	<b>Experimento</b>				
	<b>Sod1</b>	<b>Sod2</b>	<b>Sod3</b>	<b>Sod4</b>	<b>Sod5</b>
<b>Massa NaOH (g)</b>	2,97	2,00	2,98	2,04	3,01
<b>[NaOH] (mol/L)</b>	0,37	0,25	0,37	0,26	0,37
<b>Volume de água (mL)</b>	200	200	200	200	200
<b>Tempo (min)</b>	134	94	185	75	89
<b>CO<sub>2</sub> consumido por massa de NaOH (g CO<sub>2</sub>/g NaOH)</b>	1,06	1,08	1,09	1,07	1,07
<b>Massa residual (g)</b>	-0,039	-0,013	-0,007	-0,023	-0,028

O calor de reação da formação do carbonato é superior ao do bicarbonato, como pode ser observado no perfil de temperatura da Figura 33. Observa-se um alto incremento de temperatura no estágio inicial da reação (formação do carbonato), uma fase de manutenção da temperatura (formação do bicarbonato) e queda da temperatura (solubilização do  $\text{CO}_2$  na água)

A massa de  $\text{CO}_2$  consumida por grama de  $\text{NaOH}$  apresentou em média um desvio de apenas 2,2 % do calculado teoricamente, que é de 1,1 g  $\text{CO}_2$  por 1,0 g  $\text{NaOH}$ . A Figura 34 apresenta os valores residuais de massa dos testes de absorção com soluções de  $\text{NaOH}$ . Observa-se um erro sistemático, pois todos os resíduos são negativos. As alternativas que devem ser investigadas na continuidade deste trabalho são: a constante de força iônica aplicada; a presença de apenas bicarbonatos da solução final; e possíveis erros experimentais decorrentes da característica higroscópica do  $\text{NaOH}$ .

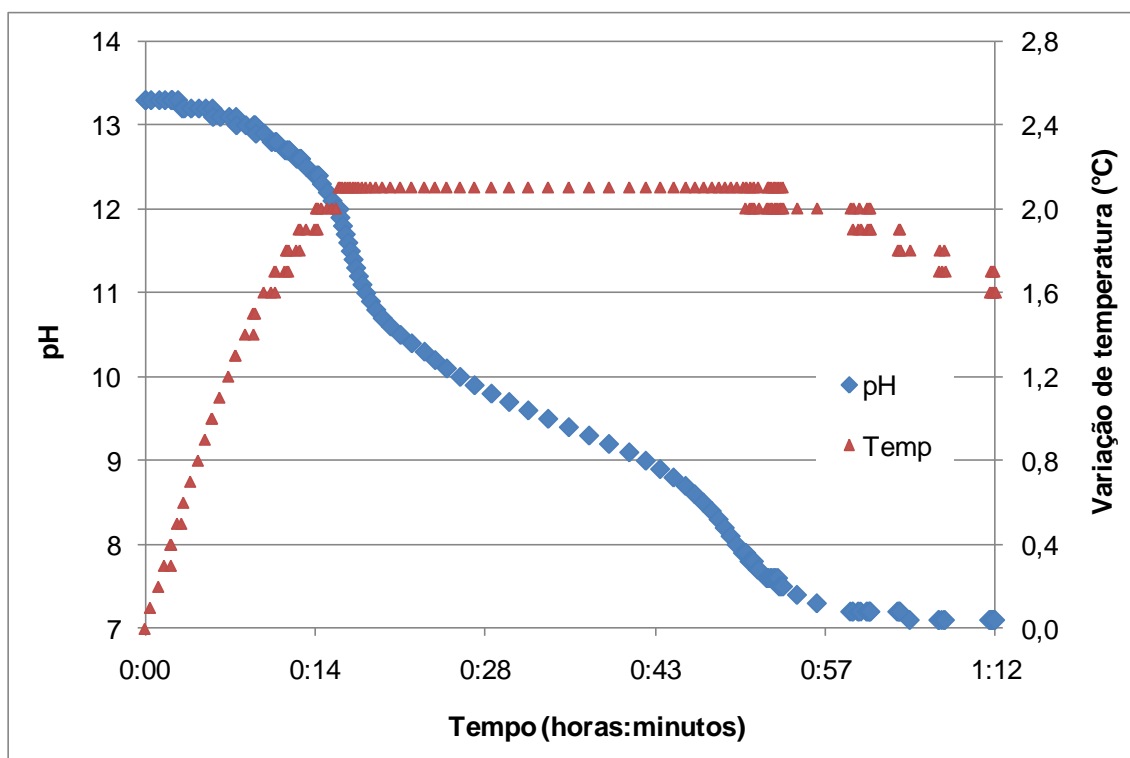


Figura 33 - Curvas de pH e temperatura do ensaio Sod4 do teste de validação de absorção de  $\text{CO}_2$  pela solução de  $\text{NaOH}$  em condições ambientes.

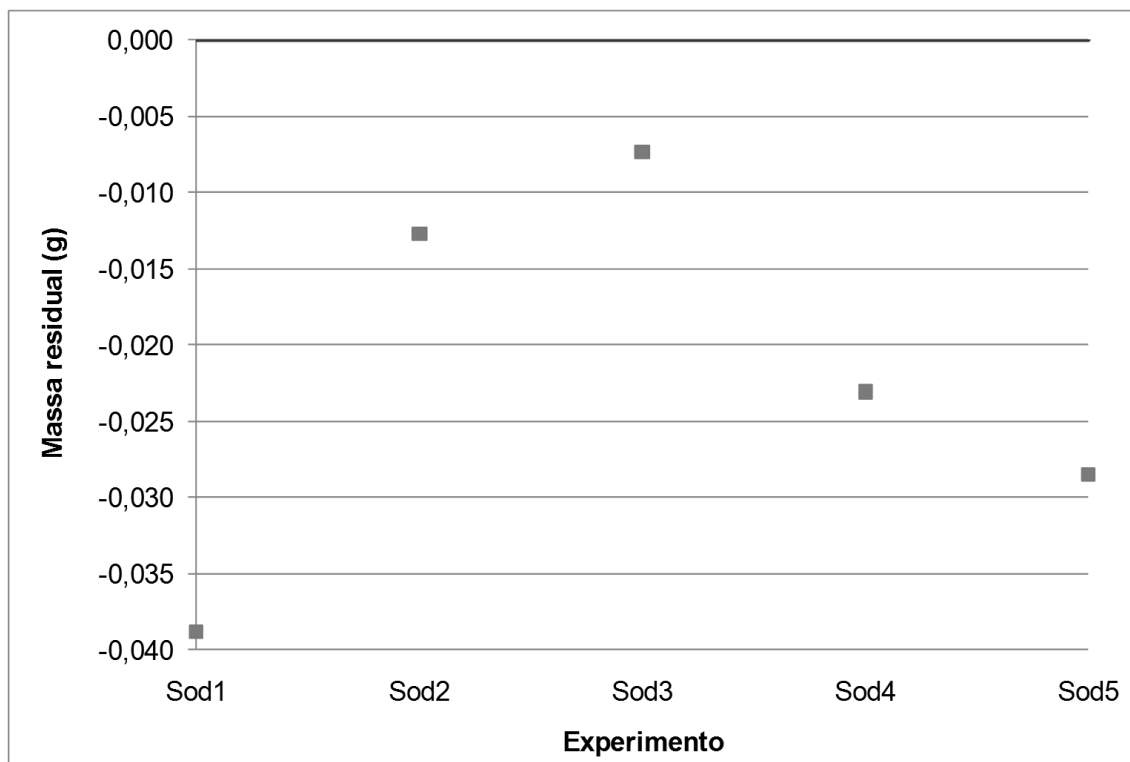


Figura 34 - Valores residuais de massa dos testes de validação de absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de NaOH em condições ambientes.

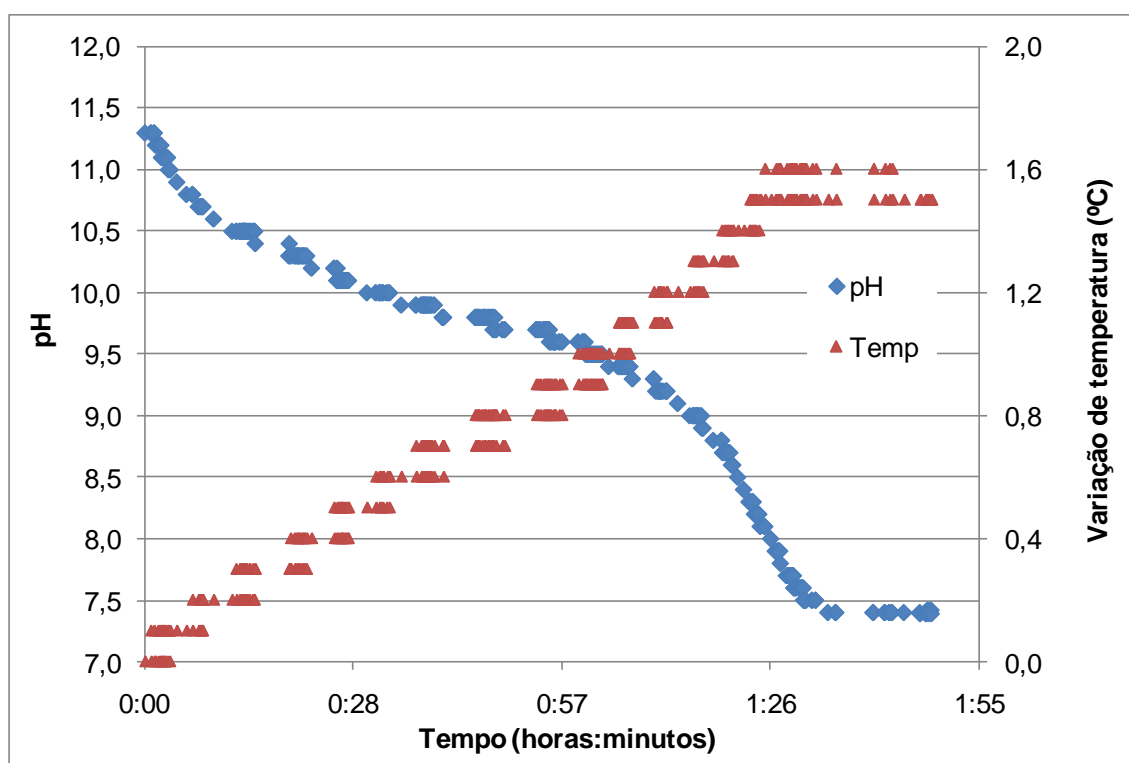
#### 4.3.4 Testes de Validação com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Com a finalidade de confirmar o comportamento da absorção de CO<sub>2</sub> por soluções de NaOH na célula de absorção, mas com menor interferência do calor de reação, realizaram-se dois ensaios com soluções de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Os resultados obtidos estão na Tabela 13 e os perfis de pH e de temperatura estão apresentados na Figura 35.

O perfil de temperatura é crescente, com coeficiente angular inferior ao da Figura 33 e sem a fase de temperaturas constantes. A massa de CO<sub>2</sub> consumida por grama de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentou em média um desvio de 14% do calculado teoricamente, que é de 0,4 g CO<sub>2</sub> por 1,0 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O comportamento dos valores residuais também é negativo, confirmando a necessidade de continuidade de estudos para finalizar a validação da célula de absorção.

Tabela 13 – Resultados dos testes de absorção de CO<sub>2</sub> por Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em condições ambientes.

Parâmetro	Experimento	
	Carb1	Carb2
Massa Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	6,09	6,02
[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] (mol/L)	0,284	0,281
Volume de água (mL)	200	200
Tempo (min)	104	125
CO <sub>2</sub> consumido por massa de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g CO <sub>2</sub> /g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,353	0,360
Massa residual (g)	-0,062	-0,055

Figura 35 - Curvas de pH e temperatura do ensaio Carb1 de absorção do teste de validação de absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em condições ambientes.

#### 4.4 TESTES NA CÉLULA DE ABSORÇÃO

Nos testes de validação foi observada uma tendência de subestimar a capacidade de absorção de soluções de carbonatos conhecidas. Paralelamente à continuidade dos estudos de validação da célula de absorção, realizaram-se dois testes para aplicar o método de caracterização e de capacidade de absorção para cinzas de madeira. O primeiro teste avaliou a capacidade de absorção dos carbonatos solúveis e o segundo dos carbonatos totais.

##### **4.4.1 TESTE 01: Absorção de CO<sub>2</sub> a partir de carbonatos solúveis provenientes de cinzas de madeira de Faveiro**

Foram fornecidas cinzas de madeira de um Faveiro ao Laboratório de Separações Térmicas de Mecânicas. A árvore foi atingida por um raio, isto é, sofreu queima natural em ambiente aberto.

Primeiramente, foram realizados testes para caracterizar os carbonatos das cinzas, através do cálculo do carbonato de cálcio equivalente (CCE). Foram consideradas as frações de cinzas totais, carbonatos insolúveis e solúveis provenientes das cinzas, utilizando a quantidade de 50 mL de solução de HCl 0,5 mol/L para a digestão dos carbonatos em todos os testes. Os resultados estão apresentados na Tabela 14, confirmando-se o balanço de massa do sistema, onde a soma dos carbonatos insolúveis e solúveis é igual ao total de carbonatos. A fração dos carbonatos solúveis, que foram obtidos através da filtração a vácuo de uma solução de cinzas, é de apenas 8,7 % dos carbonatos presentes nas cinzas.

