UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIENCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Químico-Farmacêutica
Área de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

**ESTUDO DA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS EM SOLUÇÃO AQUOSA
DE FENOLATO DE SÓDIO EM PROCESSO SEMICONTÍNUO**

CINTIA TIEMI SHIBATA

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientador:

Prof. Dr. Mauri Sérgio Alves Palma

SÃO PAULO

2007

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP

S555e Shibata, Cíntia Tiemi
Estudo da absorção de gases ácidos em solução aquosa de
fenolato de sódio em processo semicontínuo / Cíntia Tiemi
Shibata. -- São Paulo, 2007.
106p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
da Universidade de São Paulo. Departamento de Tecnologia Bio-
químico-Farmacêutica.
Orientador: Palma, Mauri Sérgio Alves

1. Operações unitárias : Tecnologia química 2. Processos
de separação : Tecnologia química I. T. II. Palma, Mauri
Sérgio Alves, orientador.

660.2842 CDD

*“Que o nosso tempo seja lembrado pelo despertar de uma nova reverência face à vida,
pelo compromisso firme de alcançar a sustentabilidade, a intensificação da luta pela justiça
e pela paz e a alegre celebração da vida”*

A Carta da Terra

DEDICATÓRIA

Dedico esta monografia aos meus pais, Ysao e Olga, por todo amor, apoio e dedicação que sempre me deram e que, sem os quais, não seria possível a concretização deste trabalho.

Dedico, também, ao meu noivo Aroldo, por acreditar neste sonho e, mais do que isso, apoiar-me e incentivar-me na conquista deste objetivo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Mauri Sergio Alves Palma pelas instruções e amizade.

Ao Prof. José Luiz de Paiva do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP no auxílio no desenvolvimento do equipamento experimental.

Aos alunos Débora Pereira Coutinho da Silva e Marcel Almeida Fonseca do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP pelo auxílio na composição do capítulo “Balanço Material”.

Aos colegas do Laboratório de Tratamento de Valorização de Efluentes, Lucas, Murilo, Teiti, Elisa, Camila, Paula, Juliana, Mark e Alexandre, pelo trabalho feito e pela companhia.

SUMÁRIO

1 – Introdução	18
1.1 – Fenol	21
1.1.1 – Ocorrência, propriedades, aplicações e toxicologia	21
1.2 – Legislação	25
1.2.1 – Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005	25
1.2.1.1 – Águas superficiais	25
1.2.1.2 – Efluentes	29
1.2.2 - Decreto Estadual nº 8468 de 8 de setembro de 1976	29
1.2.2.1 – Padrões de qualidade	29
1.2.2.2 – Padrões de emissão.....	30
2 – Tratamento de efluentes fenólicos	30
2.1 – Tratamento biológico	30
2.2 – Tratamento químico	31
3 – Protocolo de Quioto	32
4 – Absorção de gases ácidos em soluções aquosas de fenolatos em processo semicontínuo	33
4.1 – Transporte de massa entre fases	35
5 – Parte Experimental	42
6 – Tratamento de Dados	48
7 – Objetivos	49
8 – Discussão e Resultados	50
9 – Conclusões	74
Referências Bibliográficas	76
Anexos	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas moleculares de alguns fenóis	21
Figura 2 - Estruturas moleculares de alguns fenóis obtidos de plantas	22
Figura 3 - Reações da síntese química do fenol a partir do cumeno	24
Figura 4 - Perfis de concentração de soluto nas fases gasosa e líquida para um sistema de reação irreversível e extremamente rápida	36
Figura 5 – Reator semicontínuo.....	37
Figura 6 - Equipamento experimental	46

LISTA DE FLUXOGRAMA

Fluxograma 1 1 – Procedimento de trabalho.....	48
---	-----------

LISTA DE FOTOS

Foto 1 – Equipamento experimental.....	42
Foto 2 – Rotâmetros.....	43
Foto 3 – Parte superior do vaso mostrando o eixo do agitador e amostrado com seringa.....	43
Foto 4- Parte inferior do vaso mostrando a mangueira de alimentação do gás (menor diâmetro) e a mangueira para descarregamento do vaso (maior diâmetro).....	44
Foto 5 – Vista frontal do vaso.....	44
Foto 6 – Cilindro de gás com válvula de redução e manômetros.....	45

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Verificação da reprodutibilidade: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800\text{rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$)	50
Gráfico 2 - Verificação da reprodutibilidade: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800 \text{ rpm}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $C_{\text{fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).....	51
Gráfico 3 - Verificação da reprodutibilidade: Absorção de gás de combustão em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800\text{rpm}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $C_{\text{fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).....	51
Gráfico 4 - Verificação da reprodutibilidade: Absorção de SO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800\text{rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).....	52
Gráfico 5 - Verificação da reprodutibilidade: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 400\text{rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).....	53
Gráfico 6 - Verificação da reprodutibilidade: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 600\text{rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).....	53
Gráfico 7A - Taxa de absorção de CO_2 . A) $N = 100 \text{ rpm}$, B) $N = 300 \text{ rpm}$, C) $N = 600 \text{ rpm}$ ($T = 20^\circ\text{C}$).....	55
Gráfico 7 B - Taxa de absorção de CO_2 . A) $N = 100 \text{ rpm}$, B) $N = 300 \text{ rpm}$, C) $N = 600 \text{ rpm}$ ($T = 20^\circ\text{C}$).....	55
Gráfico 7C - Taxa de absorção de CO_2 . A) $N = 100 \text{ rpm}$, B) $N = 300 \text{ rpm}$, C) $N = 600 \text{ rpm}$ ($T = 20^\circ\text{C}$).....	56
Gráfico 8A - Taxa de absorção de CO_2 . A) $N = 100 \text{ rpm}$, B) $N = 300 \text{ rpm}$, C) $N = 600 \text{ rpm}$ ($T = 40^\circ\text{C}$).....	56
Gráfico 8B - Taxa de absorção de CO_2 . A) $N = 100 \text{ rpm}$, B) $N = 300 \text{ rpm}$, C) $N = 600 \text{ rpm}$ ($T = 40^\circ\text{C}$).....	57
Gráfico 8C - Taxa de absorção de CO_2 . A) $N = 100 \text{ rpm}$, B) $N = 300 \text{ rpm}$, C) $N = 600 \text{ rpm}$ ($T = 40^\circ\text{C}$).....	57
Gráfico 9A - Taxa de absorção específica de CO_2 . A) $N = 100 \text{ rpm}$, B) $N = 300 \text{ rpm}$, C) $N = 600\text{rpm}(T=20^\circ\text{C})$	58
Gráfico 9B - Taxa de absorção específica de CO_2 . A) $N = 100 \text{ rpm}$, B) $N = 300 \text{ rpm}$, C) $N = 600\text{rpm}(T=20^\circ\text{C})$	58

Gráfico 9C - Taxa de absorção específica de CO_2 . A) $N = 100$ rpm, B) $N = 300$ rpm, C) $N = 600$ rpm ($T = 20^\circ C$).....	59
Gráfico 10A - Taxa de absorção específica de CO_2 . A) $N = 100$ rpm, B) $N = 300$ rpm, C) $N = 600$ rpm ($T = 40^\circ C$).....	59
Gráfico 10B - Taxa de absorção específica de CO_2 . A) $N = 100$ rpm, B) $N = 300$ rpm, C) $N = 600$ rpm ($T = 40^\circ C$).....	60
Gráfico 10C - Taxa de absorção específica de CO_2 . A) $N = 100$ rpm, B) $N = 300$ rpm, C) $N = 600$ rpm ($T = 40^\circ C$).....	60
Gráfico 11A - Verificação da influência da velocidade de agitação: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m).....	60
Gráfico 11B - Verificação da influência da velocidade de agitação: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m).....	61
Gráfico 12A - Verificação da influência da temperatura: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	62
Gráfico 12B - Verificação da influência da temperatura: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	63
Gráfico 13A - Verificação da influência da temperatura: Absorção de CO_2 50% v/v em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	65
Gráfico 13B - Verificação da influência da temperatura: Absorção de CO_2 50% v/v em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	66
Gráfico 14A - Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	67

Gráfico 14B - Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	67
Gráfico 15A - Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 40^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	68
Gráfico 15B - Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 40^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	68
Gráfico 16A - Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 60^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	69
Gráfico 16B - Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 60^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).....	69
Gráfico 17A - Verificação da influência natureza do gás na absorção em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m).....	70
Gráfico 17 B- Verificação da influência natureza do gás na absorção em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m).....	70
Gráfico 18A – Comparação do gás de combustão com o gás carbônico diluído na absorção em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m).....	71
Gráfico 18B – Comparação do gás de combustão com o gás carbônico diluído na absorção em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{fenolato} = 5\%$ m/m).....	72
Gráfico 19 – Área interfacial, a (área interfacial/volume do meio), para absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($C_{Fenolato} = 5\%$ m/m, volume do meio = 1,5 L).....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura de fusão, T_F , temperatura de ebulição, T_E , e solubilidade, S , de alguns fenóis	23
Tabela 2 - Classificação das águas (Resolução CONAMA nº 357)	25
Tabela 3 – Valores máximos de fenóis em águas doces.....	27
Tabela 4 – Valores máximos de fenóis em águas salinas	28
Tabela 5 – Valores máximos de fenóis em águas salobras	29
Tabela 6 – Resultados de reprodutibilidade	54
Tabela 7 – Parâmetros para estimar área interfacial ($T=25^{\circ}\text{C}$)	73
Tabela 8 – Resultados calculados de área interfacial ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$)	73

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Grandeza	Unidade adotada
a	Área interfacial/volume do meio	m^{-1}
A	Área interfacial	cm^2
A^o	Concentração do gás dissolvido na interface	$gmol/cm^3$
B^o	Concentração de B	$gmol/cm^3$
C	Concentração	%
C_A^i	Concentração do gás dissolvido na interface	$gmol/cm^3$
C_B	Concentração de B (fenolato)	$mols/cm^3$
C_B^b	Concentração do fenolato no seio do líquido	$gmol/cm^3$
D_A	Difusividade do gás dissolvido no líquido	cm^2/s
D_B	Difusividade do ânion fenolato no líquido	cm^2/s
D_a	Diâmetro da pá do agitador	cm
E	Fator de aumento	
E_i	Fator de aumento quando a reação é instantânea	
g	Aceleração da gravidade	cm/s^2
Ha	Número adimensional de Hatta	
K_2	Constante da taxa de reação de 2º ordem	$cm^3/gmol.s$
k_L	Coeficiente de transporte de massa na fase líquida	cm/s
$k_L a$	Coeficiente de transporte de massa volumétrico	s^{-1}
N	Velocidade de agitação	rpm
$^o N_{AO}$	Vazão molar de entrada de CO_2	mol/min
N_{AO}	Vazão molar de saída de CO_2	mol/min
$^o N_{BO}$	Vazão molar de entrada do fenolato	mol/min
N_{BO}	Vazão molar de saída do fenolato	mol/min
$^o n_{CO_2}$	Vazão molar de CO_2 absorvida	mols/min
$n_{CO_2}^E$	Vazão molar de entrada	$gmol/s$
$n_{CO_2}^S$	Vazão molar de saída	$gmol/s$

N_P	Número de potência	
Q	Vazão	L/h
Q_E	Vazão volumétrica de entrada	L/h
Q_S	Vazão volumétrica de saída	L/h
P_g	Potência requerida para agitação do líquido	erg/s
P_{atm}	Pressão atmosférica	mmHg
P_C	Pressão crítica	MPa
r	Taxa de reação baseado no volume	mols/cm ³ .s
R	Constante dos gases ideais	atm.L/mol.K
R	Taxa de absorção do soluto	gmol/cm ² .s
S	Solubilidade	g/100g H ₂ O, a 25°C
T	Tempo decorrido	s
T	Temperatura	°C ou K
T_C	Temperatura crítica	°C
T_E	Temperatura de ebulição	°C
T_F	Temperatura de fusão	°C
TA	Taxa de absorção	L/h
TA_{esp}	Taxa de absorção específica	
TA_M	Taxa de absorção média	L/h
V	Volume do reator	cm ³
x_{CO_2}	Fração molar de CO ₂	
X_G	Composição do gás	%
μ_L	Viscosidade da solução líquida	g/cm.s
ρ_L	Densidade da solução líquida	g/cm ³

Símbolo	Prefixo	Fator de multiplicação
μ	micro	10 ⁻⁶
m	mili	10 ⁻³
M	mega	10 ⁶

ESTUDO DA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS EM SOLUÇÃO AQUOSA DE FENOLATO DE SÓDIO EM PROCESSO SEMICONTÍNUO

Autor: CINTIA TIEMI SHIBATA

Orientador: Prof. Dr. MAURI SERGIO ALVES PALMA

RESUMO

O aumento das preocupações ambientais tem proporcionado a busca crescente por alternativas para reduzir os impactos decorrentes de resíduos perigosos oriundos de processos industriais. Dentre estes resíduos, pode-se destacar o fenol, por sua alta toxicidade e dificuldade de tratamento. O fenol é um dos principais poluentes encontrado em efluentes de indústrias de resinas fenólicas, automotivas, farmacêuticas e refinarias de petróleo. Compostos fenólicos são absorvidos facilmente por animais e seres humanos através da pele e são extremamente tóxicos para a vida aquática.

Nesta busca por formas de tratamento de resíduos, a absorção é considerada uma das mais importantes técnicas de uso industrial utilizada na purificação de emissões gasosas, além de diversas aplicações em processos industriais. O princípio desta operação baseia-se no transporte de massa de pelo menos um componente de uma mistura gasosa para uma fase líquida, através da interface entre ambas.