Optou-se por realizar o estudo apenas da capacidade de absorção dos carbonatos solúveis (CS), realizando-se três testes de absorção de CO<sub>2</sub>. Utilizou-se a célula de absorção da Figura 25 e o saturou-se com gás conforme a Figura 26. A Tabela 15 apresenta a capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de carbonatos solúveis extraídos de cinzas de madeira, em média, de 0,77 g de CO<sub>2</sub> por 100 g de cinzas de madeira, sob condições ambientes, que é atribuída pela total transformação desses carbonatos em bicarbonatos.

Tabela 14 – Dados da caracterização das cinzas de madeira de Faveiro.

Experimento	Tipo	Cinzas (g)	Vol de NaOH (mL)	[NaOH] mol/L	CCE (%)
CCE5	Cinzas Totais	1,0121	25,05	0,5012	61,11
CCE6	Carbonatos Insolúveis	1,0013	27,15	0,5012	56,51
CCE7	Carbonatos Solúveis	0,9983	45,75	0,5012	5,33

Tabela 15 – Capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Faveiro, observada na célula de absorção em condições ambientes.

Experimento	Volume água (mL)	Massa de Cinzas (g)	Diferença de massa obtida (g)	Cap. de absorção (g CO <sub>2</sub> /g cinzas)
CS1	500	50,91	1,31	0,0094
CS2	500	50,02	1,15	0,0067
CS3	500	50,01	1,16	0,0070

As condições do processo observadas estão na Tabela 16. A variação de pH em função do tempo, dos três testes realizados, apresentaram um comportamento padrão, caracterizado inicialmente com quedas sutis entre o pH inicial 10,8 até um pH de aproximadamente 9, depois ocorrendo uma queda brusca até o pH = 7 e voltando a se tornar sutil até o grau de saturação, com pH entre 6,3 e 6,4. A temperatura variou pouco, podendo ser admitida como constante.

Tabela 16 – Condições do processo de absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Faveiro, observada na célula de absorção à pressão ambiente.

Experimento	pH inicial	pH final	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Tempo do teste (min)
CS1	10,8	6,4	20,6	20,8	12
CS2	10,8	6,3	21,3	21,6	16
CS3	10,8	6,4	21,9	22,3	14



Vale ressaltar os cálculos para se obter a solubilização de CO<sub>2</sub> na solução de CS provenientes das cinzas, apresentados na Tabela 17, utilizando os parâmetros da Tabela 11. Nela são consideradas a pressão ambiente e a temperatura final da célula de absorção, para obter a constante da lei de Henry e a concentração teórica de CO<sub>2</sub> solubilizado em 500 mL de solução. Não se considerou a força iônica da solução, pois a composição da solução de cinzas é desconhecida.

Tabela 17 – Cálculo da concentração de CO<sub>2</sub> solubilizado na água, no final da absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Faveiro.

Experimento	Pressão amb. (mmHg)	Temperatura final (°C)	pK <sub>H</sub>	Solubilizado na água (g)
CS1	706,2	20,8	1,420	0,778
CS2	702,3	21,6	1,429	0,756
CS3	706,0	22,3	1,438	0,746

A Figura 36 apresenta as curvas dos três experimentos realizados, demonstrando o comportamento similar de cada teste. O tempo está adimensionalizado, considerando o tempo final o instante em que o pH atingiu o valor estável.

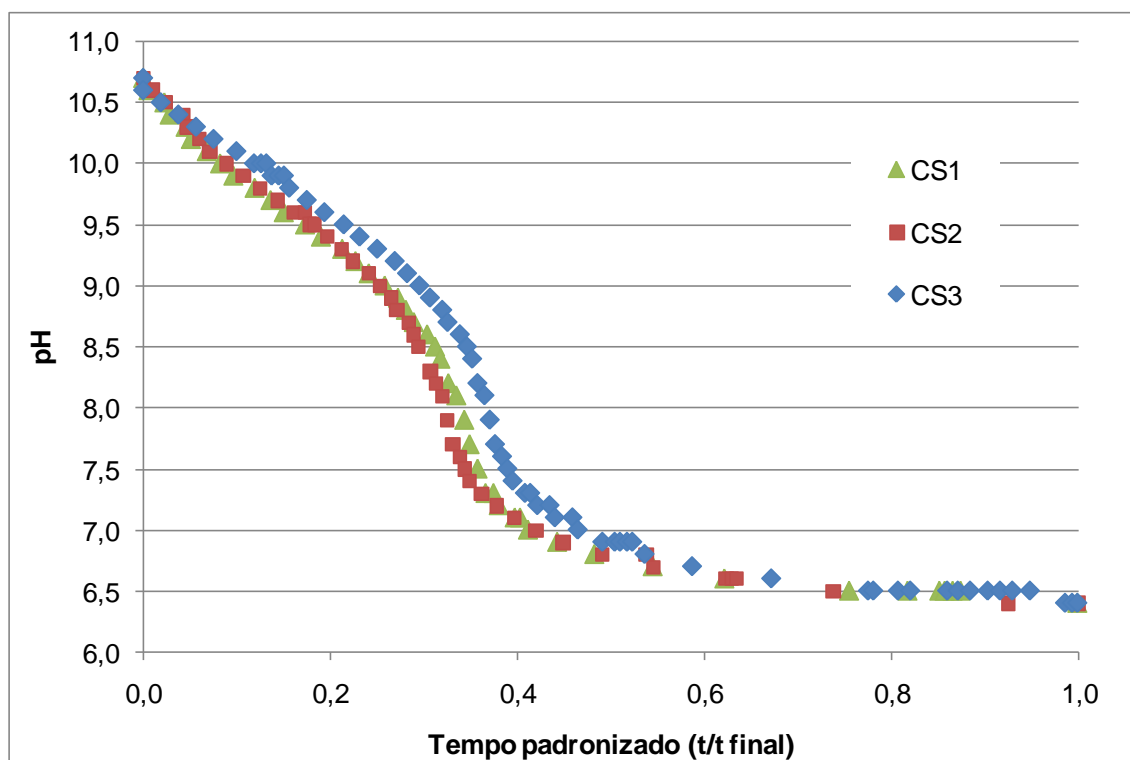


Figura 36 - Curvas da variação de pH em função do tempo padronizado para os testes de absorção de CO<sub>2</sub> por solução de carbonatos solúveis, provenientes de cinzas de madeira de Faveiro, em condições ambientes.

#### 4.4.2 TESTE 02: Absorção de CO<sub>2</sub> a partir de carbonatos totais provenientes de cinzas de madeira de Eucalipto

Um novo lote de cinzas foi utilizado para o estudo da absorção de CO<sub>2</sub> na célula de absorção. Os carbonatos totais estudados são provenientes de cinzas de madeira de Eucalipto de uma pizzaria da região Sul da cidade de São Paulo.

No Teste 01, realizado anteriormente, foram observadas dificuldades para determinar a porcentagem de carbonato de cálcio equivalente (CCE) para a fração de solúveis, devido à sua baixa concentração. Por isso, adaptou-se o método, utilizando uma solução mais diluída de NaOH (0,1 mol/L) e a digestão foi realizada apenas com 10 mL de solução de HCl 0,5 mol/L, conforme descrito no item 3.1.1.

Na Tabela 18 estão apresentadas as concentrações dos reagentes e os resultados para as análises das cinzas totais e solúveis. Os gráficos das titulações, totais e solúveis, estão representados na Figura 37 e na Figura 38, respectivamente.

Tabela 18 – Concentrações dos reagentes utilizados e resultados da caracterização das cinzas de madeira de Eucalipto.

Experimento	Tipo	Cinzas (g)	Vol de NaOH(mL)	[NaOH] mol/L	CCE (%)
CCE1	Cinzas Totais	1,0138	13,56	0,5012	89,40
CCE2	Cinzas Totais	1,0080	13,50	0,5012	90,07
CCE3	Carbonatos Solúveis	0,9994	25,40	0,1007	9,77
CCE4	Carbonatos Solúveis	0,9911	30,11	0,1007	12,25

O valor do CCE médio das cinzas totais obtido é de 89,74 % e as cinzas solúveis apresentaram teor médio de 11,01 %. Este pequeno valor, quando comparado aos carbonatos das cinzas totais, sugere que essas tenham menor capacidade de absorção, conforme observado no Teste 01 (descrito em 4.4.1).

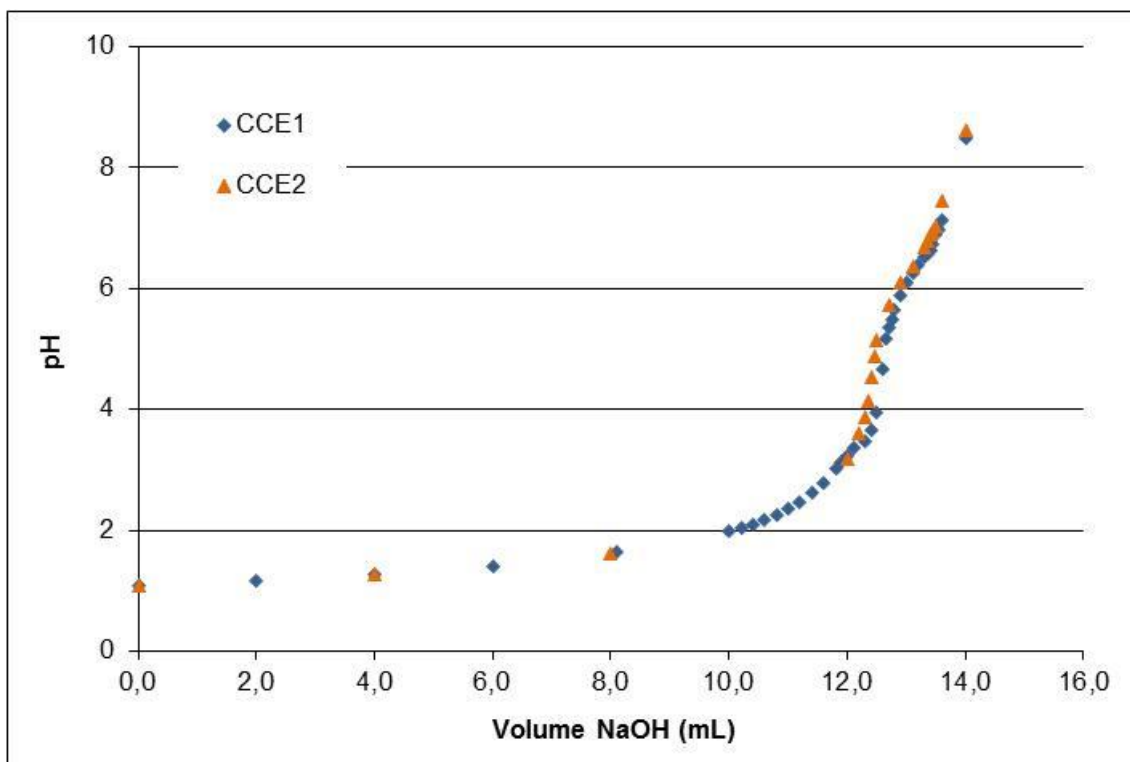


Figura 37 - Curvas titulométricas das cinzas totais de madeira de Eucalipto.

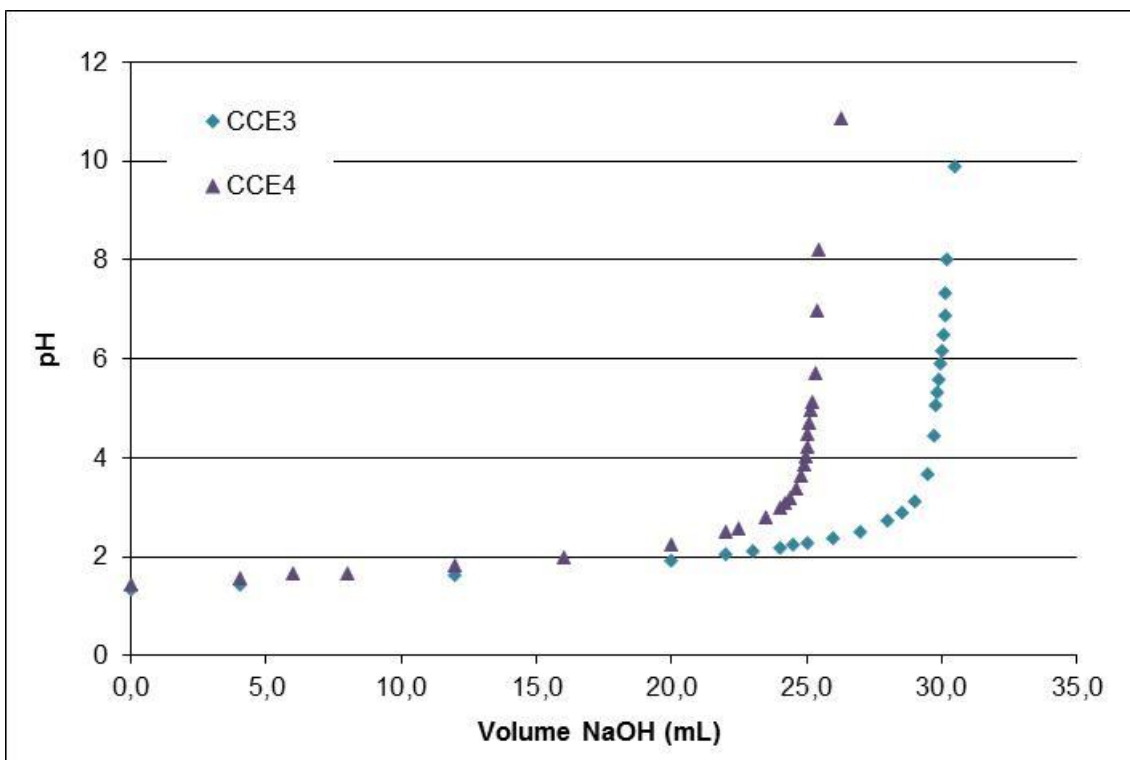


Figura 38 - Curvas titulométricas dos carbonatos solúveis das cinzas de madeira de Eucalipto.

Já a diferença observada no teor de CCE dos compostos solúveis entre os dois experimentos deste teste, pode ter ocorrido devido a erros provenientes da baixa concentração de carbonatos na amostra, ou má adequação da adaptação do método para essas condições.

Os resultados da capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira estão apresentados na Tabela 19, que apresentou valor médio de 12,6 g de CO<sub>2</sub> por 100 g de cinzas de madeira. Utilizou-se a célula de absorção da Figura 27, as principais condições do processo estão sintetizadas na Tabela 20 e os cálculos estão apresentados na Tabela 21, que foram realizados de maneira análoga aos cálculos da Tabela 17.

Tabela 19 – Capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Eucalipto, observada na célula de absorção em condições ambientes.

<b>Experimento</b>	<b>Volume água (mL)</b>	<b>Massa de Cinzas (g)</b>	<b>Diferença de massa obtida (g)</b>	<b>Cap. de absorção (g CO<sub>2</sub>/g cinzas)</b>
CT1	200	5,03	0,91	0,11
CT2	200	5,01	1,06	0,14
CT3	200	5,03	0,91	0,11
CT4	200	10,04	1,61	0,13
CT5	200	10,04	1,64	0,13
CT6	200	10,04	1,74	0,14
CT7	200	15,05	2,59	0,13
CT8	200	20,03	2,31	0,11
CT9	200	20,12	2,90	0,13
CT10	200	20,00	3,05	0,14

O gráfico da Figura 39 apresenta o perfil de pH em função do tempo adimensionalizado, considerando o tempo final o instante em que o pH atingiu o valor estável. Com o objetivo de melhor visualização, apenas as curvas de alguns testes se encontram na Figura 39. As curvas apresentadas são dos experimentos utilizando 5,0 g (CT1, CT2 e CT3) e 20,0 g de cinzas de madeira (CT8, CT9 e CT10).

Tabela 20 – Condições do processo de absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Eucalipto, observada na célula de absorção a pressão ambiente.

<b>Experimento</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>	<b>Temperatura inicial (°C)</b>	<b>Temperatura final (°C)</b>	<b>Tempo do teste (min)</b>
CT1	11,3	6,9	21,0	22,0	33
CT2	11,3	6,9	18,6	19,8	53
CT3	11,4	6,9	18,8	20,2	53
CT4	11,4	7,3	20,8	22,8	72
CT5	11,4	7,2	20,7	22,7	74
CT6	11,4	7,3	20,2	22,2	100
CT7	11,5	7,3	20,2	22,6	77
CT8	11,5	7,5	19,5	22,3	60
CT9	11,4	7,4	20,5	23,8	84
CT10	11,6	7,5	19,3	22,4	133

Tabela 21 – Cálculo da concentração de CO<sub>2</sub> solubilizado na água, no final da absorção de CO<sub>2</sub> pela solução de cinzas de madeira de Eucalipto.

<b>Experimento</b>	<b>Pressão amb. (mmHg)</b>	<b>Temperatura final (°C)</b>	<b>pK<sub>H</sub></b>	<b>Solubilizado na água (g)</b>
CT1	702,9	22,0	1,434	0,300
CT2	705,6	19,8	1,408	0,320
CT3	702,0	20,2	1,412	0,314
CT4	704,4	22,8	1,444	0,294
CT5	704,6	22,7	1,442	0,294
CT6	705,6	22,2	1,436	0,299
CT7	700,4	22,6	1,438	0,296
CT8	704,0	22,3	1,441	0,295
CT9	702,4	23,8	1,456	0,285
CT10	704,0	22,4	1,439	0,297

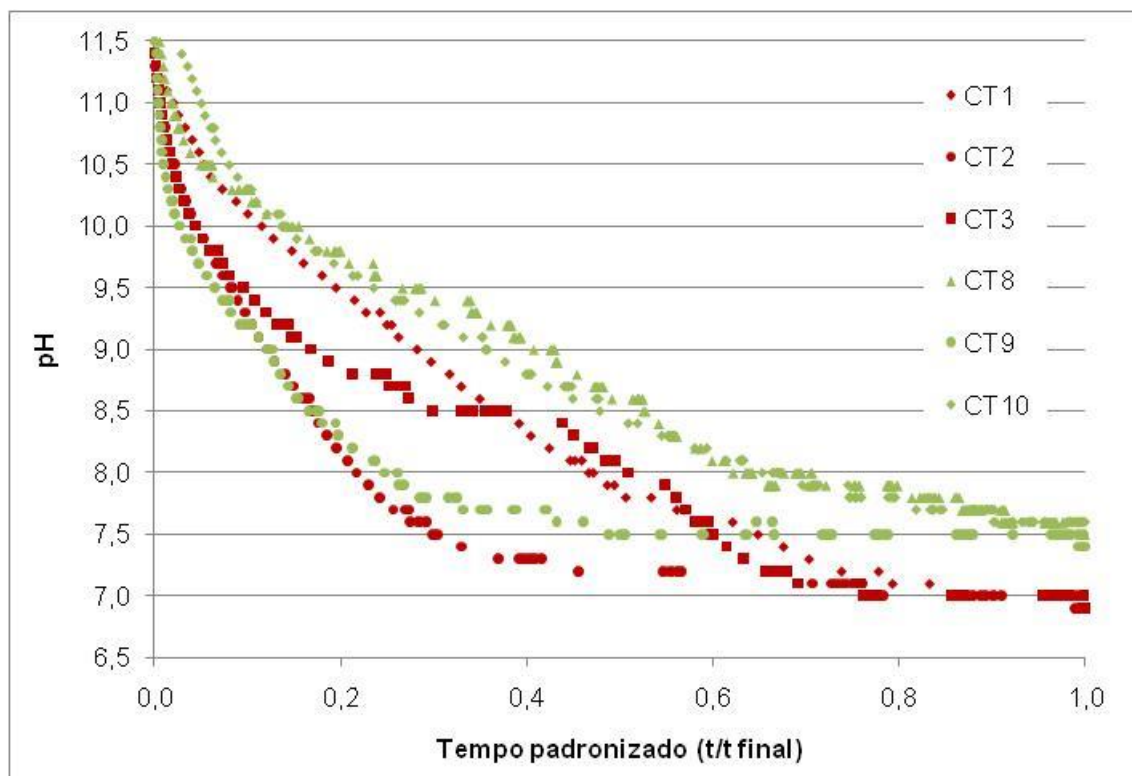


Figura 39 – Curvas da variação de pH em função do tempo padronizado dos ensaios CT1, CT2 e CT3 (5,0 g de cinzas) e CT8, CT9 e CT10 (20,0 g de cinzas) dos testes de absorção de CO<sub>2</sub> por solução de cinzas de madeira de Eucalipto, em condições ambientes.

As curvas obtidas da evolução do pH durante o experimento, não coincidem devido à dificuldade de se controlar a vazão de entrada do gás (fenômeno característico do uso de bexiga para armazenar o gás). A diferença dos padrões das curvas de pH em função do tempo padronizado dos ensaios em triplicatas e a presença de patamares antes do fim da reação se devem a isso.

Ainda assim, é possível observar no perfil geral das curvas que essas apresentam uma queda continuada do pH até a estabilização no pH final. Considerando a faixa de pH em que isso ocorre, trata-se da reação dos carbonatos em bicarbonatos. Não foi observado um ponto de inflexão, possivelmente devido à composição das cinzas e ao aumento da solubilidade de alguns carbonatos com o decréscimo do pH da solução.

O perfil de temperatura está apresentado na Figura 40, para as massas de cinzas de madeira: 5,0 g (experimento CT2) e 20,0 g (experimento CT9). Ao comparar com os perfis de temperatura dos testes de validação para soluções de NaOH (Figura 33) e de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Figura 35), observa-se apenas a formação de bicarbonatos, que possuem menor calor de formação.

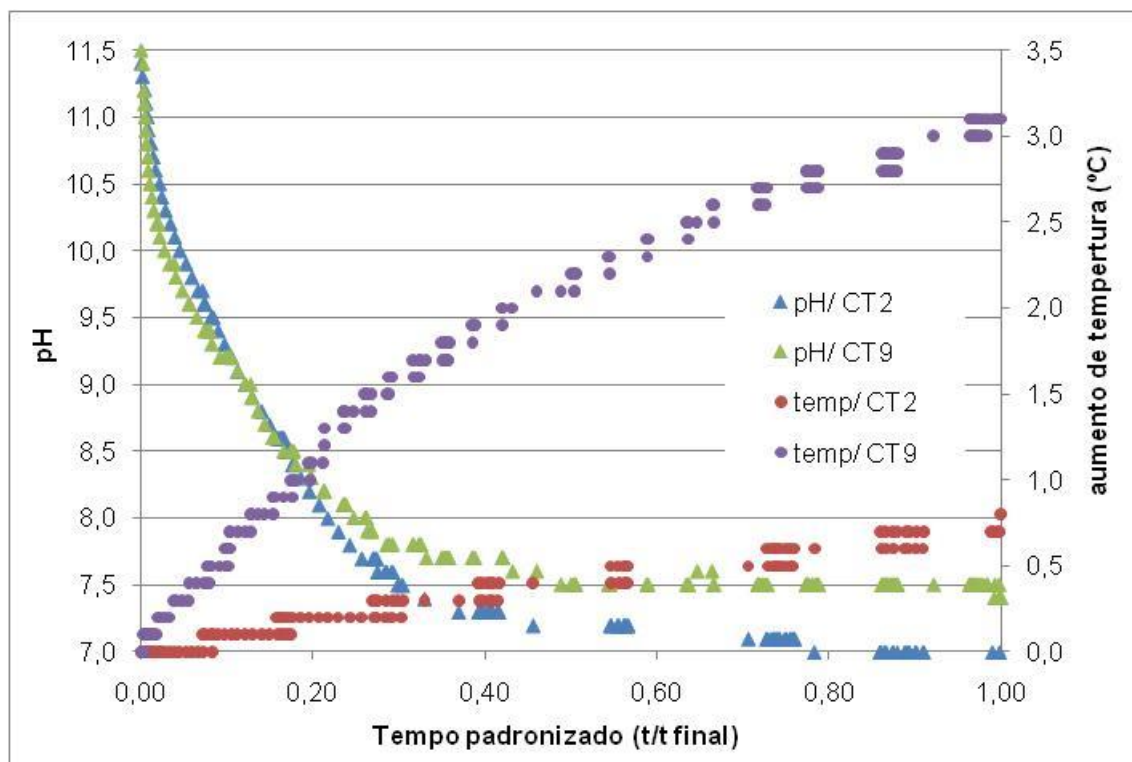


Figura 40 – Curvas de pH e temperatura dos ensaios CT2 (5,0 g de cinzas) e CT9 (20,0 g de cinzas) dos testes de absorção de CO<sub>2</sub> por solução de cinzas de madeira de Eucalipto, em condições ambientes.

#### 4.5 RESULTADOS DE ABSORÇÃO DA COLUNA DE PRATOS TIPO CHICANA

Para conhecer as características da coluna de absorção construída foram realizados testes com soluções de NaOH. A concentração de CO<sub>2</sub> foi medida com o auxílio do equipamento de infravermelho do LSTM. Na **Figura 41** mostram-se os resultados de 3 testes apenas passando gás na coluna:

**Teste 2:** Desenvolvimento do procedimento de operação da coluna, onde pode-se observar a estabilidade da concentração final de CO<sub>2</sub> e o desvio dos resultados;

**Teste 3:** Estabilidade da vazão de CO<sub>2</sub> durante o processo, onde a estabilidade de concentração final de CO<sub>2</sub> é mantida em intervalos maiores de tempo;

**Teste 4:** Mudança da vazão de CO<sub>2</sub> e observação da sua estabilidade, onde observa-se a mudança da concentração de CO<sub>2</sub>, sua estabilidade e seu desvio.

Os resultados do teste com o uso de uma solução de NaOH 0,6 mol/L como solvente podem ser observados na Figura 42, com os resultados da concentração de CO<sub>2</sub>. Pode-se observar que com diferentes vazões de CO<sub>2</sub> ocorre a absorção de CO<sub>2</sub> pela coluna. A diferença de CO<sub>2</sub> observada é significativamente maior que o desvio dos resultados medidos.