Este trabalho é parte integrante de um projeto global intitulado “Estudo da Recuperação de Poluentes Prioritários de Soluções Aquosas por Extração Líquido-Líquido com Tratamento Simultâneo de Gases Ácidos”. Na primeira etapa há a remoção do fenol de soluções aquosas, que simulam o efluente industrial, por extração líquido-líquido utilizando metil isobutil cetona. Na segunda etapa, há a remoção do fenol do solvente através de reação com uma solução de *NaOH* formando o fenolato de sódio. Assim, esta terceira etapa consiste na recuperação do fenol através de reação de gases ácidos com os fenolatos formados na segunda etapa em processo semicontínuo, visando a utilização de tanques agitados, bombas e tubulações existentes em indústrias Químico-Farmacêuticas nos períodos vagos entre etapas de produção. Além da recuperação do fenol do efluente e sua reutilização, há a redução das emissões dos gases ácidos, que são os principais responsáveis pelo efeito estufa.

STUDY OF THE ABSORPTION OF ACID GASES IN AQUEOUS SOLUTION OF SODIUM PHENOLATE IN SEMICONTINUOUS PROCESS

Author: CÍNTIA TIEMI SHIBATA

Adviser: Prof. Dr. MAURI SERGIO ALVES PALMA

SUMMARY

The increase of the environmental concerns has been providing the growing search for alternatives to reduce the current impacts of dangerous wastes originating from industrial processes. Among these wastes, it can stand out the phenol, for its high toxicity and treatment difficulty. The phenol is one of the main pollutants found in effluents of industries producing phenolic resins, pharmaceuticals and petroleum refineries. Phenolic compounds are absorbed easily by animals and human beings through the skin and several phenols are considered extremely toxic for the aquatic life.

In this search for new processes for the treatment of wastes, the absorption is considered one of the most important techniques of industrial use in the purification of gaseous emissions, besides several applications in industrial processes. The principle of this technique is based on the mass transfer of at least one component of a gaseous mixture to a liquid phase through the interface between them.

This work is part of a project entitled "Recovery of Priority Pollutants from Aqueous Solutions through Liquid-liquid Extraction with Simultaneous Treatment of Acid Gases". That study comprises three stages. In the first stage phenol is removed from aqueous solutions, simulating the industrial effluent, through liquid-liquid extraction with methyl isobutyl ketone. In the second stage, phenol is removed from the solution of methyl isobutyl ketone through the reaction with NaOH dissolved in water forming sodium phenolate. In the third stage, the object of this study, phenol is recovered from the sodium phenolate aqueous solution through the reaction with acid gases in a semi continuous process. The industrial application of this process is promising if one considers that agitated tanks, pumps and pipes necessary to this process are usual equipments in chemical and chemical-pharmaceutical industries and could be used in periods between batch productions. This process promotes the reduction of acid gas emissions, in particular the Carbon Dioxide, one of the gases responsible for the greenhouse effect.

1. INTRODUÇÃO

“O Planeta Terra experimenta fortes sinais de transição, como se a natureza estivesse acordando o homem para um novo sentido de vida. E tudo ocorre tão extraordinariamente que as mudanças geram novos paradigmas, determinam novos comportamentos e exigem novos caminhos na gestão dos recursos da natureza” (ANÔNIMO, 1996 *apud* MACEDO, 2002).

De acordo com o parágrafo anterior, verifica-se que o avanço tecnológico associado ao rápido crescimento econômico tem provocado diversos problemas ambientais, como a degradação e contaminação do meio ambiente, a crise de recursos naturais, energéticos e de alimentos. E, estes, por sua vez, possuem grande influência no cotidiano dos seres humanos. Uma vez que, afetam diretamente o meio em que vivemos.

Na questão dos recursos hídricos, a escassez, o uso inadequado e a crescente demanda estão prenunciando a questão da água como um dos mais graves problemas da humanidade no século XXI, se não encontrarmos uma maneira de lidar com o ambiente, antes que seja tarde.

Em relação às alterações na atmosfera, ações econômicas e industriais, a utilização do petróleo, carvão, gás natural e destruição de florestas, provocaram praticamente a duplicação na concentração dos gases do efeito estufa, no período de 1750 a 1998 (ROCHA, 2003).

O efeito estufa mantém a Terra naturalmente aquecida, pois impede que parte dos raios solares seja refletida para o espaço. Assim, os gases do efeito estufa, como dióxido de carbono, metano, gás nitroso, reenviam a radiação infravermelha para a superfície terrestre.

Nos últimos anos, com o aumento da concentração destes gases através de atividades antrópicas, aumentou-se a preocupação em relação ao aquecimento global, como principal reflexo do efeito estufa. Segundo o Painel Inter-governamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), estima-se que haverá um incremento na temperatura em torno de 1 a 3,5°C até o ano de 2100 (EUROPEAN COMISSION (1997) *apud* SIQUEIRA et al. (2000)). Um aquecimento desta ordem não só alteraria os climas em nível mundial como também aumentaria o nível médio das águas do mar, alteraria os suprimentos de água doce,

aumentaria o número de ciclones, índice pluviométrico, nevascas e ressecamento do solo entre outros **(BNDES, 1999)**.

Destacando-se entre os poluidores e geradores de resíduos estão as indústrias. Além do grande volume de efluentes, resíduos e emissões geradas, contêm substâncias perigosas que podem ameaçar os ciclos naturais caso não recebam tratamento adequado.

Atualmente, de acordo com a legislação brasileira, as indústrias são responsáveis pelo transporte, tratamento e destinação final de seus resíduos. Além disso, um bom gerenciamento de resíduos pode proporcionar ganhos financeiros, pois enquanto seu tratamento é custoso e difícil, alternativas como minimização, reuso e reciclagem são vistas como solução de parte dos problemas **(TEIXEIRA e JARDIM, 2001)**.

De acordo com a Environmental Protection Agency (EPA), os poluentes prioritários constituem uma lista de substâncias tóxicas, orgânicas e inorgânicas, por isso, elas estão sujeitas a legislação específica e sugere-se sua substituição por outras substâncias menos tóxicas **(THEODORE et al., 1997)**.

Dentre os poluentes prioritários, 11 são fenóis. O fenol é um dos principais poluentes encontrado em efluentes de indústrias de resinas fenólicas, automotivas, farmacêuticas e refinarias de petróleo **(HARMANIKAYA e GUNDUZ, 1995)**. Ele é utilizado como desinfetante sanitário, médico, pesticida, na obtenção de resinas fenólicas e plásticas, pneus, na fabricação de ácido pícrico, ácido salicílico e outros produtos **(KARRER, 1950; AYARANCI e CONWAY, 2001)**.

Compostos fenólicos são absorvidos facilmente por animais e seres humanos através da pele e é considerado extremamente tóxico para a vida aquática.

A cloração de águas contendo fenóis pode produzir odores e gosto indesejáveis devido aos clorofenóis **(MITIC e ZIVANOVIC, 2002)**. A concentração de 0,5 ppm de clorofenóis já é suficiente para ocasionar estas características indesejáveis **(JIANG et al., 2003)**. Os clorofenóis são conhecidos por sua estabilidade química no meio ambiente e a propensão para bioconcentração **(FREIRE et al., 2002)**.

Portanto, torna-se necessária a remoção, destruição ou modificação dos compostos fenólicos a compostos menos nocivos no tratamento de efluentes **(AYRANCI e CONWAY, 2001)**.

É difícil tratá-lo biologicamente, pois os processos biológicos consomem muito tempo e são mais eficientes em casos de baixa concentração do poluente. A oxidação química de resíduos fenólicos oferece um método alternativo de tratamento quando a concentração do fenol é muito alta para tratamentos biológicos (**HARMANIKAYA e GUNDUZ, 1995**).

Dentre os processos químicos de tratamento de efluentes fenólicos podemos citar: Oxidação Úmida (Wet Air Oxidation, WAO), no qual a degradação do fenol ocorre pela oxidação com o oxigênio dissolvido no líquido; Oxidação Supercrítica (Supercritical Water Oxidation, SCWO), a oxidação ocorre em condições acima do ponto crítico da água ($T_c = 374,1^\circ\text{C}$ e $P_c = 22,1 \text{ MPa}$) e Oxidação Úmida Catalítica (Catalytic Water Oxidation, CWO), que ocorre através do contato do fenol com o oxigênio dissolvido na presença de um catalisador. O inconveniente destes métodos é que apresentam alto custo devido às temperaturas e pressões requeridas (**ROCHA, 2003**).

A adsorção é eficiente no tratamento de efluentes fenólicos diluídos, porém os materiais utilizados para a adsorção possuem alto custo e não podem tratar efluentes concentrados (**JIANG et al., 2003**).

A incineração não é muito indicada ecologicamente, pois pode gerar produtos de combustão incompleta, gases e material particulado para a atmosfera (**DEBELLEFONTAINE e FOUSSARD, 1999**).

A absorção é uma das mais importantes técnicas de uso industrial utilizada na purificação de emissões gasosas, além de diversas aplicações em processos industriais (**FAIR et al., 1997**). O princípio desta operação baseia-se no transporte de massa de pelo menos um componente de uma mistura gasosa para uma fase líquida, através da interface entre ambas, colocada em contato com ela. A absorção pode se dar por efeito puramente difusivo ou pode ocorrer simultaneamente com reação química. As reações químicas tendem a aumentar a velocidade do transporte de massa.

A operação de absorção pode ser contínua, semicontínua e batelada. O processo semicontínuo e batelada mostram-se mais viáveis economicamente, pois utilizam equipamentos presentes comumente em indústrias (tanques agitados, linhas de transferência e bombas) e que poderiam ser utilizados nos períodos vagos da produção.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da remoção do fenolato de efluentes industriais através de absorção com reação química com gases que contribuem com o efeito estufa, reduzindo, assim, sua emissão à atmosfera.

1.1 – Fenol

1.1.1 – Ocorrência, Propriedades, Aplicações e Toxicidade

Fenol é uma função orgânica caracterizada por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático. A Figura 1 mostra estruturas moleculares de fenóis.

Figura 1 – Estruturas moleculares de alguns fenóis

O fenol é encontrado naturalmente em alguns alimentos, dejetos humanos e animais e em materiais em decomposição. A Figura 2 mostra alguns exemplos de fenóis obtidos de óleos essenciais de algumas plantas.

Figura 2 – Estruturas moleculares de alguns fenóis obtidos de plantas.

Industrialmente, uma parte do fenol e dos cresóis é produzida através da extração do alcatrão de carvão. Porém, a maior parte é obtida através de síntese química.

Os fenóis mais simples são líquidos ou sólidos com baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição. Os fenóis são incolores, a não ser que na estrutura molecular exista qualquer grupo susceptível de produzir cor por oxidação. São pouco solúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (**MORRISON e BOYD, 1996**).

Na Tabela 1 estão discriminadas as propriedades físico-químicas de alguns fenóis.

Tabela 1 – Temperatura de fusão, T_F , temperatura de ebulição, T_E , e solubilidade, S , de alguns fenóis.

Nome	T_F (°C)	T_E (°C)	S (g/100g H ₂ O, a 25°C)
Fenol	41	182	9,3
o-Cresol	31	191	2,5
m-Cresol	11	201	2,6
p-Cresol	35	202	2,3
o-Fluorofenol	16	152	-----
m-Fluorofenol	14	178	-----
p-Fluorofenol	48	185	-----
o-Clorofenol	9	173	2,8
m-Clorofenol	33	214	2,6
p-Clorofenol	43	220	2,7
o-Bromofenol	5	194	-----
m-Bromofenol	33	236	-----
p-Bromofenol	64	236	1,4
o-Iodofenol	43	-----	-----
m-Iodofenol	40	-----	-----
p-Iodofenol	94	-----	-----
o-Aminofenol	174	-----	1,7 (a 0°C)
m-Aminofenol	123	-----	2,6
p-Aminofenol	186	-----	1,1 (a 0°C)
o-Nitrofenol	45	217	0,2
m-Nitrofenol	96	-----	1,4
p-Nitrofenol	114	-----	1,7
2,4-Dinitrofenol	113	-----	0,6
2,4,6-Trinitrofenol (ácido pícrico)	122	-----	1,4

Seu grau de ionização confere características de ácido. Reage com bases fortes formando o ânion fenolato ou fenóxido, muito solúvel em água (ROCHA, 2003).

Segundo a Environmental Protection Agency (EPA, 2000), estudos revelam que populações que consumiram água contaminada com fenol, correspondente a 0,14 a 3,4 mg fenol/ kg dia, para um adulto de 70kg, apresentaram altos índices de diarreia, náuseas, lesões na boca, dores abdominais, vômitos e urina escura. É potencialmente fatal se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Causa queimaduras severas e afeta o sistema nervoso central, fígado e rins.

O fenol é letal para peixes em concentrações baixas (5 a 25 ppm) (JIANG et al., 2003).

É utilizado como desinfetante sanitário, médico, pesticida, na obtenção de resinas fenólicas e plásticas, pneus, na fabricação de ácido pícrico, ácido salicílico e outros produtos (KARRER, 1950; AYARANCI e CONWAY, 2001).

Segundo KUJAWSKI et al. (2004), a produção mundial de fenol atingiu 7,8 milhões de toneladas em 2001, e segundo especialistas da empresa Ineos Phenol tende a chegar em 8,8 milhões de tonelada em 2008. A Ineos Phenol é o maior produtor mundial de fenol, com 20% do mercado mundial (PINTO, 2005).

Desde 1952, o processo chamado de Kellong Brown & Root (KBR) é comumente utilizado na fabricação de fenol e acetona. Mais de 50% da do fenol mundial é produzido pelo processo KBR. Este processo utiliza como matéria-prima o isopropilbenzeno ou cumeno, que é obtido a partir da reação entre o benzeno e o propileno. Ele consiste na oxidação do cumeno com ar, para produzir hidroperóxido de cumeno que é concentrado e craqueado em fenol e acetona na presença de um catalisador ácido. O catalisador é removido e a mistura purificada (KUJAWSKI et al., 2004). A Figura 3 mostra as principais reações do processo.

Figura 3 – Reações da síntese química de fenol a partir do cumeno.