Com o objetivo de estudar os desvios observados nas concentrações de CO<sub>2</sub> no final do processo, realizaram-se testes de absorção de CO<sub>2</sub> por água destilada. Os resultados estão apresentados na Figura 43, onde pode-se concluir que a absorção de CO<sub>2</sub> pela água destilada é menor que a sensibilidade da coluna montada. Mas é observada a estabilidade das vazões médias e dos desvios calculados.

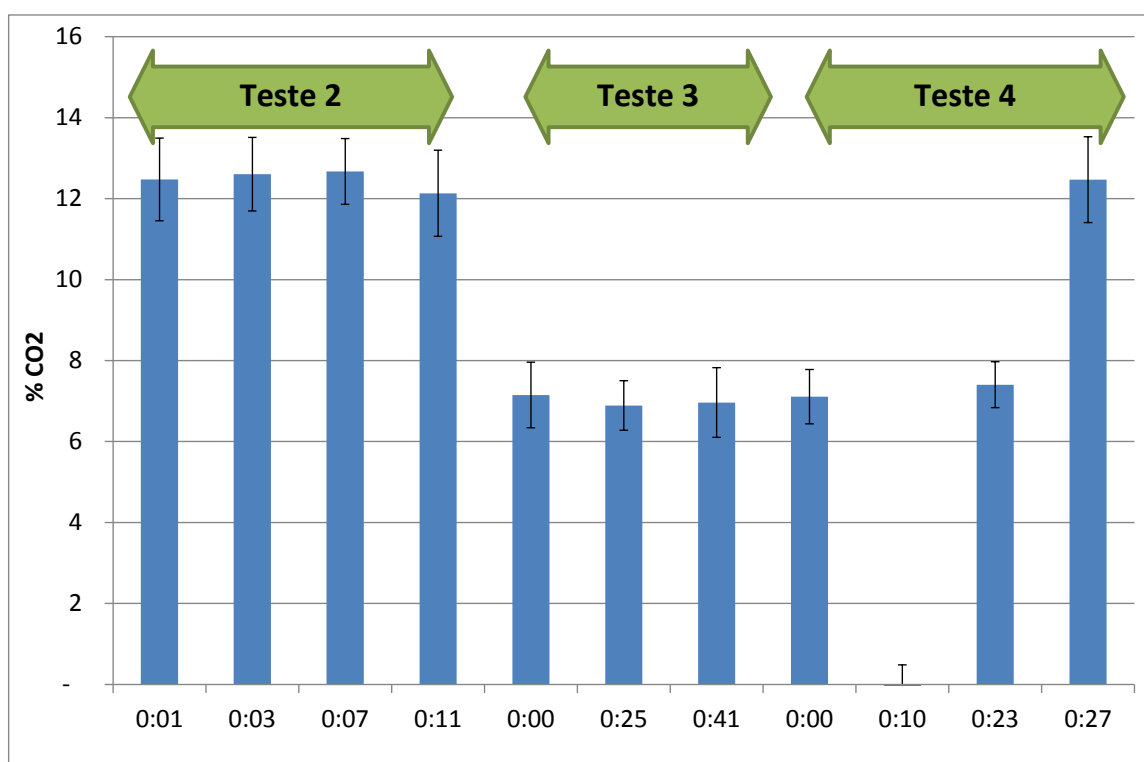


Figura 41 – Resultados da concentração de CO<sub>2</sub> na saída da coluna de absorção, sem o emprego de solventes, sob temperatura e pressão ambientes.

Legenda: (Teste 2): Desenvolvimento do procedimento de operação da coluna, (Teste 3): Estabilidade da vazão de CO<sub>2</sub> durante o processo, (Teste 4): Mudança da vazão de CO<sub>2</sub> e observação da sua estabilidade.



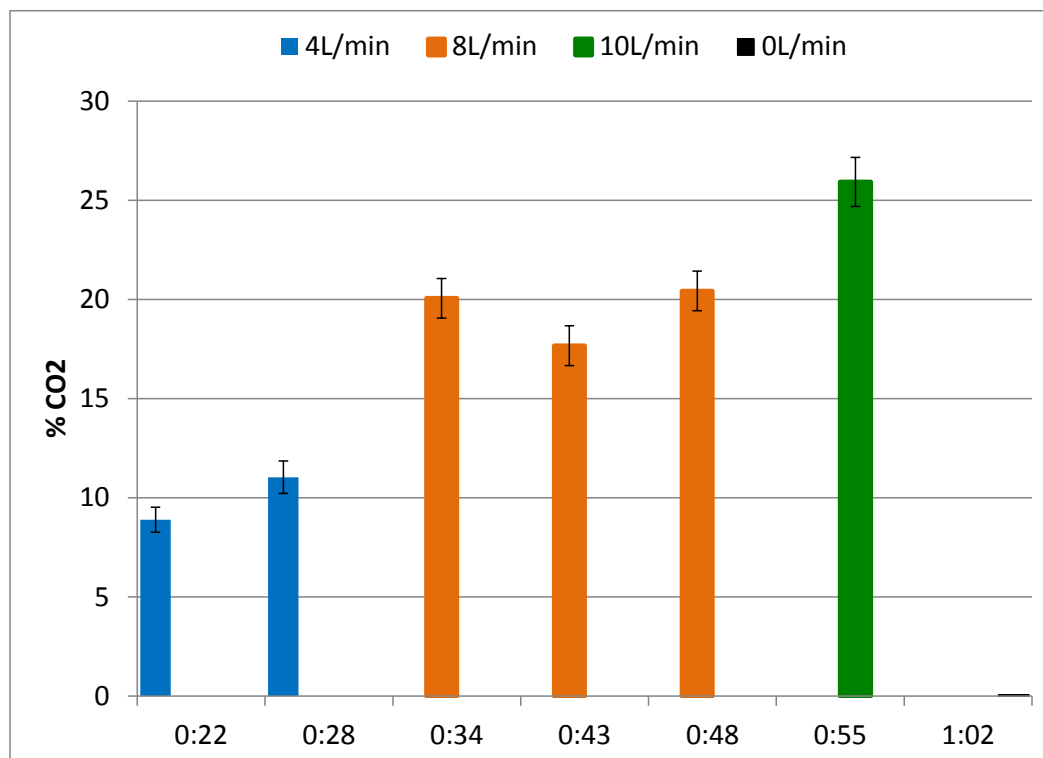


Figura 42 – Absorção de CO<sub>2</sub> por solução de NaOH 0,6 mol/L, nas vazões de CO<sub>2</sub> de 4L/min e 8L/min, em temperatura e pressão ambientes.

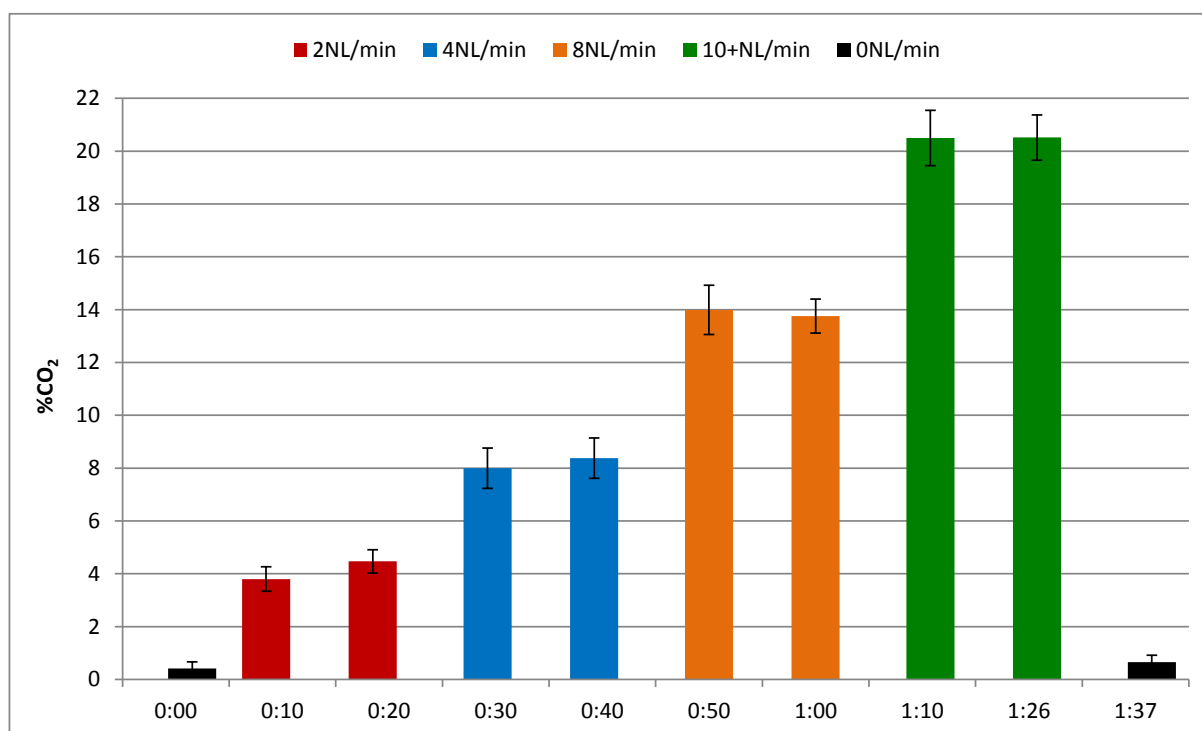


Figura 43 – Absorção de CO<sub>2</sub> por água destilada, em diversas vazões de CO<sub>2</sub>, em temperatura e pressão ambientes.

#### 4.6 DIMENSIONAMENTO DA COLUNA DE PRATOS TIPO CHICANA PARA USO NA SIMULAÇÃO

Para visualizar a produção energética a partir de um biogás, com características do gás natural, foi feito um cálculo de uma coluna de absorção de chicanas baseado no método de Fair (1993). A coluna deve operar com as correntes de gás ( $N_2-CO_2$ ), equivalente à produção de gás do biodigestor da Granja Suruvi e de líquido (suspensão de  $CaCO_3$ -água), equivalente à suspensão aquosa de cinzas de madeira. As correntes de entrada para este dimensionamento estão apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Dados representativos da granja Suruvi empregados no dimensionamento da coluna de chicanas, que será utilizada na simulação do processo de absorção de  $CO_2$  em cinzas de madeira.

<b>Descrição (Símbolo)</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
Taxa de absorção (tx)	g $CO_2$ /g cinzas	0,13
Proporção (w)	g cinzas/L $H_2O$	400
Pressão (P)	atm	1
Temperatura (T)	K	298
Constante universal dos gases (R)	atm.L/(mol.K)	0,082
Quantidade de suínos (C)	cabeças	2500
Produção diária de dejetos	L dej/(cabeça.dia)	7
Produção diária total de dejetos (Dej)	L dej/dia	17500
Sólidos Voláteis (SV)	L dej/dia	612,5
Produção diária de biogás (Vbiogás)	m <sup>3</sup> biogás/dia	275,625
Funcionamento diário	horas/dia	4*
Massa molar gás carbônico ( $M_{CO_2}$ )	g/mol	44
Massa molar metano ( $M_{CH_4}$ )	g/mol	16
Proporção gás carbônico no biogás ( $y_{CO_2}$ )	% em volume	0,35
Proporção metano no biogás ( $y_{CH_4}$ )	% em volume	0,65

(\*) com o intuito de se ter uma boa relação entre as vazões de líquido e da carga diária de biogás obtida no biodigestor foi tomado como tempo de operação da coluna, 4 horas diárias (meio turno) de trabalho.

#### 4.6.1 Resultados do roteiro de cálculo.

Os cálculos foram feitos seguindo o roteiro descrito no método de Scheiman (1965a), Scheiman (1965b), apoiada por Caldas et al. (2007), Chen-Chia e Fair (1989), Fair (1993) e Kister (2011).

Das propriedades apresentadas na Tabela 23, a densidade do líquido com o sal,  $\text{CaCO}_3$ , foi estimada pelo método descrito por Nedeltchev; Nigam e Schumpe (2014) usando o modelo de cálculo de densidade para suspensões, conforme a Equação (37):

$$\rho_{SL} = \rho_L(1 - \phi_S) + \rho_S\phi_S \quad (37)$$

Em que:

$\rho_{SL}$ , densidade da suspensão,  $\text{kg/m}^3$ ;

$\rho_L$ , densidade do líquido,  $\text{kg/m}^3$ ;

$\rho_S$ , densidade dos sólidos,  $\text{kg/m}^3$ ;

$\phi_S$ , fração de sólidos na suspensão, adimensional

A massa específica do gás foi calculada conforme o item 2.6. Os demais parâmetros calculados a partir da Tabela 22 estão em unidades inglesas, devido o método ter sido elaborado com estas unidades.

A partir das dimensões básicas dos pratos tipo chicana, tentando observar sempre a equivalência entre o método de cálculo com a simulação viável no simulador ASPEN PLUS, foi feito um cálculo preliminar de uma coluna de chicanas usando todas as recomendações sugeridas por: Scheiman (1965a), Scheiman (1965b), apoiada por Caldas et al. (2007), Chen-Chia e Fair (1989), Fair (1993) e Kister (2011).