O processo KBR é, também, um grande gerador de efluentes. Dependendo das condições de processo, o efluente pode conter de 2 a 3% de fenol, 3 a 6% de acetona, mais de 0,1% de hidrocarbonetos aromáticos e de 2 a 3% de sais de sódio (KUJAWSKI et al., 2004).

A empresa Rhodia, no Brasil, é a única produtora de fenol, consolidando-se como líder na produção e comercialização de fenol e derivados na América Latina.

A unidade de produção na Rhodia teve início em 1970, com uma produção de 55 mil toneladas por ano. Nove anos depois dobrou a capacidade, e, em 1996, foi elevada novamente para 135 mil toneladas por ano. Em 2004, com um investimento de US\$ 10 milhões possibilitou a produção de 165mil toneladas por ano. A Rhodia estima, para 2007, incrementar sua produção para 230mil toneladas de fenol. Aproximadamente 40% da produção é utilizada na própria planta industrial, para produção de náilon, resinas fenólicas, ácido salicílico, bisfenol, solventes oxigenados entre outros (FAIRBANKS, 2003; PINTO, 2004).

1.2 – Legislação

1.2.1 – Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005

Esta resolução dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.

1.2.1.1 – Águas superficiais

Esta Resolução classifica as águas superficiais como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação das águas (Resolução CONAMA nº 357).

Tipo	Definição
Águas Doces	Com salinidade igual ou inferior a 0,5%
Águas Salobras	Com salinidade superior a 0,5% ou inferior a 30%
Águas Salinas	Com salinidade igual ou superior a 30%

Águas doces

São classificadas em classe especial, 1, 2, 3 e 4. Abaixo suas definições e valores máximos permitidos para compostos fenólicos.

- Classe especial: águas destinadas ao abastecimento humano (com desinfecção), preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas e preservação de ambientes aquáticos em unidades de proteção integral. Nesta classe, deverão ser mantidas as condições naturais do corpo de água.
- Classe 1: águas destinadas ao abastecimento para consumo humano (após tratamento simplificado), proteção de comunidades aquáticas, recreação, irrigação de frutas e hortaliças.
- Classe 2: águas destinadas ao consumo humano (após tratamento convencional), proteção a comunidades aquáticas, recreação, irrigação de hortaliças, plantas frutíferas, parques, jardins, agricultura e pesca. Para esta classe aplicam-se as condições e padrões da classe 1.
- Classe 3: águas destinadas ao abastecimento humano (após tratamento convencional ou avançado), irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, pesca amadora, dessedentação de animais, recreação de contato secundário.
- Classe 4: águas destinadas à navegação e harmonia paisagística.

Os limites máximos de concentração de fenóis nestas águas estão na Tabela 03 e quando estas águas são destinadas à pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo humano os limites são mostrados como Classe 1*.

Tabela 3 – Valores máximos de fenóis em águas doces.

Parâmetros orgânicos	Classe 1	Classe 1*	Classe 3	Classe 4
2 – Clorofenol	0,1µg/L			
2,4 – Diclorofenol	0,3 µg/L			
Fenóis Totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,003 mg/L		0,01mg/L	1,0 mg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L	3,0 µg/L	0,009mg/L	
2,4,6 – Triclorofenol	0,01 mg/L	2,4 µg/L	0,01mg/L	

Águas salinas

São classificadas em classe especial, 1, 2, 3. Abaixo se encontram suas definições e valores máximos permitidos para compostos fenólicos.

- Classe especial: águas destinadas a preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral, preservação do equilíbrio natural das unidades aquáticas. Nesta classe, deverão ser mantidas as condições naturais do corpo de água.
- Classe 1: águas destinadas á recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas, aquíicultura e atividade de pesca.
- Classe 2: águas destinadas à pesca amadora e recreação de contato secundário.
- Classe 3: águas destinadas à navegação e harmonia paisagística. Nesta classe, os compostos fenólicos não são citados entre os padrões de qualidade.

Os limites máximos de concentração de fenóis em águas salinas estão na Tabela 4 e quando estas águas são destinadas à pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo humano os limites são mostrados como Classe 1*.

Tabela 4 – Valores máximos de fenóis em águas salinas.

Parâmetros orgânicos	Classe 1	Classe 1*	Classe 2
Fenóis Totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	60 µg/L		
Pentaclorofenol	7,9 µg/L	3 µg/L	13 µg/L
2 – Clorofenol		150 µg/L	
2, 4 – Diclorofenol		290 µg/L	
2, 4, 6 – Triclorofenol		2,4 µg/L	

Águas salobras

São classificadas em classe especial, 1, 2 e 3. Abaixo se encontram suas definições e valores máximos permitidos para compostos fenólicos:

- Classe especial: águas destinadas a preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral, preservação do equilíbrio natural das unidades aquáticas. Nesta classe, deverão ser mantidas as condições naturais do corpo de água.
- Classe 1: águas destinadas à recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas, aquicultura e atividade de pesca, abastecimento humano após tratamento convencional ou avançado, irrigação de hortaliças e frutas, irrigação de jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.

- Classe 2: águas destinadas à pesca amadora e recreação de contato secundário.
- Classe 3: águas destinadas à navegação e harmonia paisagística.

Os limites máximos de fenóis em águas salobras estão na tabela 5.

Tabela 5 – Concentração de fenol em águas salobras.

Parâmetros orgânicos	Classe 1	Classe 2	Classe 3
Fenóis Totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,003 mg/L		
Pentaclorofenol	0,03 µg/L	3,0 µg/L	13 µg/L
2 – Clorofenol		150 µg/L	
2, 4 – Diclorofenol		290 µg/L	
2, 4, 6 – Triclorofenol		2,4 µg/L	

1.2.1.2 – Efluentes

Esta resolução exige que os efluentes de qualquer fonte poluidora lançados direta ou indiretamente nos corpos de água após o devido tratamento contenha no máximo 0,5 mg Fenol/L.

1.2.2 – Decreto Estadual nº 8468 de 8 de setembro de 1976

1.2.2.1 – Padrões de qualidade

As águas interiores situadas no estado de São Paulo são classificadas como: 1, 2, 3 e 4. Abaixo suas definições e valores máximos permitidos para compostos fenólicos:

- Classe 1: águas destinadas ao abastecimento doméstico, sem tratamento prévio ou simples desinfecção. Limite máximo permitido de fenóis é de 0,001mg/L
- Classe 2: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas e recreação com contato primário (natação, esqui aquático e mergulho). Limite máximo permitido de fenóis é de 0,001mg/L
- Classe 3: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à preservação de peixes em geral e de outros elementos da fauna e da flora e para a dessedentação de animais. Limite máximo permitido de fenóis é de 0,001mg/L
- Classe 4: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento avançado, ou à navegação, à harmonia paisagística, ao abastecimento industrial, à irrigação e a usos menos exigentes. Limite máximo permitido de fenóis é de 1,0mg/L

1.2.2.2 – Padrões de emissão

Os efluentes de qualquer natureza somente poderão ser lançados nas águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas, desde que tenha no máximo a concentração de 0,5 mg Fenol/L.

2 – Tratamento de Efluentes Fenólicos

2.1 – Tratamento biológico

BÔAS (1999) realizou um estudo sobre microorganismos degradadores de fenol em sistema piloto de lodo ativado tratando efluente sintético de coqueria. Neste trabalho, estudou a capacidade de 59 cepas de bactérias crescerem em diferentes concentrações de fenol variando de 500 a 2000 mg/L. Destas, apenas 2 cepas cresceram de forma abundante em todas as concentrações. Os resultados da cinética de crescimento demonstraram que com o aumento da concentração de fenol, houve uma diminuição na velocidade máxima de crescimento dos microorganismos.

MAIORANO et al. (2005) estudaram a influência das condições de aeração no tratamento de efluentes fenólicos com biofilmes em reator aeróbio, através da preparação de um efluente sintético contendo 500 mg/L de fenol. Na condição otimizada alcançou eficiência de remoção de 95,6% e velocidade de degradação de 6,1g Fenol/L.h.

Nos tratamentos biológicos, os fenóis são degradados por microorganismos, em condições aeróbicas ou anaeróbicas, a compostos menos perigosos. As principais desvantagens dos processos biológicos são: os microorganismos não sobrevivem em altas concentrações maiores que 3000 mg/L, necessitam de tempo para degradação e dificilmente sobrevivem em efluentes com mais de 5% de sais, concentração encontrada normalmente em efluentes industriais (**JIANG et al., 2003**).

2.2 – Tratamento químico

TEIXEIRA e JARDIM (2001) realizaram um estudo comparativo dentre diferentes processos oxidativos avançados na oxidação de fenol. Os Processos Oxidativos Avançados (POA), baseiam-se na geração de radicais hidroxilas, que são altamente oxidantes, transformando os compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Os ensaios utilizando o reagente Fenton e ozônio não se mostraram muito eficientes, enquanto que o processo utilizando H_2O_2/UV apresentou grande remoção do contaminante, com um consumo de energia de 0,31 MWh/kg Fenol e de 8,16 kg H_2O_2 /kg Fenol.

AZEVEDO (2003) também realizou um estudo utilizando uma das técnicas de POA para degradação fotocatalítica do fenol em meio de baixa salinidade, utilizando TiO_2/UV como catalisador. Segundo ele, a salinidade se torna um problema quando a água é reutilizada e reciclada, pois concentra os sais presentes nela. O ensaio foi realizado com uma solução com concentrações de 100 ppm de fenol e 0 e 2g/L de NaCl. Concluiu-se que a concentração de 2g/L de NaCl ainda não interfere no processo de tratamento e que a eficiência deste método é similar a outros POAs.

HARMANKAYA e GUNDUZ (1998) estudaram a oxidação do fenol em soluções aquosas, utilizando os óxidos de cobre e zinco como catalisadores. Eles trabalharam com a concentração de fenol de 4 a 6g/L, velocidade de agitação de 600 e 1200 rpm, temperatura de 70 a 100°C, concentração do catalisador de 2 a 10g/L e taxa de alimentação de oxigênio de 2,5 a 10 mL/s. A taxa de oxidação do fenol foi baixa, devido a baixa solubilidade do

oxigênio nas condições dos ensaios realizados. A taxa de absorção poderia ser aumentada com o aumento da quantidade das bolhas de gás oxigênio.

DEBELLEFONTAINE e FOUSSARD (2000) avaliaram a oxidação úmida (Wet Air Oxidation, WAO), no qual a degradação do fenol ocorre pela oxidação com o oxigênio molecular na fase líquida, a alta temperatura (200-325°C) e pressão (maior que 175 bar). Este processo obteve redução de 90 a 95% dos resíduos.

Processos químicos podem tratar até a concentração de 15000 mg de fenol/L, porém necessitam de altas temperaturas e pressões, o que não o torna o processo economicamente viável (**JIANG et al., 2003**).

3 - PROTOCOLO DE QUIOTO

O Protocolo de Quioto é um acordo internacional assinado por 172 países que estabelece metas para redução de gases poluentes para os países industrializados. Foi finalizado em 1997, baseado nos princípios do Tratado da ONU sobre mudanças climáticas de 1992.

Os países industrializados comprometeram-se em reduzir, até 2012, suas emissões de CO_2 a níveis pelo menos 5% menores do que os que vigoravam em 1990. A meta varia de um país para outro.

O presidente George W. Bush optou por sair do acordo, anteriormente assinada pelo ex-presidente Clinton, que havia se comprometido em reduzir suas emissões em 7% até 2012, pois afirma que o Protocolo de Quioto prejudicaria a economia dos EUA.

Sendo os EUA o maior emissor mundial, a capacidade de redução torna-se enfraquecida.

Buscando viabilizar um instrumento para atingir os parâmetros propostos, o Protocolo criou o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) e a Implementação Conjunta (JI).

A Implementação Conjunta (JI), possibilita que os países participem juntos em projetos de redução de emissões.

O Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) permite que países desenvolvidos, reduzam suas cotas de emissão, através do financiamento de projetos, como:

reflorestamento, produção de energia limpa, redução de emissões gasosas, entre outros, em países em desenvolvimento (KHALILI, 2003).

O Mercado de Carbono consiste no financiamento de projetos em países em desenvolvimento por países desenvolvidos com o objetivo de reduzir as emissões dos gases do efeito estufa.

Desta forma, os países que poluem muito, podem comprar “créditos” não utilizados por aquele que “têm direito” a mais emissões do que normalmente geram.

Esta redução de emissão global pode ser subtraída da cota do país financiador com o objetivo de atender o acordo do Protocolo de Quioto (1997).

Depois de muitas negociações, os países desenvolvidos, também podem obter créditos por atividades que aumentem a capacidade de absorver carbono, como o plantio de árvores e a conservação do solo.

De acordo com o Banco Mundial, o valor estimado do mercado das reduções certificadas (CER) de gases do efeito estufa está entre US\$ 5 e 15 por tonelada de carbono reduzido.

Os dados sobre este novo mercado variam muito de uma fonte para outra, mas o Brasil está entre os principais vendedores de créditos de carbono do mundo. Outros grandes são: Índia, Chile e China.

4 - ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FENOLATOS EM PROCESSO SEMICONTÍNUO

A absorção é uma das mais importantes técnicas de uso industrial utilizada na purificação de emissões gasosas, além de diversas aplicações em processos industriais (FAIR et al., 1997). O princípio desta operação baseia-se no transporte de massa de pelo menos um componente de uma mistura gasosa para uma fase líquida, através da interface entre ambas. A absorção pode se dar por efeito puramente difusivo como, por exemplo, na absorção da amônia de uma mistura gasosa através da lavagem com água, na qual a amônia é muito solúvel, ou pode ocorrer simultaneamente com reação química como na absorção de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de $NaOH$, formando Na_2CO_3 e Na_2S , respectivamente, ou na absorção de SO_2 em suspensões aquosas de $CaCO_3$, formando CaS . Os gases ácidos

também podem ser absorvidos em soluções aquosas de fenolato de sódio. Quando utilizada, a reação química aumenta a taxa de absorção e eficiência de transferência de massa (LEITE et al., 2005).

Na teoria da absorção com reação química, dois efeitos distintos determinam a velocidade de absorção: a diminuição da concentração do gás dissolvido no seio do líquido, que proporciona a força motriz, aumentando a velocidade de reação, e, no caso de reações extremamente rápidas, a resistência à transferência de massa na fase líquida torna-se desprezível (ASTARITA (1967)).

A operação de absorção pode ser realizada de vários modos: contínuo (único estágio, múltiplos estágios ou contato diferencial), semicontínuo ou batelada. O processo semicontínuo realizado em tanque agitado (solução em batelada e mistura gasosa escoando) parece bastante promissor, tecnicamente e economicamente, para aplicações industriais, pois se podem obter altas eficiências de redução das emissões gasosas e altos rendimentos de regeneração de fenóis com baixos custos operacionais. Os custos da implantação poderão ser reduzidos em relação a outros, visto que os equipamentos previstos consistem de tanques agitados, linhas de transferência e bombas, presentes em indústrias que poderiam ser utilizados nos períodos de parada da produção.

Este trabalho é parte integrante de um projeto global intitulado “Estudo da Recuperação de Poluentes Prioritários de Soluções Aquosas por Extração Líquido-Líquido com Tratamento Simultâneo de Gases Ácidos”. Na primeira etapa há a remoção do fenol de soluções aquosas (efluente industrial), por extração líquido-líquido utilizando metil isobutil cetona. Na segunda etapa, há a remoção do fenol do solvente através de reação com uma solução de $NaOH$ formando o fenolato ou fenóxido de sódio. Assim, a terceira consiste na a recuperação do fenol através de reação de gases ácidos com os fenolatos formados na segunda etapa. Os parâmetros do processo foram aperfeiçoados através do estudo das variáveis operacionais: temperatura, velocidade de agitação, composição e vazão do gás.

Os gases ácidos utilizados neste trabalho foram o H_2S , SO_2 e CO_2 . O H_2S está presente no gás natural, gás de coque e no gás de refinarias de petróleo, onde é gerado no processo de hidrodessulfurização e de craqueamento do petróleo (AUSTIN, 1984). O CO_2 é gerado em muitas operações industriais, sendo as mais importantes: queima de combustíveis naturais (óleos, gás natural, carvão, gasolina, álcool, etc), produção de

amônia, produção do gás de síntese e produção de etanol por fermentação. O SO_2 é gerado principalmente nas atividades industriais de queima de combustíveis fósseis líquidos e sólidos, produção de ácido sulfúrico e nas plantas de recuperação de enxofre e refinarias de petróleo. Os fumos resultantes da queima de óleos combustíveis conterão, além do CO_2 , SO_2 , proveniente do enxofre contido no combustível, N_2 e O_2 (provenientes do ar utilizado na queima) e H_2O (produto da reação de combustão). Os fumos de combustão de um óleo combustível, contendo 4% de enxofre, com ar em excesso de 20% em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a combustão completa, conterão CO_2 (18%), H_2O (5,7%), SO_2 (0,6%), N_2 (72%) e O_2 (3,7%).

De acordo com **SADA et al. (1976)** os processos de absorção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em soluções alcalinas são comuns em processos de purificações. Durante o processo de extração do alcatrão de carvão, o fenol é extraído de soluções alcalinas através de reação com gás rico em dióxido de carbono. Este processo também pode ser aplicado na extração de fenol de soluções de lavagens de purificações de emissões gasosas.

ROSS e MUSTAFÁ (1973) estudaram a absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de fenolato de sódio em um tanque agitado. Eles examinaram a influência da liberação do fenol como uma segunda fase líquida imiscível que, na mistura, aumentava a taxa de absorção.

SADA et al. (1977) estudaram a absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de fenolato de sódio utilizando 3 tipos de reatores: jato líquido, parede molhada e tanque agitado semi-batelada. Aqueles autores determinaram que a taxa da constante da reação de segunda ordem era de 20,2 L/mol.s. Os resultados obtidos usando os três tipos de equipamentos foram satisfatoriamente preditos pela teoria da absorção com reação de segunda ordem.

4.1 - Transporte de massa entre fases

O processo de transferência de massa com reação química em um sistema heterogêneo é função da cinética da reação, difusão dos componentes, composição do sistema (soluto/solvente/fase gasosa), propriedades dos fluidos e características mecânicas

(geometria, agitação, etc.) que regem o escoamento (ASTARITA, 1967; DANCKWERTS, 1970; DORAISWAMY e SHARMA, 1984).

A Figura 4 mostra esquematicamente os perfis de concentração de soluto nas fases gasosa e líquida para um sistema de reação irreversível e extremamente rápida (limitada pela transferência de massa na fase gasosa) do tipo $A + \nu B \rightarrow \text{produtos}$.

Figura 4 - Perfis de concentração de soluto nas fases gasosa e líquida para um sistema de reação irreversível e extremamente rápida.

A absorção do CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio, na qual ocorre liberação de fenol, se dá através da seguinte reação rápida e irreversível de 2ª. ordem (BRIGGS e THOMPSON, 1961; ROSS e MUSTAFA, 1973; SADA et al., 1977):

Os produtos dessa reação encontrar-se-ão em um sistema contendo fenolato de sódio residual (totalmente solúvel), fenol livre sobrenadante e parcialmente solubilizado, carbonato de sódio sólido e também dissolvido, visto que as solubilidades do fenol e do carbonato de sódio são, aproximadamente, 11 e 31 g/100g água ($T = 30^\circ C$), respectivamente (ULLMANN, 2002).

As reações químicas de neutralização do SO_2 e H_2S com fenolato de sódio são:

Os produtos das reações químicas também constituirão um sistema líquido trifásico visto que as solubilidades a 30°C do sulfito de sódio e sulfeto são, aproximadamente, 36 e 22,5g/100g de água.

Balanço de Massa no reator Semicontínuo

O balanço de massa será feito no reator esquematizado na Figura 5.

Figura 5 – Reator semicontínuo

Na Figura 5, $\dot{N}_{A0}^o$ e N_{A0} são as vazões molares de entrada e de saída de CO₂ (mol/min), respectivamente.

A expressão geral de um balanço de massa aplicável a processos com ou sem reação química é:

$$(\text{acúmulo}) = (\text{entrada}) - (\text{saída}) + (\text{geração}) - (\text{consumo}) \quad (4)$$

A reação química que ocorre nesta etapa é:

Para simplificação dos cálculos, será usada a seguinte notação para a eq. (5):

Onde A, B, C, D e E representam, respectivamente: dióxido de carbono (CO_2), fenolato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$), água (H_2O), fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3).

A relação das taxas de reação da eq. (5) é:

$$\frac{r_A}{1} = \frac{r_B}{2} = \frac{r_C}{1} = \frac{-r_D}{2} = \frac{-r_E}{1} \quad (7)$$

Balanço de massa para o componente B:

$$V \cdot \frac{dC_B}{dt} = \dot{N}_{BO} - \dot{N}_B - V \cdot r_B \quad (8)$$

Onde V é o volume do reator em cm^3 , C_B é a concentração de B em mols/cm^3 , $\dot{N}_{BO}$ é a vazão de entrada do componente B em mols/min , r_A é taxa da reação baseada no volume de fluido em $\text{mols de B formado}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ e t é o tempo decorrido.

Como $\dot{N}_{BO} = \dot{N}_B = 0$, e a partir das eqs. (5) e (7), tem-se:

$$V \cdot \frac{dC_B}{dt} = -r_B \cdot V \quad (9)$$

Balanço de massa para o componente A:

$$V \cdot \frac{dC_A}{dt} = \overset{o}{N}_{AO} - \overset{o}{N}_A - r_A V \quad (10)$$

Como o regime é permanente para o componente A, $\frac{dC_A}{dt} = 0$. Então:

$$r_A V = \overset{o}{N}_{AO} - \overset{o}{N}_A \quad (11)$$

Das eqs. (7), (9) e (11), tem-se:

$$\frac{dC_B}{dt} = -2 \frac{(\overset{o}{N}_{AO} - \overset{o}{N}_A)}{V} \quad (12)$$

Para determinadas temperatura e pressão parcial de gás carbônico, e considerando o ar como uma mistura gasosa ideal, temos que o número de mols de CO₂ por unidade de tempo, a partir da Lei dos Gases Ideais é:

$$\overset{o}{n}_{CO_2} = \frac{x_{CO_2} \cdot P \cdot TA(t)}{R \cdot T} \quad (13)$$

Onde $\overset{o}{n}_{CO_2}$ é a vazão molar de CO₂ absorvida pela solução de fenolato de sódio, em mols/min., x_{CO_2} é a fração molar de CO₂, P é a pressão do sistema em atm, R é a constante dos gases ideais (R = 0,082 atm.L/mol.K) e T é a temperatura do sistema em Kelvin e TA(t) é a taxa de absorção de gás carbônico pela solução aquosa de fenolato de sódio, em L/min. Os valores de TA são medidos experimentalmente e variam ao longo do tempo. Podem, portanto, ser ajustados por uma função de TA(t).

Como:

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{N}_{AO} - \dot{N}_A \quad (14)$$

A eq. (13) fica:

$$\dot{N}_{AO} - \dot{N}_A = \frac{x_{CO_2} \cdot P \cdot TA(t)}{R \cdot T} \quad (15)$$

Substituindo a eq. (12) em (14), tem-se:

$$\frac{dC_B}{dt} = -2 \frac{x_{CO_2} \cdot P \cdot TA(t)}{R \cdot T \cdot V} \quad (16)$$

Integrando, tem-se:

$$C_B = C_{BO} - \frac{2}{V} \left(\frac{x_{CO_2} \cdot P}{R \cdot T} \right) \int_0^t TA(t) dt \quad (17)$$

Com o valor de C_B , determina-se a massa do fenolato (B) formando C por estequiometria. As massas de CO_2 (A) e de H_2O (C) consumidas bem como as massas de fenol (D) e carbonato (E) formadas com o tempo de reação. As concentrações de fenolato, fenol e carbonato podem ser estimadas, visto que o volume do meio reacional é líquido, praticamente constante ao longo da reação.

A taxa de absorção pode ser expressa por (ASTARITA (1967); DANCKWERTS (1970); DORAISWAMY E SHARMA (1984):

$$Ra = Ek_L a C_A^i \quad (18)$$

Onde:

$$E = 1 + E_i \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{E_i}\right) \right] \left[\exp\left(1 - \frac{2}{Ha}\right) \right] \quad (19)$$

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_B^b}{C_A^i} \quad (20)$$

$$Ha = \frac{1}{k_L} [k_2 D_A C_B^b]^{1/2} \quad (21)$$

Para expressar a relação entre velocidade de absorção com reação e a velocidade de absorção física (sem reação), define-se o “fator de aumento”, E (PAIVA, 1999).

Sendo: E o fator de aumento (-); E_i o fator de aumento quando a reação é instantânea ou a taxa de reação é controlada inteiramente pela difusão; Ha o número adimensional de Hatta; k_L o coeficiente de transporte de massa na fase líquida (cm/s); k_{La} o coeficiente de transporte de massa volumétrico da fase líquida (s⁻¹); k_2 a constante da taxa de reação de 2ª. ordem (cm³/gmol.s); C_A^i a concentração do gás dissolvido na interface em equilíbrio com o gás na interface (gmol/cm³); C_B^b a concentração do fenolato no seio do líquido (gmol/cm³); D_A a difusividade do gás dissolvido no líquido (cm²/s); D_B a difusividade do ânion fenolato no líquido (cm²/s); k_2 a constante da taxa da reação de 2ª. ordem (cm³/gmol.s). A expressão (19) é válida para C_B^b constante ao longo da reação e $0.3 < Ha < 3$.

Com as expressões (18) a (21) é possível estimar a área interfacial a do sistema quando se dispõe de uma expressão para estimar k_L .

PANJA e RAO (1993) sugerem a seguinte expressão para o cálculo de k_L em vasos agitados:

$$k_L = 0.132 \left(g \frac{\mu_L}{\rho_L} \right)^{1/3} \left(\frac{D_A \rho_L}{\mu_L} \right)^{1/2} \left(\frac{P_g}{V} \right)^{0.15} \quad (22)$$

Onde:

$$P_g = N_P \rho_L N^3 D_a^5 \quad (23)$$

Sendo: g a aceleração da gravidade (cm/s^2); μ_L a viscosidade da solução líquida (g/cm.s); ρ_L a densidade da solução líquida (g/cm^3); P_g potência requerida para agitação do líquido contendo bolhas de gás (erg/s); N_p número de potência; N velocidade de agitação (s^{-1}); D_a diâmetro da pá do agitador (cm).

5 - PARTE EXPERIMENTAL

O equipamento utilizado nos ensaios está mostrado na Foto 1 e esquematizado na Figura 6 e foi construído segundo informações contidas na literatura (CALDEBRANK, 1958; SADA et al., 1977; QUADROS e BAPTISTA, 2003).

Foto 1 – Fotografia do Equipamento Experimental

Foto 2 – Rotâmetros

Foto 3 – Parte superior do vaso mostrando o eixo do agitador e amostrador com seringa.

Foto 4 – Parte inferior do vaso mostrando a mangueira de alimentação do gás (menor diâmetro) e a mangueira para descarregamento do vaso (maior diâmetro).

Foto 5– Vista frontal do vaso.

Foto 6 – Cilindro de gás com válvula de redução e manômetros.