Como a transferência de massa, neste tipo de coluna, ocorre basicamente na área de cortina de líquido, o cálculo desta área foi aproximado para a área de um retângulo, cujo lado é o comprimento da corda da abertura da chicana, e a altura é o espaçamento entre os pratos, tomado como sendo aproximadamente o diâmetro da chicana. Os dados da Tabela 24 foram obtidos com o método descrito em Kister e

Olsson (2011) e as relações trigonométricas tabeladas em Koch-Glitsch (2013). A área de cortina (33 in<sup>2</sup>) encontrada corresponde à área ativa do prato perfurado usado no simulador ASPEN PLUS. É essa correspondência de áreas que se constituiu na equivalência entre as duas colunas: calculada e simulada.

Tabela 23 – Dados de entrada e resultados dos cálculos para estimar o diâmetro da coluna de prato tipo chicana.

<b>Parâmetro</b>	<b>Resultados</b>
Densidade do líquido, $\rho_L$ (lb/ft <sup>3</sup> )	62,74
Densidade do gás, $\rho_V$ (lb/ft <sup>3</sup> )	0,087
Coefficiente de Souders-Brown para colunas de chicanas, $C_{FS}$	0,34
Velocidade superficial do gás, $U_s$ (ft/s)	9,11
Área da janela, $A_o$ (ft <sup>2</sup> )	0,059
Abertura da chicana, %open (%)	30
Diâmetro da coluna, $D_t$ (ft)	0,502

Tabela 24 – Cálculos auxiliares para o cálculo do diâmetro e cálculo da área da cortina da coluna de prato chicana tipo chicana.

<b>Parâmetro</b>	<b>Resultados</b>
Relação das vazões da fase líquida e da fase gasosa, L/G	0,007
Relação das densidades da fase líquida e da fase gasosa, $\rho_L/\rho_V$	0,037
Parâmetro de fluxo, $F_{IV}$	0,0003
Diâmetro da coluna obtida na Tabela 23, $D_t$ in (cm)	5,91 (15)
Área Total da seção da coluna, $A_T$ in <sup>2</sup> (cm <sup>2</sup> )	27,39 (177)
Abertura da chicana, %open (%)	30
Área da janela (Área livre), $A_{open}$ in <sup>2</sup> (cm <sup>2</sup> )	8,22 (53,0)
Relação entre o comprimento da corda e o diâmetro L/D, obtido de Koch-Glitsch (2013).	0,9474
Comprimento da corda, L in (cm)	5,59 (14,2)
QL fluxo volumétrico da fase líquida em função da corda (L), gpm/ft <sup>2</sup> (m <sup>3</sup> /(h×m <sup>2</sup> ))	0,342 (0,793)
Coefficiente de Souders-Brown para colunas de chicanas, $C_{FS}$ obtido da Figura 5	0,34
Velocidade na área da janela $U_L$ , ft/s (m/s)	0,071 (0,022)
Área da cortina, $A_c$ in <sup>2</sup> (cm <sup>2</sup> )	33,0 (213)

A Tabela 24 apresenta as relações que são usadas para a estimativa da capacidade da coluna de pratos tipo chicana. Este cálculo foi feito partindo de um valor específico da corda para calcular a área da cortina, procedendo iterativamente até atingir a convergência entre a corda e o diâmetro, para uma abertura da chicana definida. Os valores apresentando os dados da convergência na Tabela 23 e Tabela 24

Em pratos perfurados com escoamento cruzado de um passe, a área ativa, segundo Resetarits (2014), varia de 90% a 60%, ou seja, a área de *downcomer* varia de 5% a 20%, e valor médio de 10% conforme apresentado na Figura 44.

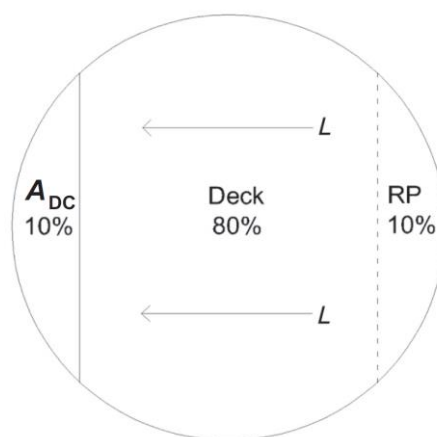


Figura 44 – Diagrama com a relações de área do prato.  
Adaptado de Resetarits (2014).

Com esta configuração, e levando em conta a area da cortina, calculada na Tabela 24, o diâmetro da coluna de pratos perfurados foi reestimado, empregando as relações trigonométricas de, chegando-se a um valor aproximado de 20 cm e comprimento do corte da chicana, de aproximadamente 3 cm. Este valor será utilizado como a distância do *downcomer* à parede da coluna de pratos perfurados, como apresentada na Tabela 25. Esta dimensão foi a empregada na simulação da coluna de pratos perfurados, equivalente a coluna de pratos tipo chicana pelo simulador ASPEN PLUS.

Tabela 25 – Propriedades do prato de 1 passe que serão aplicadas na simulação de pratos perfurados, equivalente à coluna de pratos tipo chicana.

Parâmetro	Especificação	
Área Total da seção da coluna, $A_T$	48,50 in <sup>2</sup>	313,1 cm <sup>2</sup>
Área Ativa da seção da coluna, $A_A$	33,00 in <sup>2</sup>	212,9 cm <sup>2</sup>
$A_A/A_T$	0,68	
Área do <i>downcomer</i> , $A_d$	4,90 in <sup>2</sup>	31,31 cm <sup>2</sup>
$A_d / A_T$	0,10	
Largura do <i>downcomer</i> /diâmetro, H/D	0,16	
Comprimento do vertedouro /diâmetro, L/D	0,73	
Diâmetro, D	7,86 in	20,00 cm
Largura do <i>downcomer</i> , H	1,23 in	3,12 cm

#### 4.7 SIMULAÇÃO DA COLUNA DE PRATOS TIPO CHICANA

Uma vez conhecida a configuração básica do prato e o respectivo diâmetro da coluna, foi realizada a simulação empregando o método da avaliação (*rating*). Além do arranjo definido (apresentado na Tabela 26), deve-se determinar a eficiência dos pratos. Seider et al. (2009) destaca os valores de eficiências normalmente utilizados para colunas de destilação (70%), colunas retificadoras (50%) e colunas absorvedoras (30%). Adotou-se o valor de 25% da eficiência de Murphree, ligeiramente menor do que o sugerido por Seider et al. (2009), pois a coluna possui dimensões menores que as industriais mais usuais.

##### 4.7.1 Resultados da consistência termodinâmica

Inicialmente, a partir das condições de processo e as reações apresentadas no item 3.5.2 foi verificada com o simulador ASPEN PLUS, a consistência termodinâmica do

modelo empregado na simulação, seguindo o passo a passo apresentado na Figura 19 da metodologia.

Tabela 26 – Arranjo do prato perfurado para a coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana.

<b>Parâmetro</b>	<b>Especificação</b>
Tipo de prato	perfurado
Número de passes	1
Diâmetro (mm)	200
Espaçamento dos pratos (mm)	170
Folga sob o <i>downcomer</i> (mm)	130
Espessura do prato (mm)	6,35
Altura do vertedor de saída (mm)	15,0
Largura do <i>downcomer</i> , na parte superior; (mm)	30,0
Largura do <i>downcomer</i> , na parte inferior; (mm)	30,0
Diâmetro dos furos (mm)	3,00
Área perfurada/Área ativa (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	0,10

A verificação da consistência termodinâmica pelo simulador ASPEN PLUS, usando como condição de entrada os dados da Tabela 26, e baseado em testes realizados com 2, 3, 4 e 5 estágios de equilíbrio. Observou-se que a partir do terceiro estágio não ocorria absorção apreciável nos estágios posteriores. Desta forma, adotou-se um absorvedor com 3 estágios de equilíbrio.

Com estes dados de entrada, a verificação termodinâmica convergiu satisfatoriamente, tanto em relação ao balanço de massa quanto ao balanço energético, como indicado na Tabela 27.

As concentrações molares estágio a estágio do CO<sub>2</sub> na fase gasosa, e do carbonato e bicarbonato na fase líquida estão apresentadas na Figura 45. Como a meta de absorção para esse caso é atingir cerca de 10% em massa, que corresponde aproximadamente a 6% molar de CO<sub>2</sub> na corrente gasosa, pode-se observar pela Figura 45 que o gás de saída já contém 7% molar, que é aproximadamente o valor especificado.

Tabela 27 – Modelo e configuração da coluna para três estágios de equilíbrio, modelo termodinâmico adotado e balanços de massa e de energia para a verificação da consistência termodinâmica do sistema.

Bloco	Absorvedor
<b>Modelo</b>	<i>Radfrac</i>
<b>Entradas</b>	SLURRIN..... Suspensão na entrada ..... Estágio: 1° GASIN ..... Gás na entrada..... Estágio: 3°
<b>Saídas</b>	GASOUT ..... Gás na saída ..... Estágio: 1° SLURROUT..... Suspensão na saída..... Estágio: 3°
<b>Modelos adotados:</b>	ELECNRTL (NRTL para eletrólitos) Redlich-Kwong

	Entrada	Saída	Gerado	Diferença relativa
Vazão molar (kmol/h)	32,16	31,36	-0,80	-5,52E-16
Vazão mássica (kg/h)	697,99	697,99		1,73E-11
Carga térmica, variação de entalpia (kJ/h)	-9,61E+06	-9,61E+06		5,72E-08

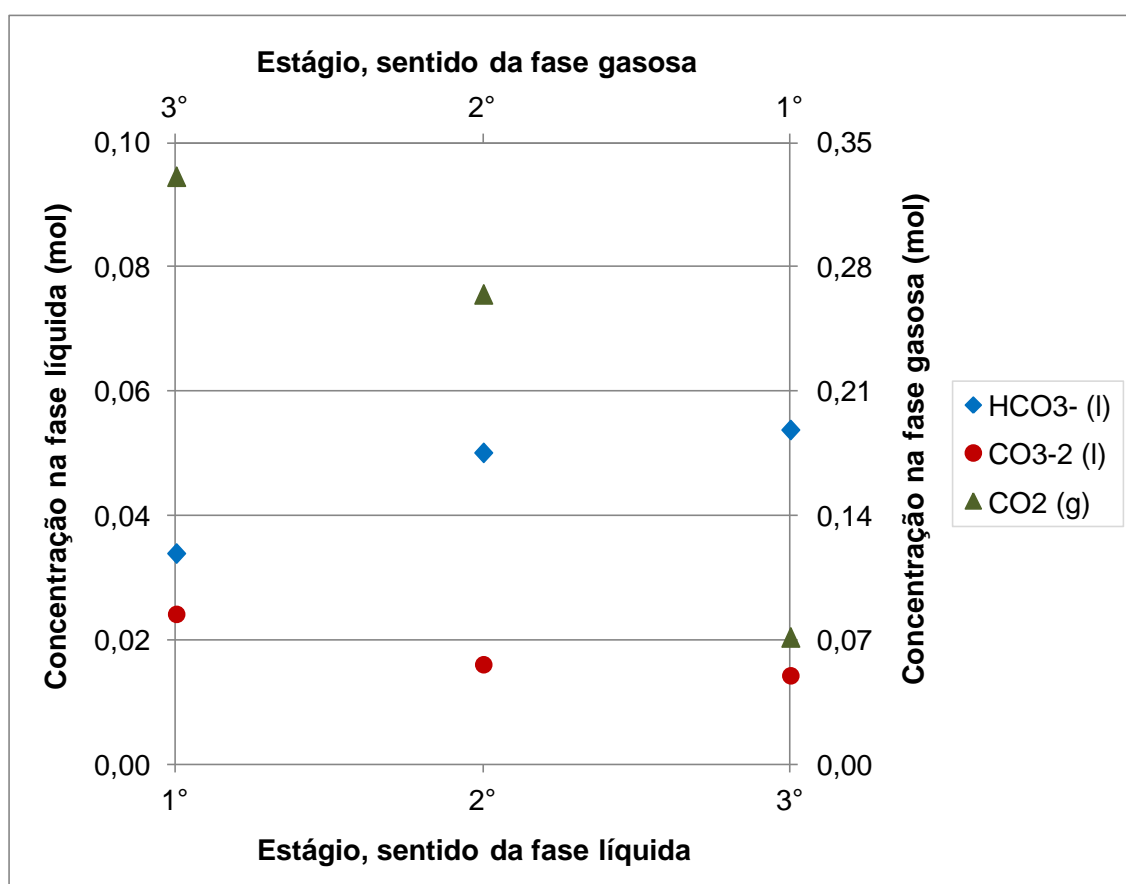


Figura 45 – Variação da concentração molar de estágio a estágio de conversão de carbonato em bicarbonato (a) e (b)



#### 4.7.2 Resultados da avaliação (*rating*) da coluna

Neste item foi feita a avaliação da coluna, empregando o módulo *rating* do simulador ASPEN PLUS, para a coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana, projetada pelo método descrito no item 4.6.

Os resultados estão distribuídos da Tabela 30 a Tabela 29 são idênticos, apenas com unidades convertidas: massa, molar e volumétrica, com o intuito de facilitar o raciocínio analítico das variáveis apresentadas. Embutido nestes cálculos, o simulador ASPEN PLUS apresenta alguns perfis: de concentração (apresentado na Figura 46). Estes perfis proporcionam os cálculos, de consumo de carbonato na fase líquida e de CO<sub>2</sub> na fase gasosa, que foram plotados na Figura 47.

A Figura 55, também, mostra o comportamento típico das concentrações atingidas estágio a estágio. O valor da concentração de CO<sub>2</sub> no primeiro estágio está próximo do valor especificado para a condição de saída de CO<sub>2</sub> no gás. O decréscimo da concentração de carbonato e o crescimento da concentração de bicarbonato na fase líquida, também estão evidenciados estágio a estágio. As Tabelas de 28 a 31 fornecem alguns resultados obtidos:

Tabela 28 - Condições de processo especificadas (temperatura e pressão de entrada e vazão de gás) e calculadas pela a simulação da coluna de pratos perfurados equivalente a coluna de pratos tipo chicana.

	Suspensão na entrada	Gás na entrada	Gás na saída	Suspensão na saída
Temperature (°C)	20,00	20,00	20,90	32,30
Pressure bar	0,93	0,93	0,93	0,97
Vazão molar (kmol/h)	29,75	2,66	1,83	29,77
Vazão mássica (kg/h)	614,66	88,46	52,43	650,69
Vazão volumétrica (m <sup>3</sup> /h)	0,45	68,90	47,78	0,49
Entalpia molar (kJ/kmol)	-1,45E+05	-3,37E+04	-3,13E+05	-3,23E+05
Entalpia mássica (kJ/kg)	-4,37E+03	-1,17E+03	-1,51E+04	-1,48E+04
Carga térmica (kJ/h)	-3,86E+05	-6,15E+04	-9,30E+06	-9,63E+06

Tabela 29 – Vazões volumétricas dos fluidos por componente e frações volumétricas dos fluidos à 288,65 K estimadas pela simulação da coluna de pratos perfurados equivalente a coluna de pratos tipo chicana

	Suspensão na entrada	Gás na entrada	Gás na saída	Suspensão na saída
<b>Vazão volumétrica dos fluidos à 288,65 K (m<sup>3</sup>/h)</b>				
H <sub>2</sub> O	0,493	0,001	0,001	0,478
N <sub>2</sub>		0,088	0,088	traços
CO <sub>2</sub>	traços	0,05	0,006	< 0,001
<b>Fração dos fluidos à 288,65 K</b>				
H <sub>2</sub> O	1	0,01	0,011	1
N <sub>2</sub>		0,633	0,922	9 ppm
CO <sub>2</sub>	traços	0,357	0,067	150 ppm

Tabela 30 – Vazões mássicas e frações mássicas estimadas pela simulação da coluna de pratos perfurados equivalente a coluna de pratos tipo chicana

	Suspensão na entrada	Gás na entrada	Gás na saída	Suspensão na saída
<b>Vazão mássica (kg/h)</b>				
H <sub>2</sub> O	491,657	1,435	1,071	477,518
CA <sup>+2</sup>	49,224			49,224
N <sub>2</sub>		46,122	46,12	0,002
CO <sub>2</sub>	traços	40,904	5,243	0,059
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	traços	traços		traços
(HCO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0,238	traços		98,721
(CO <sub>3</sub> ) <sup>-2</sup>	73,473	traços		25,162
OH <sup>-</sup>	0,066	traços		< 0,001
<b>Fração mássica</b>				
H <sub>2</sub> O	0,8	0,016	0,02	0,734
CA <sup>+2</sup>	0,08			0,076
N <sub>2</sub>		0,521	0,88	4 ppm
CO <sub>2</sub>	traços	0,462	0,1	91 ppm
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	traços	4 ppb		traços
(HCO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	387 ppm	11 ppb		0,152
(CO <sub>3</sub> ) <sup>-2</sup>	0,12	traços		0,039
OH <sup>-</sup>	108 ppm	traços		164 ppb

A partir da estimativa do diâmetro da coluna, as demais dimensões especificadas foram adaptadas de Caldas et al. (2007) que apresenta em tabelas, valores típicos para colunas industriais, lembrando que a coluna em questão é uma coluna semi-industrial, com diâmetro de 200 mm.

Os resultados da simulação utilizando o modelo *rating* do ASPEN PLUS forneceram os valores dos parâmetros para características hidrodinâmicas do prato, de acordo com a Tabela 32. Os valores máximos apresentados na coluna 2 da tabela estão de acordo com valores típicos divulgados pela literatura aberta. Assim, pode-se dizer que: A visualização dos valores dos parâmetros da Tabela 32 anteriormente discutidos pode ser apreciada da Figura 48 a Figura 50, em que os valores estão computados prato a prato, indicando os perfis dos referidos parâmetros como de fato ocorre na coluna. Assim, finaliza-se o último passo da seqüência ilustrada na Figura 19 da metodologia de simulação deste trabalho.

Tabela 31 – Vazões molares e frações molares estimadas pela simulação da coluna de pratos perfurados equivalente a coluna de pratos tipo chicana

	Suspensão na entrada	Gás na entrada	Gás na saída	Suspensão na saída
<b>Vazão molar (kmol/h)</b>				
H <sub>2</sub> O	27,291	0,08	0,059	26,506
CA <sup>+2</sup>	1,228			1,228
N <sub>2</sub>		1,646	1,646	< 0,001
CO <sub>2</sub>	traços	0,929	0,119	0,001
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	traços	traços		traços
(HCO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0,004	traços		1,618
(CO <sub>3</sub> ) <sup>-2</sup>	1,224	traços		0,419
OH <sup>-</sup>	0,004	traços		traços
<b>Fração molar</b>				
H <sub>2</sub> O	0,917	0,03	0,033	0,89
CA <sup>+2</sup>	0,041			0,041
N <sub>2</sub>		0,62	0,902	3 ppm
CO <sub>2</sub>	traços	0,35	0,065	45 ppm
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	traços	6 ppb		traços
(HCO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	131 ppm	6 ppb		0,054
(CO <sub>3</sub> ) <sup>-2</sup>	0,041	traços		0,014
OH <sup>-</sup>	131 ppm	traços		211 ppb

Tabela 32 – Resultados da avaliação (*rating*) da simulação da coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana

<b>Características</b>	<b>Valor máximo</b>	<b>Prato onde ocorre o valor máximo</b>	<b>Total</b>
Fator de inundação	0,78	10°	
<i>Downcomer backup</i> (mm)	48,8	10°	
<i>Downcomer backup</i> /Espaçamento entre pratos	29%	10°	
Tempo de residência no <i>downcomer</i> (s)	4,02	1°	
Velocidade no <i>downcomer</i> (m/s)	0,046	12°	
Vazão volumétrica por comprimento do vertedouro , <i>weir loading</i> (m <sup>3</sup> /(h×cm))	0,034	12°	
Perda de carga total (kPa)			4,09

- O valor máximo do fator de inundação 0,78 encontrado no 10° prato concorda com valores de projeto de 0,8 a 0,9, apresentados em Kister et al. (2008);
- O valor do *downcomer backup*, também no 10° prato, foi de 48,8 mm e no mesmo prato a relação entre o *downcomer backup* e o espaçamento entre os pratos é de 29% (valores típicos em Caldas et al. (2007) de 10 a 30%). Esses valores analisados em conjunto indicam que não haverá inundação no prato superior promovida pelo *backup*;
- A maior velocidade no *downcomer*, 0460 m/s, ocorreu no 12° prato (último prato). Este valor é inferior ao valor de 0,1 m/s reportado para absorvedoras em Caldas et al. (2007). Esta diferença pode ser atribuída, provavelmente porque o valor reportado deve ser para absorção física, e o sistema aqui apresentado é de absorção com reação química;
- O maior valor do tempo de residência no *downcomer* (4,02 s) foi encontrado no 1° prato, que está ligeiramente abaixo da faixa de valores de 4,5-5,0 apresentadas em Caldas et al. (2007);

- O maior valor da relação da vazão volumétrica do líquido por comprimento do vertedouro (*weir loading*),  $0,034 \text{ m}^3/(\text{h}\times\text{cm})$  ocorreu 12º prato. Devido às dimensões das colunas industriais serem bem superiores às da coluna simulada neste trabalho, não faz sentido a comparação deste parâmetro com os dados reportados na literatura, cujo menor valor reportado foi  $0,27 \text{ m}^3/(\text{h}\times\text{cm})$ ;
- O valor total da perda de carga foi de 4,09 kPa, valor baixo para uma coluna de pratos. O que concorda com o comentário de Fair (1993) de que a perda de carga em pratos tipo chicana é bem menor do que em tradicionais pratos perfurados com escoamento cruzado.

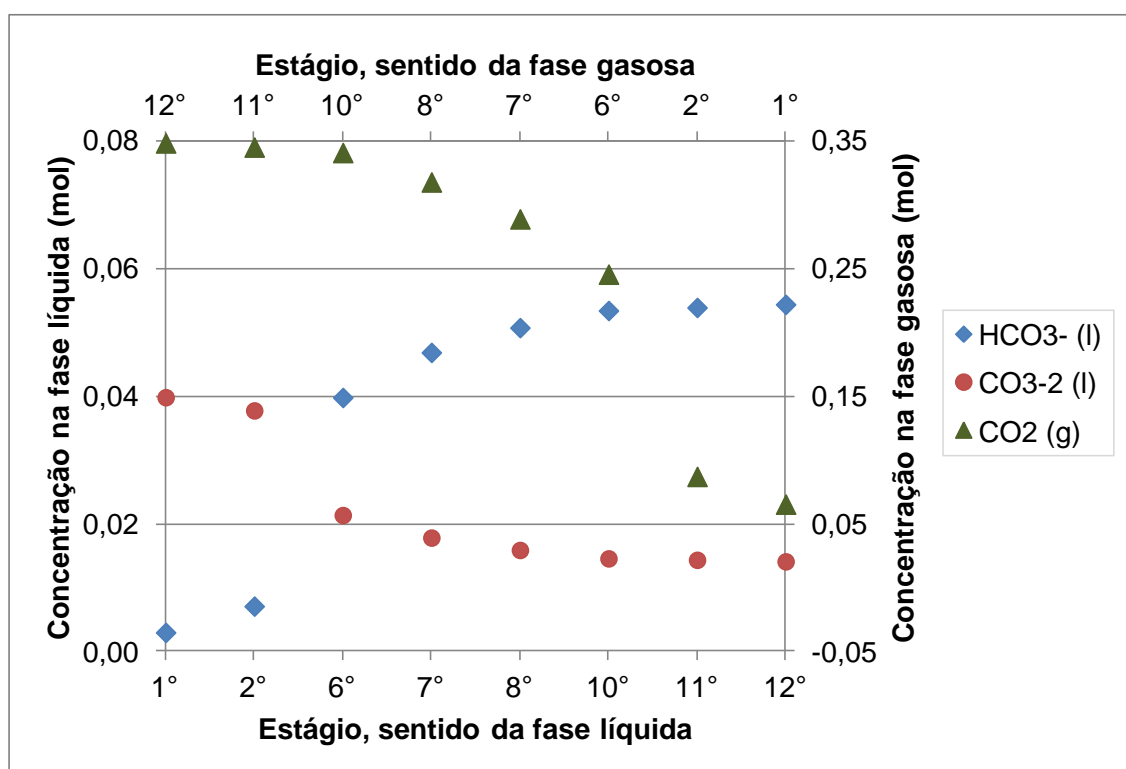


Figura 46 – Perfis de concentração do carbonato de cálcio e do bicarbonato cálcio na fase líquida e do dióxido de carbono na fase gasosa ao longo da coluna de pratos perfurados, obtidos da simulação.

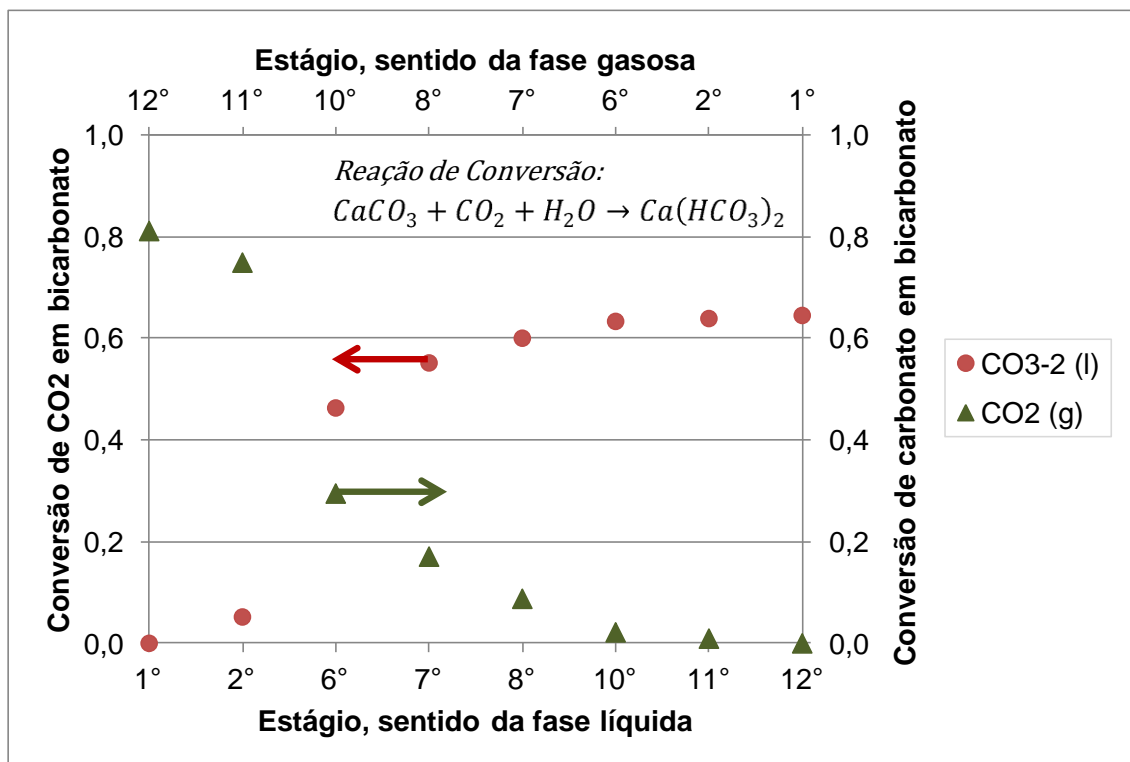


Figura 47 – Conversão do carbonato de cálcio e do CO<sub>2</sub> em bicarbonato de cálcio ao longo da coluna de pratos perfurados, obtidos da simulação.