Figura 6 – Equipamento Experimental

O reator agitado, A, é de vidro com volume útil de 1L, encamisado para aquecimento ou resfriamento. Este reator tem tampas com 5 entradas, uma para o agitador, B, indicador de temperatura, C, alimentação de fenolato de sódio aquoso e alimentação de CO_2 em misturas com N_2 , através do dispersor, D. No fundo há uma válvula, E, para amostragens e retirada da solução líquida. O gás é alimentado ao reator proveniente do cilindro, F, e sua vazão é regulada através da válvula de agulha, G, sua temperatura é controlada pelo banho termostatzado, H, e vazão indicada pelo rotâmetro, J. Foi instalado um saturador com água, I. A vazão de saída do gás do reator é indicada pelo rotâmetro, K. Após o rotâmetro, K, foi instalado um borbulhador, L, contendo $NaOH$ aquoso para reter o gás remanescente. Podem ser feitas amostragens do gás de saída através da válvula, M, e

seringa com agulha, N. A temperatura no reator é controlada pela circulação de água pela camisa proveniente do banho termostatizado, O. Os produtos químicos utilizados são fenol da Synth e pureza de 99%, *NaOH* P.A. da Synth e pureza de 99%, mistura de CO_2 em N_2 a 25, 50,75% (v/v), CO_2 , H_2S , SO_2 e uma mistura simulando gases de combustão todos da White Martins. Em todos os ensaios foi utilizada água destilada.

Antes de cada ensaio era realizada a calibração dos rotâmetros, que consistia na conexão da linha do rotâmetro 1 diretamente no rotâmetro 2. Ajustava-se o valor no rotâmetro 1 e anotava-se o valor do rotâmetro 2 e o tempo gasto para se preencher um balão volumétrico de 500ml com o gás utilizado. Assim, calculava-se a vazão do gás em litros por hora.

O procedimento experimental consistia em ajustar a temperatura desejada do banho termostatizado (25, 40 ou 60°C), ligar a bomba de recirculação de água pela camisa, purgar o reator por 10 min. com o gás a ser testado para eliminar o ar contido no reator.

Após a purga do reator a alimentação do gás era interrompida e alimentado ao reator 1,5 L da solução aquosa do fenolato de sódio. Ajustava-se então a velocidade do agitador, iniciava-se a alimentação do gás na vazão desejada e disparava-se o cronômetro, iniciando-se o ensaio. A intervalos de tempo de 2 min. fazia-se a leitura dos rotâmetros de entrada e de saída.

A seguir o fluxograma do procedimento experimental:

Fluxograma 1 – Procedimento de trabalho

6 – TRATAMENTO DOS DADOS

A taxa de absorção dos gases ácidos (CO_2 , SO_2 e H_2S), independentemente da mistura gasosa que participam, foi determinada pela expressão:

$$TA = Q_E - Q_S \quad (24)$$

Onde TA = taxa de absorção de CO_2 , SO_2 e H_2S (L/h), Q_E , Q_S = vazão volumétrica de entrada e saída do gás ou mistura gasosa medidas nas condições ambientes ($T = 20^\circ C$ e $P_{atm} = 700$ mmHg).

Para a comparação de ensaios com diferentes vazões volumétricas de entrada definiu-se a taxa específica de absorção expressa por:

$$TA_{Esp} = TA/Q_E \quad (25)$$

7 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a absorção com reação química dos gases ácidos industriais CO_2 , SO_2 e H_2S em soluções aquosas de fenolato de sódio em processo semicontínuo em vaso agitado. Para atingir este objetivo, as seguintes atividades foram realizadas:

- O estudo dos processos existentes que envolvam a absorção dos gases ácidos CO_2 , SO_2 e H_2S ;
- A realização de ensaio de absorção em reator semicontínuo, visando maximizar a eficiência de absorção e a regeneração do fenol a partir do fenolato, com o menor tempo espacial do escoamento no reator;
- O estudo da influência da temperatura, velocidade de agitação, vazão do gás e composição do gás ácido (diluído em nitrogênio) na eficiência de absorção de gases e rendimento da reação química geradora de fenol a partir do fenolato;
- A aplicação de um modelo matemático existente que descreva processo.

8 – DISCUSSÃO E RESULTADOS

Os resultados do estudo da reprodutibilidade do processo estão mostrados nos Gráficos 1 a 6. Os resultados numéricos estão no ANEXO 1.

Gráfico 1 – Verificação da reprodutibilidade: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $T = 25^\circ C$, $C_{Fenolato} = 5\%$ m/m).

A análise dos resultados de reprodutibilidade na absorção de CO_2 puro, Gráfico 1 e 2, para $T = 25$ e $40^\circ C$, respectivamente, mostra uma reprodutibilidade razoável. A figura 7 mostra média, desvio padrão e coeficiente de variação dos valores de TA são 4,7, 0,3 e 0,07, respectivamente.

Gráfico 2 – Verificação da reprodutibilidade: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $T = 40^\circ C$, $C_{Fenolato} = 5\% m/m$).

Os resultados para $T = 40^\circ C$, Gráfico 2, apresentaram média, desvio padrão e coeficiente de variação dos valores de TA de 6,6, 0,5 e 0,08, respectivamente.

Gráfico 3 – Verificação da reprodutibilidade: Absorção de gás de combustão em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $T = 60^\circ C$, $C_{Fenolato} = 5\% m/m$).

A análise dos resultados de reprodutibilidade na absorção de gás de combustão para $T = 60^{\circ}\text{C}$, Gráfico 3, mostra uma reprodutibilidade razoável. Estes resultados apresentaram média, desvio padrão e coeficiente de variação dos valores de TA de 1,1, 0,13 e 0,14, respectivamente.

Gráfico 4 – Verificação da reprodutibilidade: Absorção de SO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800 \text{ rpm}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).

A análise dos resultados de reprodutibilidade na absorção de SO_2 para $T = 25^{\circ}\text{C}$, Gráfico 2, foram praticamente idênticos. Estes resultados apresentaram média, desvio padrão e coeficiente de variação dos valores de TA de 9,0, 0,02 e 0,002, respectivamente.

Gráfico 5 – Verificação da reprodutibilidade: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 400$ rpm, $T = 25^\circ C$, $C_{Fenolato} = 5\% m/m$).

A reprodutibilidade dos ensaios de absorção de CO_2 puro para $T = 25^\circ C$ e $N = 400$ rpm está mostrada no Gráfico 3. Os resultados do ensaio 5 estão cerca de 0,5 LCO₂/h acima dos valores médios dos ensaios 9 e 13. Estes resultados apresentaram média, desvio padrão e coeficiente de variação dos valores de TA de 2,65, 0,25 e 0,1, respectivamente.

Gráfico 6 – Verificação da reprodutibilidade: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 600$ rpm, $T = 25^\circ C$, $C_{Fenolato} = 5\% m/m$).

A reprodutibilidade dos ensaios de absorção de CO_2 puro para $T = 25^\circ C$ e $N = 600$ rpm está mostrada no Gráfico 4. Estes resultados apresentaram média, desvio padrão e coeficiente de variação dos valores de TA de 2,99, 0,13 e 0,04, respectivamente.

Todos os resultados de reprodutibilidade são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 6 – Resultados de Reprodutibilidade

Ensaio	Rotação	Temperatura	Gás	Média TA	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
7	800	25	CO_2	4.7	0.3	0.07
12	800	25	CO_2			
17	800	25	CO_2			
25	800	40	CO_2	6.6	0.5	0.08
49	800	40	CO_2			
50	800	40	CO_2			
32	800	60	Combustão	1.1	0.13	0.14
48	800	60	Combustão			
39	800	25	SO_2	9	0.02	0.002
40	800	25	SO_2			
5	400	25	CO_2	2.65	0.25	0.1
9	400	25	CO_2			
13	400	25	CO_2			
6	600	25	CO_2	2.99	0.13	0.04
10	600	25	CO_2			
11	600	25	CO_2			

Os resultados do estudo da influência da vazão do gás, Q , estão mostrados nos Gráficos 7 a 10. Os resultados numéricos estão mostrados no ANEXO 02.

Os Gráficos 7 a 10 mostram os resultados de taxa de absorção em função das vazões de alimentação de gás.

Gráfico 7A – Taxa de absorção de CO_2 . $N = 100$ rpm, ($T = 20^\circ C$).

Gráfico 7B – Taxa de absorção de CO_2 . $N = 300$ rpm, ($T = 20^\circ C$).

Gráfico 7C – Taxa de absorção de CO_2 . $N = 600$ rpm ($T = 20^\circ C$).

Os Gráficos 7A, 7B e 7C para $T = 20^\circ C$, mostram que a taxa de absorção cresce com a vazão de alimentação e com a velocidade de agitação, porém discretamente. Este fato também foi verificado por **HICHRI et al (1992)**, que estudou o coeficiente de transporte de massa (k_{La}) e solubilidade do H_2 em reator autoclave agitado em sistemas orgânicos.

Gráfico 8A – Taxa de absorção de CO_2 . $N = 100$ rpm, ($T = 40^\circ C$)

Gráfico 8B – Taxa de absorção de CO_2 . $N = 300$ rpm, ($T = 40^\circ C$)

Gráfico 8C – Taxa de absorção de CO_2 . $N = 600$ rpm ($T = 40^\circ C$)

Os Gráficos 8A, 8B e 8C para $T = 40^\circ C$, mostram que as taxas de absorção são maiores do que para $20^\circ C$ e crescem significativamente com a velocidade de agitação.

Gráfico 9A – Taxa de absorção específica de CO_2 . $N = 100$ rpm, ($T = 20^\circ C$)

Gráfico 9B – Taxa de absorção específica de CO_2 . $N = 300$ rpm, ($T = 20^\circ C$)

Gráfico 9C – Taxa de absorção específica de CO_2 . $N = 600$ rpm ($T = 20^\circ C$)

Os Gráficos 9A, 9B e 9C mostram os resultados de taxa de absorção específica para $T = 20^\circ C$. Comparando os Gráficos 7 e 9 constatamos que a taxa de absorção específica diminui com o aumento da vazão porque a eficiência de absorção diminui devido ao menor tempo de permanência do gás no meio líquido.

Gráfico 10A – Taxa de absorção específica de CO_2 . $N = 100$ rpm, ($T = 40^\circ C$)

Gráfico 10B – Taxa de absorção específica de CO_2 . $N = 300$ rpm, ($T = 40^\circ C$)

Gráfico 10C – Taxa de absorção específica de CO_2 . $N = 600$ rpm ($T = 40^\circ C$)

Os Gráficos 10A, 10B e 10C mostram os resultados de taxa de absorção específica para $T = 40^\circ C$. Comparando os Gráficos 8 e 10 constatamos que a taxa de absorção específica diminui com o aumento da vazão porque a eficiência de absorção diminui devido ao menor tempo de permanência do gás (hold up) no meio líquido.

Experimentos realizados demonstram que a retenção gasosa (hold up), depende das condições operacionais, propriedades físico-químicas do gás e do líquido, dimensões do sistema e diâmetro médio das bolhas (UFP, 2007).

A taxa de absorção específica também pode ser interpretada também como uma eficiência de absorção.

A análise dos Gráficos 9 e 10 mostra que a menor eficiência de absorção foi de cerca de 10%, Gráfico 9 ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $N = 100$ rpm, $Q_E = 7,0$ L/h) e a máxima foi de cerca de 50%, Gráfico 10 ($T = 40^{\circ}\text{C}$, $N = 600$ rpm, $Q_E = 1,4$ L/h). A influência de da vazão de alimentação é máxima para $T = 40^{\circ}\text{C}$ e $N = 100$ rpm.

Os resultados do estudo da influência da velocidade de agitação, N , sobre a taxa de absorção estão mostrados no Gráfico 11. Os resultados numéricos estão mostrados no ANEXO 03.

Gráfico 11A – Verificação da influência da velocidade de agitação: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).

Gráfico 11B – Verificação da influência da velocidade de agitação: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $C_{Fenolato} = 5\% m/m$).

A verificação da influência da velocidade de agitação pode ser feita através dos resultados mostrados nos Gráficos 11A e 11B. Deste Gráfico verifica-se que N não influencia significativamente TA ao se aumentar N de 200 para 400 rpm, sendo TA_M aproximadamente igual a 2,62 LCO₂/h. Ao se aumentar N de 400 para 600 rpm e de 600 para 800 rpm observa-se o aumento de TA_M de 2,62 para 3,06 e de 3,06 para 4,91 LCO₂/h, respectivamente. Observou-se assim o aumento de TA_M com N na faixa de velocidades estudada, a mesma influência foi observada no trabalho de **HICHRI et al (1992)**.

Segundo **BOUAIFI et al (2000)**, o aumento da retenção gasosa com a velocidade de agitação pode ser explicada pelo aumento na circulação do líquido e diminuição do tamanho médio das bolhas.

O tamanho das bolhas é um parâmetro muito importante no reator gás-líquido. O estudo do tamanho das bolhas pode ser muito útil para um melhor entendimento do mecanismo de dispersão do gás. Ele também influencia diretamente na retenção gasosa, área interfacial, sendo um bom parâmetro para verificar a eficiência do reator gás-líquido **BOUAIFI et al (2000)**.

A diminuição do tamanho médio das bolhas de gás implica em aumento da área superficial para o transporte de massa. O aumento do tempo de residência do gás, ou

aumento do hold-up do gás no líquido, implica no aumento do tempo de contato entre o gás e o líquido. O aumento da turbulência no líquido implica na diminuição da resistência ao transporte de massa na fase líquida.

Os resultados do estudo da influência da temperatura, T , sobre a taxa de absorção estão mostrados nos Gráficos 12 e 13. Os resultados numéricos estão mostrados no ANEXO 04.

A verificação da influência da temperatura pode ser feita através dos resultados mostrados nos Gráficos 12 e 13.

Gráfico 12A – Verificação da influência da temperatura: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $C_{Fenolato} = 5\%$ m/m, $TA_M =$ taxa de absorção média).

Gráfico 12B – Verificação da influência da temperatura: Absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $C_{Fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).