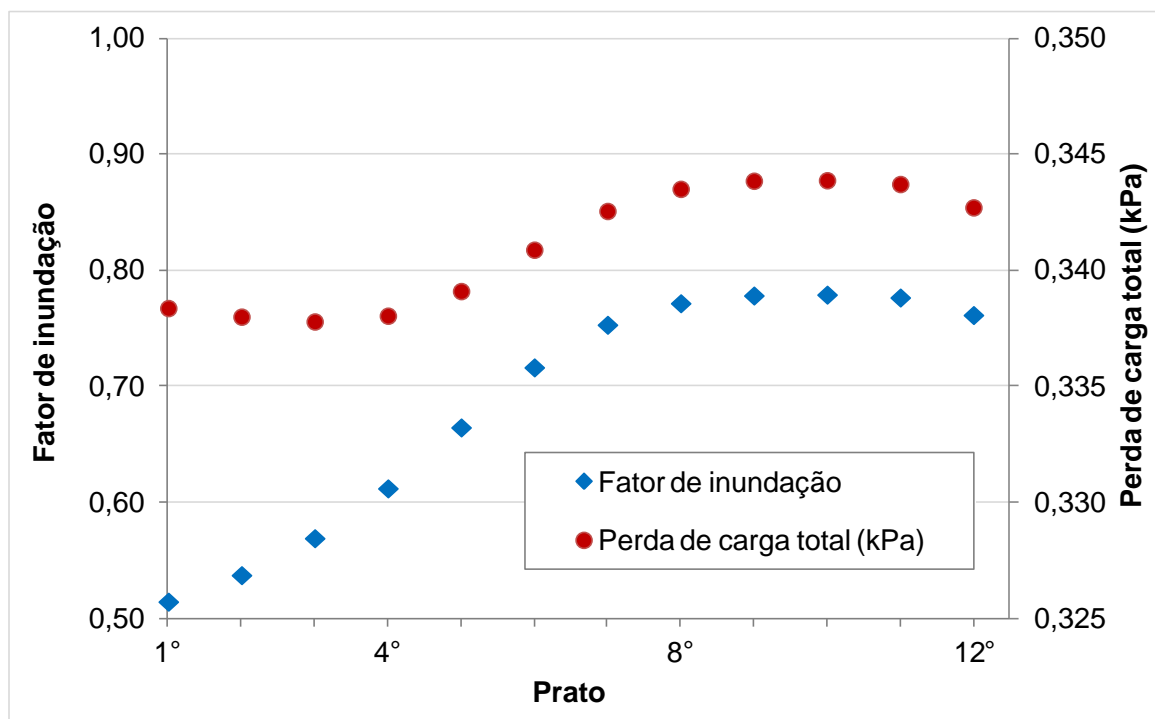
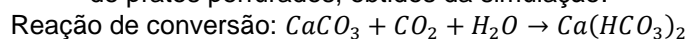


Figura 48 – Fator de afogamento e queda de pressão da avaliação (*rating*) da simulação da coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana

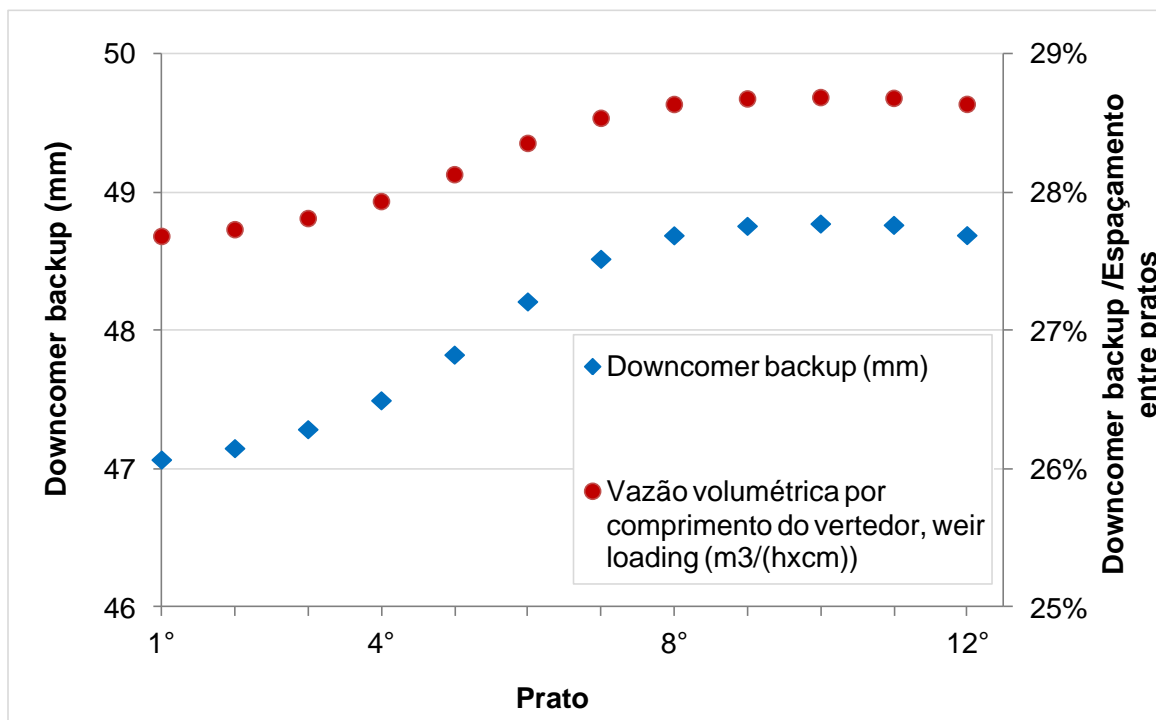


Figura 49 – Backup e relação entre o backup e a distância entre pratos da avaliação (*rating*) da simulação da coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana

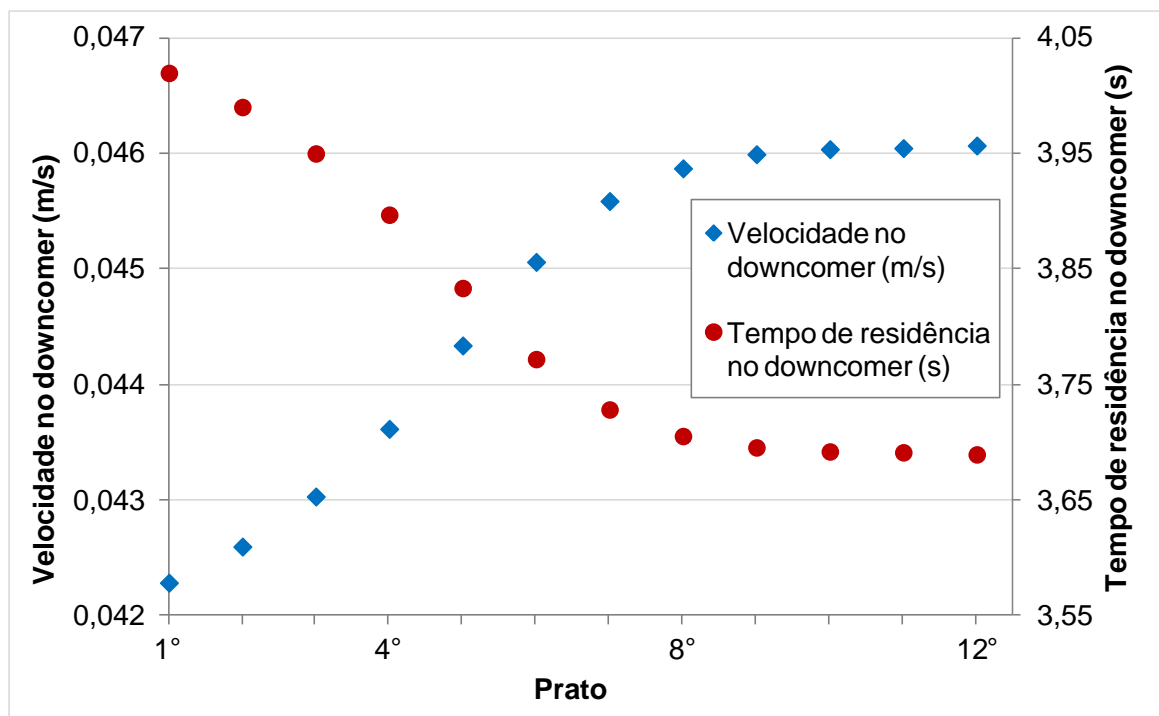


Figura 50 – Velocidade no *downcomer* e tempo de residência no *downcomer* da avaliação (*rating*) da simulação da coluna de pratos perfurados equivalente à coluna de pratos tipo chicana

### 4.7.3 Resultados de consumo de cinzas de madeira

Após a realização da simulação podem-se analisar as vazões obtidas, e verificar se o processo será viável no cenário estudado. A vazão de biogás da Granja Suruvi foi utilizada como a vazão de entrada da fase gasosa na simulação do processo, mas reduziu-se seu período de funcionamento para 4 horas (meio turno) para melhorar os resultados hidrodinâmicos, econômicos e de operação da coluna. A vazão de entrada da fase líquida foi estimada pelo simulador ASPEN PLUS para uma fração mássica final de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa de 0,10. Assim, pode-se ter uma estimativa de consumo de  $\text{CaCO}_3$  necessário para alimentar a coluna de absorção, e consequentemente, realizar um cálculo aproximado do consumo ideal de cinzas de madeira neste processo, a partir dos dados de carbonato de cálcio equivalente obtidos no item 4.4.2, completou –se a Tabela 33.

Tabela 33 – Valores dos parâmetros para o cálculo do consumo de cinzas de madeira.

Parâmetro	Valor
Vazão mássica de entrada da fase líquida (kg/h)	615,00
Horas diárias produzidas (h)	4
Vazão mássica de entrada da fase líquida (kg/dia)	2460
Vazão de $\text{CaCO}_3$ de entrada da fase líquida (kg/dia)	492
Vazão de cinzas de entrada da fase líquida (kg/dia)	547

A quantidade de cinzas obtidas nessa estimativa é bastante elevada, aproximadamente 0,5 tonelada por dia. Para ter uma ordem de grandeza deste montante, indústrias com capacidade de produção de 10 toneladas por dia de celulose geram, aproximadamente, 0,8 toneladas de cinzas por dia (NOLASCO et al., 2000). Assim, este cenário seria viável se a produção de biogás pude-se estar próxima de uma fonte de cinzas, por exemplo, uma indústria de cdelulose e papel.



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Ao se caracterizar as cinzas de madeira, a partir do resultado da análise estatística, pode-se verificar que, com um intervalo de confiança de 95 %, não existe diferença significativa entre os métodos, com ou sem filtração para a realização da titulação potenciométrica. Assim, foi padronizado o procedimento de determinação do CCE, usando a retrotitulação potenciométrica e sem a etapa de filtração das cinzas. Para a caracterização dos carbonatos solúveis, deve-se utilizar soluções diluídas de NaOH e diminuir a quantidade de HCl utilizado na digestão.

Os carbonatos solúveis extraídos das cinzas provenientes de queima de madeira de Faveiro (Teste 01), com 5,33 % de CCE, têm a capacidade de absorver, em média, 0,77 g de CO<sub>2</sub> por 100g de cinzas de madeira, em condições ambientes.

As cinzas de madeira de Eucalipto provenientes de pizzarias (Teste 02) apresentaram 89,74 % de CCE. Para as cinzas solúveis, por sua vez, obteve-se um teor médio de carbonato de cálcio equivalente de 11,01 % de CCE. A capacidade de absorção observada em condições ambientes é, em média, 12,6 g de CO<sub>2</sub> por 100 g de cinzas de madeira.