Os Gráficos 12A e 12B mostram o aumento de TA com T , observa-se valores de $TA_M = 4,91$, $7,05$ e $8,32$ LCO_2/h para valores de $T = 25$, 40 e $60^\circ C$, respectivamente, ou seja, o comportamento é praticamente linear. O aumento de TA_M com T nas condições estudadas é devida, certamente, ao aumento da velocidade da reação, mas, provavelmente, também devido à diminuição da resistência ao transporte de massa na fase líquida. Com o aumento de T , aumenta a difusividade do CO_2 no líquido, diminui a viscosidade do meio e diminui a tensão interfacial na interface gás-líquido. A diminuição da viscosidade implica em maior turbulência e a diminuição da tensão interfacial implica em menor tamanho médio de bolhas e, consequentemente, maior área superficial para o transporte de massa.

É conhecido que a temperatura influencia as propriedades físicas do líquido, como viscosidade, densidade, tensão superficial e difusão. Com a elevação da temperatura há o aumento da K_{La} , principalmente devido à viscosidade do líquido e difusividade do gás (HICHRI et al (1992), CARDOSO et al (1997)).

Esta influência da temperatura também pode ser verificada no estudo realizado por PANJA e RAO (1993), que estudaram os parâmetros gás - líquido em um sistema mecanicamente agitado, borbulhando gás carbônico puro em água. Eles verificaram que o aumento da temperatura do sistema, causava a redução da viscosidade, da tensão superficial

e da densidade do gás ocasionando o aumento da difusividade e conseqüentemente, o aumento do coeficiente volumétrico de transferência de massa.

SMITH e GAO (1999) apud **SCHPER et al (2002)** estudaram sobre os efeitos da temperatura na retenção gasosa em vasos agitados. Eles sugerem que a retenção gasosa diminui com a temperatura devido ao aumento do tamanho médio das bolhas, ocasionado pelo aumento da coalescência.

Gráfico 13A – Verificação da influência da temperatura: Absorção de CO_2 50%v/v em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $C_{Fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).

Gráfico 13B – Verificação da influência da temperatura: Absorção de CO_2 50%v/v em solução aquosa de fenolato de sódio ($N = 800$ rpm, $C_{Fenolato} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).

Os Gráficos 13A e 13B mostram os resultados de absorção de CO_2 50%v/v. Observa-se o aumento de TA com T : ao se aumentar T de 25 para 40 e 60°C há o aumento de TA_M para aproximadamente 2,13, 2,29 e 2,87 LCO₂/h. O comportamento de TA_M com T é praticamente linear.

Os resultados do estudo da influência da composição do gás, X_G , sobre a taxa de absorção estão mostrados nos Gráficos 14 a 16. Os resultados numéricos estão mostrados no ANEXO 05.

A verificação da influência da concentração de CO_2 na mistura gasosa, X_g , com N_2 pode ser feita através dos Gráficos 14, 15 e 16. Estes Gráficos mostram o crescimento linear de TA_M com X_g .

Gráfico 14A – Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ\text{C}$, $N = 800$ rpm, $C_{\text{Fenolato}} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).

Gráfico 14B – Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ\text{C}$, $N = 800$ rpm, $C_{\text{Fenolato}} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).

Observa-se nos Gráficos 14A e 14B valores de $TA_M = 0,95$, $2,27$, $3,38$ e $4,91$ LCO_2/h para valores de $X_g = 25$, 50 , 75 e 100% , respectivamente. O aumento linear de TA com X_g nas condições estudadas denota que a reação química na fase líquida é muito rápida e que a resistência ao transporte de massa na fase gás controla o processo.

Gráfico 15A – Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 40^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{Fenolato} = 5\% m/m$, TA_M = taxa de absorção média).

Gráfico 15B – Verificação da influência da concentração de CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 40^\circ C$, $N = 800$ rpm, $C_{Fenolato} = 5\% m/m$, TA_M = taxa de absorção média).

Os Gráficos 15A e 15B mostram o aumento linear de TA_M com X_g ; observam-se valores de $TA_M = 1,32, 2,29$ e $7,16$ LCO₂/h para valores de $X_g = 25, 50$ e 100% , respectivamente.

Gráfico 16A – Verificação da influência da concentração de CO₂ em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $N = 800$ rpm, $C_{\text{Fenolato}} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).

Gráfico 16B – Verificação da influência da concentração de CO₂ em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $N = 800$ rpm, $C_{\text{Fenolato}} = 5\%$ m/m, TA_M = taxa de absorção média).

Os Gráficos 16A e 16B mostram o aumento linear de TA_M com X_g ; observam-se valores de $TA_M = 0,82, 2,74$ e $8,22 \text{ LCO}_2/\text{h}$ para valores de $X_g = 25, 50$ e 100% , respectivamente.

Os resultados do estudo da natureza do gás sobre a taxa de absorção estão mostrados no Gráfico 17. Os resultados numéricos estão mostrados no ANEXO 06.

Gráfico 17A – Verificação da influência da natureza do gás na absorção em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ\text{C}$, $N = 800 \text{ rpm}$, $C_{\text{Fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).

Gráfico 17B – Verificação da influência da natureza do gás na absorção em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ\text{C}$, $N = 800 \text{ rpm}$, $C_{\text{Fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).

Os Gráficos 17A e 17B mostram os resultados da verificação da influência do gás na absorção em fenolato de sódio. Esta Figura mostra que os resultados para o SO_2 e H_2S são idênticos para a região de regime permanente de operação. ($TA_{ESP} \approx 1,00$), enquanto o CO_2 apresenta um valor médio de $TA_{ESP} \approx 0,56$. Vale lembrar que durante o ensaio de absorção do SO_2 a absorção foi total durante todo o ensaio.

Os maiores valores de TA para o H_2S e SO_2 em relação ao CO_2 podem ser parcialmente explicados pela maior solubilidade do H_2S e SO_2 . As solubilidades a $25^\circ C$ e 1 atm dos 3 gases são 0,145, 0,33 e 11,28 g/100 g de água para o CO_2 , H_2S e SO_2 , respectivamente (FAIR et al, 1997).

Considerando ainda que as difusividades em água a $25^\circ C$ dos 3 gases têm valores semelhantes: $1,77 \cdot 10^{-5}$, $1,41 \cdot 10^{-5}$ e $1,70 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o CO_2 , H_2S e SO_2 , respectivamente (FAIR et al, 1997), não podemos afirmar qual das 3 reações químicas (do respectivo gás com o fenolato de sódio) tem maior taxa de reação.

Os resultados da comparação da taxa de absorção do gás de combustão com o gás carbônico diluído estão mostrados no Gráfico 18.

Gráfico 18A – Comparação do gás de combustão com o gás carbônico diluído na absorção em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^\circ C$, $N = 800 \text{ rpm}$, $C_{\text{Fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).

Gráfico 18B – Comparação do gás de combustão com o gás carbônico diluído na absorção em solução aquosa de fenolato de sódio ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $N = 800$ rpm, $C_{\text{Fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$).

O valor máximo de TA_{ESP} do gás de combustão foi de cerca de 0,05. Este baixo valor de TA_{ESP} deve-se à baixa concentração dos gases passíveis de absorção, a saber, CO_2 (19,1%) e SO_2 (0,66%). Quando comparado com o gás carbônico diluído, Gráfico 18, a eficiência de absorção é bastante reduzida. Com a diluição, há o aumento da resistência ao transporte de massa na fase gás e perda de precisão devido ao baixo valor da taxa de absorção.

A modelagem matemática do processo de absorção do CO_2 em solução aquosa de fenolato de sódio, eqs. (18) a (21), permitem o cálculo da área interfacial entre o gás e o líquido no vaso agitado. Os valores dos parâmetros utilizados estão mostrados na Tabela 6.

A área interfacial é um dos parâmetros mais importantes para o reator gás-líquido. Geralmente a área interfacial depende dos parâmetros operacionais e das propriedades físico-químicas do líquido **BOUAIFI et al (2000)**.

Tabela 7 - Parâmetros para estimativa da área interfacial ($T = 25^{\circ}\text{C}$)

Parâmetro	Valor	Referência
C_A^i (gmol/cm ³)	$3,9 \times 10^{-5}$	Sada et al. (1977)
C_B^b (gmol/cm ³)	$4,3 \times 10^{-4}$	Este estudo
D_A (cm ² /s)	$1,9 \times 10^{-5}$	Sada et al. (1977)
D_B (cm ² /s)	$1,0 \times 10^{-5}$	Reid et al. (1987)
k_2 (cm ³ /gmol.s)	20.200	Sada et al. (1977)

A Tabela 8 mostra os resultados de área interfacial a 25°C para N variando de 200 a 1500 rpm.

Tabela 8 – Resultados calculados de área interfacial ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Fenolato}} = 5\% \text{m/m}$)

N (rpm)	TA (L/h)	k_L (cm/s)	Ha	E	$k_L a$ (s ⁻¹)	a (m ⁻¹)
400	2,61	2,53E-02	0,51	1,05	4,50E-04	1,8
600	3,06	2,77E-02	0,46	1,03	5,36E-04	1,9
800	3,94	3,08E-02	0,42	1,02	6,99E-04	2,3
900	6,75	3,23E-02	0,40	1,02	1,20E-03	3,7
1000	8,48	3,33E-02	0,38	1,01	1,51E-03	4,5
1100	10,1	3,45E-02	0,37	1,01	1,81E-03	5,2
1300	11,8	3,68E-02	0,35	1,01	2,12E-03	5,8

Os resultados também estão mostrados no Gráfico 19.

Gráfico 19 – Área interfacial, a (área interfacial/volume do meio), para absorção de CO_2 puro em solução aquosa de fenolato de sódio ($C_{\text{Fenolato}} = 5\% \text{ m/m}$, volume do meio = 1,5 L).

Através do Gráfico 19, pode-se verificar que maiores variações de área interfacial foram encontradas com velocidade de agitação superior a 800rpm. Entre 400 e 800 rpm a velocidade de agitação não apresentou efeito significativo no valor da área interfacial. Provavelmente a diminuição do tamanho das bolhas ocasionada pelo aumento da velocidade de agitação não foi suficiente para aumentar a retenção gasosa, não influenciando no transporte de massa.

9 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos foram significantes para se conhecer o fenômeno de absorção de gases.

O equipamento experimental montado é de fácil operação e permite obter resultados reprodutíveis, o que pode ser comprovados com os baixos valores de desvio padrão obtidos nas várias condições estudadas.

A eficiência do processo cresce significativamente com a velocidade de agitação, temperatura e concentração de CO_2 .

Para os gases estudados apresentaram as maiores taxas de absorção o SO_2 , H_2S e CO_2 , respectivamente.

Este trabalho representa uma importante contribuição para aplicação industrial, pois demonstra uma alternativa para o aperfeiçoamento de processos de produção que utilizem o fenol, uma substância tóxica e responsável por inúmeros impactos ambientais, buscando o desenvolvimento sustentável. Além de este trabalho promover a recuperação do fenol residual gerado pelas indústrias, que possibilitaria a redução de custos com matéria-prima e impactos ambientais, ele também promove a retenção de CO_2 (um gás do efeito estufa) liberado pelas caldeiras industriais. Atualmente, esta redução de emissão, além de representar uma oportunidade de contribuição para a melhoria ambiental e, consequentemente, da qualidade de vida, possibilita a solicitação de investimentos de países desenvolvidos nos processos industriais brasileiros visando o atendimento das metas ambientais estabelecidas pelo Protocolo de Kyoto em 1997.

Os resultados não foram comparados com dados da literatura, pois, até o momento, não foram encontrados resultados semelhantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTARITA, G. Mass transfer with chemical reaction, 1^a. Ed., Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1967.
2. AYARANCI, E.; CONWAY, B. E. Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-water by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 513, p. 100-110, 2001.
3. AZEVEDO, E. B. Estudo comparativo da degradação fotocatalítica do fenol em meio não salino e de baixa salinidade, 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.
4. AUSTIN, G. T. Shreve's Chemical Process Industries, McGraw-Hill Book Company, Fifth Edition, 1984.
5. BÔAS, D. M. F. V.; SOBRINHO, P. A.; PELLIZARI, V. H.; RIVERA, I. N. G. Microorganismos degradadores de fenol em sistema piloto de lodos ativados tratando efluente sintético de coqueria, 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, I-043, 1999.
6. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDS), Efeito estufa e a convenção sobre a mudança do clima, Ministério da Ciência e Tecnologia, Coordenação de Pesquisa em Mudanças Globais, 1999.
7. BRIGGS, D. K. H.; THOMPSON, G. H. Absorption of carbon dioxide in carbolates, *J. Appl. Chem.*, December, p. 464-468, 1961.
8. BOUAIFI, M., HEBRARD, G., BASTOUL, D., ROUSTAN, M., A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns, *Chemical Engineering and Processing* 40, p. 97-111, 2001.
9. CALDERBANK, P.H. Physical rate processes in industrial fermentation. Part I: The interfacial area in gas-liquid contacting with mechanical agitation, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, v. 36, p. 443-463, 1958.

10. CARDOSO, A. A., PEREIRA, E. A., ROCHA, J. C. Gotas suspensas: uma proposta para amostragem e análise de gases traços da atmosfera, *Química Nova*, vol. 21, nº 2, São Paulo, 1998.
11. DANCKWERTS, P. V. Gas-liquid reactions, 1. Ed., New York, McGraw-Hill, 1970.
12. DEBELLEFONTAINE, H.; FOUSSARD, J.N. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe, *Waste Management*, v. 20, p. 15-25, 2000.
13. DECRETO ESTADUAL nº 8468 de 8/9/1976.
14. DORAISWAMY, L.K.; SHARMA, M.M. Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, 1. Ed., New York, John Wiley & Sons, 1984.
15. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), Phenol Toxicological review, 2000.
16. FAIR, J. R.; STEINMEYER, D. E.; PENNEY, W. R.; CROCKER, B. B. In: PERRY, R.H; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. Eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7ª ed., New York, Mc Graw-Hill, p. 14.1-14.98, 1997.
17. FAIRBANKS. M. Rhodia aprova expansão de fenol e acetona, *Revista Química e Derivados*, ed. Nº 417, julho de 2003.
18. FREIRE, R. S.; DURÁN, N.; KUBOTA, L. T. Eletrochemical biosensor-based devices for continuous phenols monitoring in enviromental matrices, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 13, nº 4, 456-462, 2002.
19. HARMANKAYA, M., GUNDUZ, G. Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution, *Tr. J. of Engineering and Enviromental Sciences*, 22, p. 9-15, 1998.
20. HICHRI, H., ACCARY, A., PUAUX, J. P., ANDRIEU, J. Gas-liquid mass transfer coefficients in a slurry batch reactor equipped with a self-gas-inducing agitator, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992.
21. JIANG; H.; FANG, Y.; FU, Y.;GUO, Q. X. Studies on the extraction of phenol in wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, vol B101, p. 179-190, 2003.
22. KALILI, A. E. O que são créditos de carbono? *Revista ECO* 21, ano XII, Nº 74, janeiro, 2003.

23. KARRER, P. Organic Chemistry, 4^o ed., Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1950.
24. KUJAWSKI, W.; WARSZAWSKI, A.; RATAJCZAK, W.; POREBSKI, T.; CAPALA, W.; OSTROWSKA, I. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques, *Desalination*, v. 163, p. 287-296, 2004.
25. LAPPONI, J. C.; Estatística usando Excel, 2^o Reimpressão, Rio de Janeiro, Elsevier, 2005.
26. LEITE, A.B.; BERTOLI, S.L.; BARROS, A.A.C. Absorção química de dióxido de nitrogênio (NO₂), *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n^o 1, 2005.
27. MACEDO, J.A.B.; Introdução à química ambiental, 1^o ed., Minas Gerais, p. 1, 2002.
28. MAIORANO, A. E.; FIERI, M. Z.; CARTER, J. M.; COSTA, A. J. M.; LEITE, J. V.; SANCHEZ, C. R.; MAGOSSI, L. R.; ANDRADE, R. J.; TERRA, M. H. Influência das condições de aeração no tratamento de efluentes fenólicos com biofilmes em reator aeróbio, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n.4, 2005.
29. MITIC, S. S.; ZIVANOVIC, V. V. A kinetic method for the determination of phenol, *J. Serb. Chyem. Soc*, 67, p. 661-667, 2002.
30. MORRISSON, R. T.; BOYD, R. N. Organic Chemistry, 13^o ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, p.1001-1027, 1996.
31. PAIVA, J. L. Estudo de recheio estruturado: Determinação dos parâmetros de transferência de massa e aplicação à absorção de NO_x, Tese de Doutorado, USP, 1999.
32. PANJA, N. C.; RAO, D. P. Measurement of gás-liquid parameters in a mechanically agitated contactor, *The Chemical Engineering Journal*, v. 52, p. 121-129, 1993.
33. PINTO, L. S. Rhodia amplia produção de fenol e acetona, *Revista Química e Derivados*, ed n^o 428, julho de 2004.
34. PINTO, L. S. Fornecedores discutem o rumo mundial das fenólicas, *Revista Química e Derivados*, ed. N^o 434, fevereiro de 2005.

35. QUADROS, P.A.; BATISTA, C.M.S.G. Effective interfacial area in agitated liquid-liquid continuous reactors, *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 3935-3945, 2003.
36. RESOLUÇÃO CONAMA Nº357 DE 17/3/2005
37. ROCHA, M. T. Aquecimento global e o Mercado de carbono: uma aplicação ao modelo cert, Tese de Doutorado, USP, 2003.
38. ROSS, T. K.; MUSTAFA, H. M. Absorption of carbon dioxide by sodium phenolic salt solution, *Chemical Eng. Journal*, v. 5, p 261-266, 1973.
39. SADA, E.; KUMAZAWA, H., BUTT, M. A., HAYASHI, D. Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous monoethanolamine solution, *C. E. S.*, vol. 31, p.839-841, 1976.
40. SADA, E.; KUMAZAWA, H., AMANO, T. Absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium phenoxide, *The Chemical Engineering Journal*, v.13, p.41-44, 1977.
41. SCHAPER, R., HAAN, A. B., SMITH, J. M. Temperature effects on the gas hold-up in agitated vessels, *Institution of Chemical Engineers, Trans IChemE*, vol 80, Part A, 2002.
42. SIQUEIRA, O.J.W., STEINMETZ, S., FERREIRA, M.F., COSTA, A.C., WOZNIAK, M.A. 2000. Mudanças climáticas projetadas através dos modelos GISS e reflexos na produção agrícola brasileira. *Revista Brasileira de Agrometeorologia*, Santa Maria, v.8, n.2, p.311-320, 2000.
43. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W.F. Estudo comparativo entre diferentes processos oxidativos avançados na oxidação do fenol, 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, II-047, 2001.
44. THEODORE, L.; BUONICORE, A. J.; MCKENNA, J. D.; KUGELMAN, I. J.; JERIS, J. S.; SANTOLERI, J. J.; MCGOWAN, T. F. Waste Management. In PERRY, R. H.; MALONEY, J. O., Eds. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª ed. New York, Mc Graw-Hill, p. 25.1 – 25.111, 1999.
45. ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 6º ed., 2002.
46. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PERNAMBUCO, LABORATÓRIO DE ENGENHARIA QUÍMICA, vol. 8, p. 1-7, 2007.

ANEXOS

ANEXO 01

Parâmetros:

<i>Ensaio</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Agitação (rpm)</i>	<i>Gás</i>
5	25	400	CO ₂ 100%
6	25	600	CO ₂ 100%
7	25	800	CO ₂ 100%
9	25	400	CO ₂ 100%
10	25	600	CO ₂ 100%
11	25	600	CO ₂ 100%
12	25	800	CO ₂ 100%
13	25	400	CO ₂ 100%
17	25	800	CO ₂ 100%
25	40	800	CO ₂ 100%
32	60	800	Combustão
39	25	800	SO ₂
40	25	800	SO ₂
48	60	800	Combustão
49	40	800	CO ₂ 100%
50	40	800	CO ₂ 100%

Tempo	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 9	Ensaio 10	Ensaio 11	Ensaio 12	Ensaio 13
(min)	TA (L/h)							
0	2.5	3.06	5.35	2.38	2.95	2.92	2.61	2.61
1	2.38	2.95	5.35	2.38	2.95	2.92	2.61	2.61
2	2.5	3.16	5.35	2.38	2.95	2.92	2.61	2.61
3	2.73	3.06	5.11	2.38	2.95	2.92	2.61	2.61
4	2.73	3.06	4.78	2.38	2.95	2.92	2.61	2.61
5	2.95	3.06	4.61	2.38	2.95	2.92	2.61	2.61
6	2.95	3.06	4.61	2.38	2.95	2.92	4.34	2.61
7	2.95	3.16	4.78	2.38	2.95	2.92	4.34	2.61
8	2.95	3.06	4.7	2.38	2.95	2.92	4.43	2.61
9	3.06	3.06	4.95	2.38	2.95	2.92	4.43	2.61
10	2.95	3.06	4.7	2.38	2.95	2.92	4.43	2.61
11	3.06	3.06	4.78	2.5	2.84	2.92	2.61	2.61
12	3.06	3.06	4.87	2.5	2.84	2.92	2.61	2.61
13	3.06	3.06	4.7	2.5	2.84	3.03	2.61	2.61
14	3.06	3.06	5.03	2.5	2.84	3.03	2.61	2.61
15	3.06	3.06	5.03	2.5	2.84	3.03	2.61	2.61
16	3.06	3.06	4.95	2.5	2.84	3.03	2.61	2.61
17	3.06	3.16	4.61	2.5	2.84	3.03	2.61	2.61
18	2.95	3.27	5.03	2.5	2.84	2.92	2.61	2.61
19	2.95	3.27	5.11	2.5	2.84	4.25	2.61	2.61
20	2.95	3.16	4.95	2.5	2.84	4.25	2.61	2.61
21	2.95	3.27	4.95	2.38	2.84	4.25	2.61	2.61
22	2.95	3.27	4.78	2.38	2.84	4.25	2.61	2.61
23	2.95	3.27	5.03	2.38	2.84	4.25	2.61	2.61
24	3.06	3.27	4.87	2.38	2.84	4.25	2.61	2.61
25	3.06	3.27	5.03	2.38	2.84	2.92	2.61	2.61
26	2.95	3.27	4.95	2.38	2.84	2.92	2.61	2.61
27	3.06	3.06	4.78	2.38	2.84	2.92	2.61	2.61
28	2.95	3.27	4.7	2.38	2.84	2.92	2.61	2.61
29	2.95	3.27	4.87	2.38	2.84	2.92	2.61	2.61
30	2.95	3.27	5.03	2.38	2.84	2.92	2.61	2.61

Tempo	Ensaio 17	Ensaio 25	Ensaio 32	Ensaio 39	Ensaio 40	Ensaio 48	Ensaio 49	Ensaio 50
(min)	TA (L/h)							
0	4.06	4.92	0.38	9.03	9.06	1.2	7.05	6.77
1	4.06	4.92	0.38	9.03	9.06	1.2	7.05	6.77
2	4.16	5.76	0.69	9.03	9.06	1.2	7.05	6.77
3	4.16	5.76	0.69	9.03	9.06	1.2	7.05	6.77
4	4.06	5.95	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	6.77
5	4.06	5.95	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	6.77
6	4.06	5.82	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	6.77
7	4.06	5.82	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	6.77
8	4.52	5.82	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
9	4.52	5.82	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
10	4.52	5.69	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
11	4.52	5.69	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
12	4.95	5.63	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
13	4.95	5.63	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
14	4.95	5.95	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
15	4.95	5.95	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
16	4.78	5.29	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
17	4.78	5.29	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
18	4.78	5.95	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
19	4.78	5.95	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
20	4.95	7.08	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
21	4.95	7.08	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
22	5.35	6.37	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
23	5.35	6.37	0.84	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
24	4.95	5.76	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
25	4.95	5.76	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
26	5.73	6.25	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
27	5.73	6.25	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
28	5.73	6.37	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.05
29	5.73	6.37	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.32
30	5.35	5.95	1.15	9.03	9.06	1.2	7.05	7.32

ANEXO 02

N (rpm)	t (min)	1,4 L/h				3,6 L/h			
		Temperatura 20°C		Temperatura 40°C		Temperatura 20°C		Temperatura 40°C	
		TA	Q_s	TA	Q_s	TA	Q_s	TA	Q_s
100	0	0.12	1.28	0.15	3.43	0.38	3.14	0.15	3.43
	5	0.05	1.37	0.59	2.85	0.56	2.9	0.59	2.85
	10	0.21	1.16	0.73	2.66	0.52	2.94	0.73	2.66
	15	0.27	1.07	0.94	2.39	0.56	2.9	0.94	2.39
	20	0.25	1.1	0.94	2.39	0.56	2.9	0.94	2.39
	25	0.31	1.02	1.07	2.22	0.59	2.85	1.07	2.22
	30	0.33	1	1.13	2.13	0.59	2.85	1.13	2.13
	35	0.39	0.92	1.13	2.13	0.63	2.8	1.13	2.13
	40	0.33	1	1.16	2.09	0.59	2.85	1.16	2.09
	45	0.29	1.05	1	2.3	0.59	2.85	1	2.3
	50	0.33	1	0.9	2.44	0.59	2.85	0.9	2.44
	55	0.31	1.02	0.9	2.44	0.59	2.85	0.9	2.44
	60	0.39	0.92	0.9	2.44	0.66	2.76	0.9	2.44
300	0	0.29	1.05	0.35	3.18	0.15	3.43	0.35	3.18
	5	0.35	0.97	0.76	2.62	0.38	3.14	0.76	2.62
	10	0.37	0.95	0.9	2.44	0.52	2.94	0.9	2.44
	15	0.37	0.95	0.93	2.4	0.59	2.85	0.93	2.4
	20	0.33	1	0.96	2.36	0.63	2.8	0.96	2.36
	25	0.35	0.97	0.96	2.36	0.63	2.8	0.96	2.36
	30	0.35	0.97	1.06	2.23	0.63	2.8	1.06	2.23
	35	0.39	0.92	0.96	2.36	0.63	2.8	0.96	2.36
	40	0.39	0.92	0.96	2.36	0.66	2.76	0.96	2.36
	45	0.37	0.95	0.96	2.36	0.7	2.71	0.96	2.36
	50	0.39	0.92	1.06	2.23	0.66	2.76	1.06	2.23
	55	0.39	0.92	1.06	2.23	0.63	2.8	1.06	2.23
	60	0.39	0.92	1.06	2.23	0.59	2.85	1.06	2.23
600	0	0.64	0.58	0.23	3.33	1.43	1.73	0.23	3.33
	5	0.64	0.58	1.16	2.09	1.41	1.77	1.16	2.09
	10	0.64	0.58	1.23	2.01	1.32	1.88	1.23	2.01
	15	0.66	0.56	1.23	2.01	1.35	1.84	1.23	2.01
	20	0.59	0.65	1.23	2.01	1.35	1.84	1.23	2.01
	25	0.64	0.58	1.38	1.81	1.46	1.69	1.38	1.81
	30	0.66	0.56	1.23	2.01	1.35	1.84	1.23	2.01
	35	0.64	0.58	1.38	1.81	1.26	1.97	1.38	1.81
	40	0.68	0.53	1.38	1.81	1.38	1.81	1.38	1.81
	45	0.68	0.53	1.38	1.81	1.32	1.88	1.38	1.81
	50	0.68	0.53	1.23	2.01	1.38	1.81	1.23	2.01
	55	0.68	0.53	1.38	1.81	1.38	1.81	1.38	1.81
	60	0.66	0.56	1.23	2.01	1.29	1.92	1.23	2.01