Nos testes realizados de absorção de CO<sub>2</sub> por soluções de carbonatos, essa capacidade de absorção é atribuída à total transformação dos carbonatos presentes em bicarbonatos.

Pode-se concluir que a célula de absorção é uma ferramenta eficaz para estimar a capacidade absorção CO<sub>2</sub> de um solvente desconhecido, à temperatura e pressão ambientes. As cinzas de madeira são uma fonte de carbonatos, que podem ser caracterizados pela análise de CCE e são capazes de absorver CO<sub>2</sub> em condições ambiente.

A coluna de absorção desenvolvida com pratos tipo chicana é uma alternativa promissora para o estudo de processos de separações com a presença de sólidos na fase líquida. Com a metodologia adotada não foi possível obter dados de absorção de CO<sub>2</sub> em suspensão de cinzas, pois se necessita desenvolver uma metodologia de obter informações características de absorção do solvente nas

correntes de entrada e de saída. Para a fase gasosa devem-se desenvolver metodologias de medição de vazão sensíveis a pequenas variações.

A simulação de uma coluna de pratos perfurados equivalente à uma coluna de pratos tipo chicana forneceu resultados satisfatórios, com a análise da simulação termodinamicamente consistente e valores dos parâmetros do *rating* de acordo com os dados fornecidos pela literatura aberta. A determinação das vazões de entrada e de saída das correntes e os perfis de concentração dos componentes viabilizou o cálculo do potencial consumo de cinzas para o cenário estudado neste trabalho.

Recomendações para trabalhos futuros:

1. Realizar testes de análise de CCE na célula de absorção com outros lotes de cinzas e outras fontes de carbonato;
2. Desenvolver uma coluna de chicanas para a absorção com fluidos sujos. Testar novos diâmetros, novos espaçamentos entre pratos e novas configurações para pratos;
3. Desenvolver uma metodologia para a análise de gases numa coluna de absorção de baixa eficiência;
4. Desenvolver um método de simular no ASPEN colunas que não têm modelos prévios;
5. Estudar a relação de performance da área ativa de uma coluna de chicana com uma coluna de pratos, experimentalmente e por simulação;
6. Continuar os estudos de Fair da relação entre a coluna de chicanas e colunas recheadas;
7. Produzir dados experimentais para colunas de chicanas;
8. Desenvolver uma análise econômica e uma análise de ciclo de vida para a cadeia de biogás gerenciada pelo agronegócio.

## REFERÊNCIAS

AL-ANEZI, K.; HILAL, N. Scale formation in desalination plants: effect of carbon dioxide solubility. **Desalination**, v. 204, p 385–402, 2007.

ALCARDE, J.C.; RODELLA, A.A. O equivalente em carbonato de cálcio dos corretivos da acidez dos solos. **Scientia Agricola**. Piracicaba, v. 53, n. 2-3, 1996. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-90161996000200002&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90161996000200002&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 30 Jan. 2012.

ANASTAS, P. T.; ZIMMERMAN, J. B. Design through the 12 principles of green engineering. **Environmental Science & Technology**, n. 37, v. 5, p. 94A-101A, 2003.

\_\_\_\_\_.; FARRIS, C. A. **Benign by design: alternative synthetic design for pollution prevention**. American Chemical Society, 1994. 195 p.

ASTARITA, G.; SAVAGE D. W.; BISIO A. **Gas Treating with Chemical Solvents**. John Wiley, 1983. 492 p.

ASPEN PLUS. **Reference Manuals: Unit Operation Models**. versão 10, Aspen Technology, Inc, 1998. 380 p. (ASPEN PLUS Reference Manuals)

\_\_\_\_\_. **Aspen Plus User Guide**. versão 10. Aspen Technology, Inc, 1999. v.1

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**, ed. William Horwitz, George W. Latimer, 18th ed., 2010, sect. 955.01.

BONENFANT, D. et al. CO<sub>2</sub> Sequestration by Aqueous Red Mud Carbonation at Ambient Pressure and Temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.47, p. 7617–7622, 2008.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery**. 2<sup>nd</sup> ed., Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 633 p.

BUTLER, J. N. **Carbon dioxide equilibria and their applications**, Lewis Publishers, 1991. 259 p.

CALDAS, J. N. et al. **Internos de torres: pratos e recheios**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2007. 510 p.

CARLSON, E. C. Don't gamble with physical properties for simulations. **Chemical Engineering Progress**, v. 62, n. 10, p. 35-46, 1996.

CHEN-CHIA, H.; FAIR, J. R. Direct-contact gas-liquid heat transfer in a packed column. **Heat transfer engineering**, v. 10, n. 2, p. 19-27, 1989.

CICERONE, R. J.; OREMLAND, R. S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. **Global Biogeochemical cycles**, v. 2, n. 4, p. 299-327, 1998.

DEMEYER, A.; VOUNDI NKANA, J. C.; VERLOO, M. G. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 287-295, 2001.

ELLIOTT, A.; MAHMOOD, T. Beneficial uses of pulp and paper power boiler ash residues. **TAPPI Journal**, v. 5, n. 10, p. 9-16, 2006.

EPE. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2014 ano base 2013**. 2014. 212 p. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica/>. Acesso em: 02 ago. 2014.

ERICH, M. S.; OHNO, T. Titrimetric determination of calcium carbonate equivalence of wood ash. **Analyst**. v. 117, p. 993-995, 1992.

ETIEGNI, L.; CAMPBELL, A. G. Physical and chemical characteristics of wood ash. **Bioresource Technology**, v. 37, n. 2, p. 173-178, 1991.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_.; MAHLER, L. Evaluation of wood ash disposal on agricultural land. I. Potential as a soil additive and liming agent. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 22, n. 3-4, p. 243-256, 1991.

FAIR, J. R. How to design baffle tray columns. **Hydrocarbon processing**, v. 72, n. 5, p. 75-80, 1993.

FOELKEL, Celso. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose Kraft de Eucalipto: Resíduos Minerais. **Eucalyptus Online Book**. São Paulo, v. 25, n. 5, out. 2011. Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT25\\_ResiduosMinerais.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT25_ResiduosMinerais.pdf)>. Acesso em 08 set. 2014.

FOUST, A. S. et al. **Principles of unit operations**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley, 1980, 768 p.

GAUR, A. et al. Characteristics of Alkaline Wastewater Neutralization for CO<sub>2</sub> Capture from Landfill Gas (LFG). **Energy Fuels**. v. 23, p. 5467-5473, 2009.

GOLDEMBERG, J. Metano: um combustível do futuro. In: CETESB, SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. **Biogás: projetos e pesquisas no Brasil**. São Paulo: SMA, p. 7, 2006. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 07 out. 2010.

HENLEY, E. J.; STAFFIN, H. K. **Stagewise process design**. New York: Wiley, 1963. 213 p.

HUANG, H. et al. Wood ash as a soil additive and liming agent for wheat. Field studies. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 23, n. 1-2, p. 25-33, 1992.

IPCC. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 442 p. Disponível em: <<http://www.ipcc-wg3.de/special-reports/special-report-on-carbon-dioxide-capture-and-storage>>. Acesso em: 10 out. 2012.

IPCC. **Climate Change 2013: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 1535 p. Disponível em: <[http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5\\_ALL\\_FINAL.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_ALL_FINAL.pdf)>. Acesso em: 02 abr. 2014.

KAHL, J.S., et al. Threshold application rates of wood ash to an acidic forest soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n. 2, p. 220-227, 1996.

KAPDI, S.S. et al. Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. **Renewable Energy**, v. 30, p. 1195–1202, 2005.

KISTER et al. Equipment for Distillation, Gas Absorption, Phase Dispersion, and Phase Separation. In: Perry, R. H.; Green, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8<sup>th</sup> ed. New York : McGraw-Hill, 2008. cap. 14, p. 1-129.

KISTER, H. Z.; OLSSON, M. Don't let baffle tray flood baffle you. **Chemical Engineering Progress**, v. 107, n. 7, p. 22-29, 2011.

KOCH-GLITSCH. **Glitsch BALLAST™ Tray Design Manual**: Bulletin 4900, Anniversary Edition 2013, 2013. 44 p. Disponível em: <<http://www.koch-glitsch.com/Document%20Library/Bulletin-4900.pdf>>. Acesso em: 13 out. 2014.

KOHL A. L.; NIELSEN R. **Gas Purification**. 5<sup>th</sup> ed, Gulf Professional Publishing. 1997.

KREJSL, J. A.; SCANLON, T. M. Evaluation of beneficial use of wood-fired boiler-ash on oat and bean growth. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n. 5, p. 950-954, 1996.

KNUUTILA, H. et al. Vapor–liquid equilibrium in the sodium carbonate–sodium bicarbonate–water–CO<sub>2</sub>-system. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 6, p. 2218–2226, 2010.

LEMIEUX, E. J. Data for tower baffle design. **Hydrocarbon processing**, v. 62, n. 9, p. 106-111, 1983.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. New York: Wiley, 3<sup>rd</sup> ed, 1999. 668 p.

LINDEMEYER, R. M. **Análise da viabilidade econômico-financeira do uso do biogás como fonte de energia elétrica**. 2008. 105 p. Trabalho de Conclusão de Estágio (Estágio Supervisionado, CAD 5236) – Universidade Federal de Santa Catarina.

LIU, Q; MAROTO-VALER, M. M. Parameters affecting mineral trapping of CO<sub>2</sub> sequestration in brines. **Greenhouse Gases Science and Technology**, v. 01, p. 211–222, 2011.

MADDOX, R. N. **Gas conditioning and processing**: Gas and liquid sweetening, Norman: Campbell Petroleum series, 1982. v. 4, 370 p.

MUSE, J. K.; MITCHELL, C. C. Paper mill boiler-ash and lime byproducts as soil liming materials. *Agronomy Journal*, v. 87, n. 3, p. 432-438, 1995.

NASSER JR., R.; TAQUEDA, M. E. S. Replacement of trays by packing to increase the absorption capacity of acetone during cellulose acetate spinning. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 21, p. 8376–8383, 2008.

NASSER JR., R. **Dimensionamento de colunas de absorção utilizando o simulador comercial ASPEN PLUS v.8.4**. São Paulo, Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo, 29 de setembro de 2014. Entrevista concedida a Maria Elena Santos Taqueda e Sandra Lilian Pethö.

NEDELTCHEV, S.; NIGAM, K. D. P.; SCHUMPE, A.; Prediction of mass transfer coefficients in a slurry bubble column based on the geometrical characteristics of bubbles. **Chemical Engineering Science**, v. 106, p. 119–125, 2014.

PETERSSON, A. WELLINGER, A. **Biogas upgrading technologies – developments and innovations**, IEA Bioenergy - Task 37 - Energy from biogas and landfill gas, 2009. Disponível em: <[http:// www.iea-biogas.net](http://www.iea-biogas.net) >. Acesso em 01 jul. 2010.

RESETARITS, M. Distillation Trays. In: Górak, A.; Olujic, Z. **Distillation**: Equipment and Processes. Elsevier, 2014. cap. 2, p. 35-84.

SCHEIMAN, A. D. How to size shower deck baffled towers quicker: part 1 - tower diameter. **Petro/chem engineer**, v. 37, n. 3, p. 28-33, 1965a.

\_\_\_\_\_. How to size shower deck baffled towers quicker: part 2 - tower tangent length. **Petro/chem engineer**, v. 37, n. 4, p. 75, 78-79, 1965b.

SEIDER et al. **Product and process design principles**: Synthesis, analysis, and evaluation. 3<sup>rd</sup> ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009, 728 p.

SHAW, W. M.; ROBINSON, B.; MACINTIRE, W. H. Report on neutralizing value of limestones: Determination of calcium carbonate equivalence of limestone and

dolomite through potentiometric titration to pH 7. **Association of official agricultural chemists**. v. 38, n. 02, p. 240-245, 1955.

SOULDERS JR., M.; BROWN, G. G. Design of fractionating columns: I. Entrainment and capacity. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, n.1, p. 98-103, 1934.

ULERY, A. L.; GRAHAM, R. C.; AMRHEIN, C. Wood-ash composition and soil pH following intense burning. **Soil Science**, v. 156, n. 5, p. 358- 364, 1993.

ESTADOS UNIDOS. United States Environmental Protection Agency (EPA). **Global Anthropogenic Emissions of Non-CO2 Greenhouse Gases: 1990-2020**. EPA Report 430-R-06-003, june, 2006. Disponível em:<  
[http://www.epa.gov/climatechange/Downloads/EPAactivities/GlobalAnthroEmissions Report.pdf](http://www.epa.gov/climatechange/Downloads/EPAactivities/GlobalAnthroEmissionsReport.pdf)>. Acesso em 20 out. 2012.

VANCE, E. D. Land application of wood-fired and combination boiler ashes: an overview. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n. 5, p. 937-944, 1996.

VILLELA, I. A. C.; SILVEIRA, J. L. Aspectos históricos e técnicos do uso do biogás produzido por biodigestores rurais. In: CETESB, SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. **Biogás: projetos e pesquisas no Brasil**. São Paulo: SMA, p. 151-156, 2006. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 07 out. 2010.

WILLIAMSON R. V.; MATHEWS, J. H. Rate of absorption and equilibrium of carbon dioxide in alkaline solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**. v. 16, n. 11, p. 1157-1161, 1924.