7 L/h					
N	t	Temperatura 20°C		Temperatura 40°C	
(rpm)	(min)	TA	Q_s	TA	Q_s
100	0	0.5	6.38	0	7.04
	5	0.56	6.3	0.38	6.54
	10	0.74	6.06	1.18	5.46
	15	0.79	5.98	0.91	5.83
	20	0.79	5.98	0.74	6.06
	25	0.79	5.98	1.02	5.68
	30	0.79	5.98	0.97	5.75
	35	0.85	5.9	0.91	5.83
	40	0.85	5.9	0.91	5.83
	45	0.85	5.9	1.02	5.68
	50	0.85	5.9	1.02	5.68
	55	0.79	5.98	1.18	5.46
	60	0.79	5.98	0.91	5.83
300	0	0.19	6.79	0.94	5.79
	5	0.56	6.3	1.85	4.57
	10	0.85	5.9	2.03	4.33
	15	1.02	5.68	2.24	4.05
	20	1.02	5.68	2.24	4.05
	25	1.02	5.68	2.45	3.78
	30	1.13	5.53	2.45	3.78
	35	1.18	5.46	2.52	3.68
	40	1.18	5.46	2.48	3.73
	45	1.08	5.61	2.52	3.68
	50	1.02	5.68	2.45	3.78
	55	1.02	5.68	2.45	3.78
	60	1.02	5.68	2.45	3.78
600	0	0.19	6.79	1.92	4.48
	5	0.56	6.3	2.35	3.91
	10	0.85	5.9	2.43	3.8
	15	1.02	5.68	2.35	3.91
	20	1.02	5.68	2.35	3.91
	25	1.02	5.68	2.31	3.96
	30	1.13	5.53	2.35	3.91
	35	1.18	5.46	2.18	4.13
	40	1.18	5.46	2.27	4.02
	45	1.08	5.61	2.35	3.91
	50	1.02	5.68	2.55	3.64
	55	1.02	5.68	2.55	3.64
	60	1.02	5.68	2.31	3.96

ANEXO 03

Parâmetros:

<i>Ensaio</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Agitação (rpm)</i>	<i>Gás</i>
7	25	800	CO ₂ 100%
8	25	200	CO ₂ 100%
13	25	400	CO ₂ 100%
14	25	600	CO ₂ 100%

	<i>TA (LCO₂/h)</i>			
<i>t</i> (min)	<i>Ensaio 7</i>	<i>Ensaio 8</i>	<i>Ensaio 13</i>	<i>Ensaio 14</i>
0	5.35	2.61	2.61	3.06
1	5.35	2.61	2.61	3.06
2	5.35	2.61	2.61	3.06
3	5.11	2.61	2.61	3.06
4	4.78	2.61	2.61	3.06
5	4.61	2.61	2.61	3.06
6	4.61	2.61	2.61	3.06
7	4.78	2.61	2.61	3.06
8	4.7	2.61	2.61	3.06
9	4.95	2.61	2.61	3.06
10	4.7	2.61	2.61	3.06
11	4.78	2.61	2.61	3.06
12	4.87	2.61	2.61	3.06
13	4.7	2.61	2.61	3.06
14	5.03	2.61	2.61	3.06
15	5.03	2.61	2.61	3.06
16	4.95	2.61	2.61	3.06
17	4.61	2.61	2.61	3.06
18	5.03	2.61	2.61	3.06
19	5.11	2.61	2.61	3.06
20	4.95	2.61	2.61	3.06
21	4.95	2.61	2.61	3.06
22	4.78	2.61	2.61	3.06
23	5.03	2.61	2.61	3.06
24	4.87	2.61	2.61	3.06
25	5.03	2.61	2.61	3.06
26	4.95	2.61	2.61	3.06
27	4.78	2.61	2.61	3.06
28	4.7	2.61	2.61	3.06
29	4.87	2.61	2.61	3.06
30	5.03	2.5	2.61	3.06

ANEXO 04

Parâmetros:

<i>Ensaio</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Agitação (rpm)</i>	<i>Gás</i>
7	25	800	CO ₂ 100%
26	60	800	CO ₂ 100%
29	40	800	CO ₂ 50%
30	60	800	CO ₂ 50%
45	25	800	CO ₂ 50%
49	40	800	CO ₂ 100%

	<i>TA (LCO₂/h)</i>					
<i>t (min)</i>	<i>Ensaio 7</i>	<i>Ensaio 26</i>	<i>Ensaio 29</i>	<i>Ensaio 30</i>	<i>Ensaio 45</i>	<i>Ensaio 49</i>
0	5.35	7.86	1.76	2.98	2.44	7.05
1	5.35	7.86	1.76	2.98	2.44	7.05
2	5.35	8.81	1.76	2.98	2.44	7.05
3	5.11	8.81	1.76	2.98	2.44	7.05
4	4.78	8.81	1.76	3.53	2.44	7.05
5	4.61	8.81	1.76	3.53	2.44	7.05
6	4.61	8.81	2.99	3.53	2.44	7.05
7	4.78	8.81	2.99	3.53	2.18	7.05
8	4.7	8.33	2.99	3.53	2.18	7.05
9	4.95	8.33	2.99	3.53	2.18	7.05
10	4.7	8.33	2.76	3.53	2.18	7.05
11	4.78	8.33	2.76	3.53	2.44	7.05
12	4.87	8.33	2.76	3.53	2.44	7.05
13	4.7	8.33	2.76	3.53	2.44	7.05
14	5.03	8.33	2.76	2.98	2.44	7.05
15	5.03	8.33	2.76	2.98	2.18	7.05
16	4.95	8.43	2.39	2.98	2.18	7.05
17	4.61	8.43	2.39	2.98	2.18	7.05
18	5.03	8.33	2.39	2.74	2.18	7.05
19	5.11	8.33	2.39	2.74	2.18	7.05
20	4.95	8.33	2.39	2.74	2.18	7.05
21	4.95	8.33	2.39	2.74	2.18	7.05
22	4.78	8.33	2.39	2.74	2.18	7.05
23	5.03	8.33	2.39	2.74	2.18	7.05
24	4.87	8.33	2.39	2.74	2.18	7.05
25	5.03	7.86	2.14	2.74	2.18	7.05
26	4.95	7.86	2.14	2.74	2.18	7.05
27	4.78	7.86	2.14	2.63	2.18	7.05
28	4.7	7.86	2.14	2.63	2.18	7.05
29	4.87	7.77	2.14	2.63	1.78	7.05
30	5.03	7.77	2.14	2.63	1.78	7.05

ANEXO 05

Parâmetros:

<i>Ensaio</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Agitação (rpm)</i>	<i>Gás</i>
7	25	800	CO ₂ 100%
20	25	800	CO ₂ 75%
26	60	800	CO ₂ 100%
29	40	800	CO ₂ 50%
30	60	800	CO ₂ 50%
31	60	800	CO ₂ 25%
45	25	800	CO ₂ 50%
46	25	800	CO ₂ 25%
47	40	800	CO ₂ 25%
50	40	800	CO ₂ 100%

TA (LCO₂/h)

<i>t</i> (min)	<i>Ensaio 7</i>	<i>Ensaio 20</i>	<i>Ensaio 26</i>	<i>Ensaio 29</i>	<i>Ensaio 30</i>
0	5.35	1.33	7.86	1.76	2.98
1	5.35	1.33	7.86	1.76	2.98
2	5.35	3.2	8.81	1.76	2.98
3	5.11	3.2	8.81	1.76	2.98
4	4.78	3.2	8.81	1.76	3.53
5	4.61	3.2	8.81	1.76	3.53
6	4.61	3.2	8.81	1.76	3.53
7	4.78	3.2	8.81	2.99	3.53
8	4.7	3.2	8.33	2.99	3.53
9	4.95	3.2	8.33	2.99	3.53
10	4.7	3.2	8.33	2.99	3.53
11	4.78	3.2	8.33	2.76	3.53
12	4.87	3.2	8.33	2.76	3.53
13	4.7	3.2	8.33	2.76	3.53
14	5.03	3.75	8.33	2.76	2.98
15	5.03	3.75	8.43	2.76	2.98
16	4.95	3.75	8.43	2.76	2.98
17	4.61	3.75	8.29	2.39	2.98
18	5.03	3.75	8.29	2.39	2.74
19	5.11	3.75	8.33	2.39	2.74
20	4.95	3.75	8.33	2.39	2.74
21	4.95	3.75	8.33	2.39	2.74
22	4.78	3.75	8.33	2.39	2.74
23	5.03	3.75	8.33	2.39	2.74
24	4.87	3.75	8.33	2.39	2.74
25	5.03	3.75	7.26	2.39	2.74
26	4.95	3.75	7.86	2.39	2.74
27	4.78	3.75	7.86	2.14	2.63
28	4.7	3.75	7.86	2.14	2.63
29	4.87	3.75	7.77	2.14	2.63
30	5.03	3.75	7.77	2.14	2.63

<i>t</i> (min)	<i>Ensaio 31</i>	<i>Ensaio 45</i>	<i>Ensaio 46</i>	<i>Ensaio 47</i>	<i>Ensaio 50</i>
0	1.57	2.44	1.15	1.89	6.77
1	1.57	2.44	1.15	1.89	6.77
2	1.57	2.44	1.15	1.89	6.77
3	1.57	2.44	1.15	1.89	6.77
4	1.57	2.44	1.15	1.6	6.77
5	1.57	2.44	1.15	1.6	6.77
6	1.86	2.44	1.15	1.6	6.77
7	1.86	2.44	1.15	1.6	6.77
8	1.14	2.44	1.15	1.6	7.05
9	1.14	2.44	1.15	1.6	7.05
10	0.99	2.18	1.15	1.6	7.05
11	0.99	2.18	1.15	1.6	7.05
12	0.84	2.18	0.84	1.6	7.05
13	0.84	2.18	0.84	1.6	7.05
14	0.84	2.44	0.84	1.31	7.05
15	0.84	2.44	0.84	1.31	7.05
16	0.84	2.44	0.84	1.31	7.05
17	0.84	2.44	0.84	1.31	7.05
18	0.84	2.18	0.84	1.31	7.05
19	0.84	2.18	0.84	1.31	7.05
20	0.84	2.18	0.84	1.31	7.05
21	0.84	2.18	0.84	1.31	7.05
22	0.84	2.18	0.84	1.31	7.05
23	0.84	2.18	0.84	1.31	7.05
24	0.84	2.18	0.84	1.15	7.05
25	0.84	2.18	0.69	1.15	7.05
26	0.84	2.18	0.69	1.15	7.05
27	0.84	2.18	0.69	1.15	7.05
28	0.84	2.18	0.69	1.15	7.32
29	0.84	1.78	0.69	1	7.32
30	0.84	1.78	0.69	1	7.32

ANEXO 06

Parâmetros:

<i>Ensaio</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Agitação (rpm)</i>	<i>Gás</i>
7	25	800	CO ₂ 100%
22	25	800	Combustão
39	25	800	SO ₂
41	25	800	H ₂ S

<i>t (min)</i>	<i>TA (L/h)</i>			
	<i>Ensaio 7</i>	<i>Ensaio 22</i>	<i>Ensaio 39</i>	<i>Ensaio 41</i>
0	5.35	0.37	9.03	12.41
1	5.35	0.37	9.03	12.41
2	5.35	0.7	9.03	12.41
3	5.11	0.7	9.03	12.41
4	4.78	0.7	9.03	12.41
5	4.61	0.7	9.03	12.41
6	4.61	0.7	9.03	12.41
7	4.78	0.7	9.03	12.41
8	4.7	0.7	9.03	12.41
9	4.95	0.7	9.03	12.41
10	4.7	0.7	9.03	12.41
11	4.78	0.7	9.03	12.41
12	4.87	0.7	9.03	12.41
13	4.7	0.7	9.03	12.41
14	5.03	0.7	9.03	12.41
15	5.03	0.7	9.03	12.41
16	4.95	0.54	9.03	12.41
17	4.61	0.54	9.03	12.41
18	5.03	0.54	9.03	12.41
19	5.11	0.54	9.03	12.41
20	4.95	0.37	9.03	12.41
21	4.95	0.37	9.03	12.41
22	4.78	0.37	9.03	12.41
23	5.03	0.37	9.03	12.41
24	4.87	0.37	9.03	12.41
25	5.03	0.37	9.03	12.41
26	4.95	0.37	9.03	12.41
27	4.78	0.37	9.03	12.41
28	4.7	0.37	9.03	12.41
29	4.87	0.03	9.03	12.41
30	5.03	0.03	9.03	12.41

ANEXO 07

Parâmetros:

<i>Ensaio</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Agitação (rpm)</i>	<i>Gás</i>
5	25	400	CO ₂ 100%
6	25	600	CO ₂ 100%
7	25	800	CO ₂ 100%
8	25	200	CO ₂ 100%
9	25	400	CO ₂ 100%
10	25	600	CO ₂ 100%
11	25	600	CO ₂ 100%
12	25	800	CO ₂ 100%
13	25	400	CO ₂ 100%
14	25	600	CO ₂ 100%
17	25	800	CO ₂ 100%
20	25	800	CO ₂ 75%
22	25	800	Combustão
25	40	800	CO ₂ 100%
26	60	800	CO ₂ 100%
29	40	800	CO ₂ 50%
30	60	800	CO ₂ 50%
31	60	800	CO ₂ 25%
32	60	800	Combustão
39	25	800	SO ₂
40	25	800	SO ₂
41	25	800	H ₂ S
45	25	800	CO ₂ 50%
46	25	800	CO ₂ 25%
47	40	800	CO ₂ 25%
48	60	800	Combustão
49	40	800	CO ₂ 100%
50	40	800	CO ₂ 100%

<i>Vazão entrada</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Agitação (rpm)</i>	<i>Gás</i>
1.4	20	100	CO ₂
1.4	40	100	CO ₂
1.4	20	300	CO ₂
1.4	40	300	CO ₂
1.4	20	600	CO ₂
1.4	40	600	CO ₂
3.6	20	100	CO ₂
3.6	40	100	CO ₂
3.6	20	300	CO ₂
3.6	40	300	CO ₂
3.6	20	600	CO ₂
3.6	40	600	CO ₂
7	20	100	CO ₂
7	40	100	CO ₂
7	20	300	CO ₂
7	40	300	CO ₂
7	20	600	CO ₂
7	40	600	CO ₂