



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE
REDUÇÃO DE ÁCIDO NITROSO POR ÁCIDO
AMINO SULFÂMICO. MODELAGEM CINÉTICA
ASSOCIADA À TRANSFERÊNCIA GÁS-LÍQUIDO**

Evandro Souza de Queiroz

Recife-PE

Novembro/2003

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE
ÁCIDO NITROSO POR ÁCIDO AMINO SULFÂMICO.
MODELAGEM CINÉTICA ASSOCIADA À TRANSFERÊNCIA
GÁS-LÍQUIDO

Evandro de Souza Queiroz

*Dissertação de Mestrado apresentada
ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Pernambuco*

Área de concentração: Processos Químicos

Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Prof. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Recife – PE

Novembro–2003

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 10 de Novembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Orientador

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros
Co-orientadora

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Examinador interno

Prof. Dr. Fábio Ribeiro Campos da Silva
Examinador externo

Dedico este trabalho a minha família e aos orientadores que sempre estiveram juntos participando ativamente para realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof.^a Eliane Bezerra de Moraes Medeiros e Prof. Nelson Medeiros de Lima Filho pelo apoio, amizade, orientação e conhecimentos transmitidos que contribuíram para meu aprendizado e o desenvolvimento desta pesquisa.

A minha esposa Valdira Queiroz pela paciência e confiança depositada em mim, e aos meus filhos Eduardo e Vinícius que ainda crianças, transmitem e depositam com gestos e brincadeiras, a confiança e a esperança da qual preciso.

Aos meus pais Edite Queiroz e José Queiroz que mesmo na ausência dele, permanecem as palavras de força e esperança de datas passadas.

Aos Professores: César Abreu, Benachour, Augusto e Laísse e aos técnicos do Laboratório de Processos Catalíticos, pelo apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof. Valdinete Lins e à técnica Ana Maria pelos equipamentos e reagentes cedidos, para realização das análises de Espectrofotometria de Absorção.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela contribuição na minha formação de Mestre em Engenharia Química.

A todos os meus colegas do mestrado pelo apoio e incentivo.

Aos Funcionários Flávio e Voleide da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo profissionalismo, incentivo e cooperação no decorrer deste curso.

A Dona Dora pelo carinho, amizade e atenção. Aos colegas do DEQ pela ajuda e compreensão.

Enfim, para concluir, não posso de formar alguma deixar de agradecer a Deus, pois sem ele nada é possível.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
NOMENCLATURA	iii
LISTA DAS FIGURAS	iv
LISTA DAS TABELAS	v
1. INTRODUÇÃO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Fontes, Efeitos e Legislação	6
2.1.1. Fontes de NO _x	6
2.1.2. Efeitos Nocivos	8
2.1.2.1. Efeito sobre o ecossistema	8
2.1.2.2. Efeito sobre o homem	9
2.1.3. Legislação sobre as emissões de NO _x	11
2.2. Técnicas de Redução das Emissões de NO _x	14
2.3. Tratamento de Efluentes	16
2.3.1. Processo por via seca	16
2.3.2. Processo por via úmida	18
2.3.2.1. Oxidação em fase gasosa seguida de absorção	18
2.3.2.2. Absorção com reação complexa em fase líquida	22
2.3.2.3. Absorção com reação química em fase líquida	26
2.4. Transferência de Massa Gás-Líquido	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. Materiais	39
3.1.1. Reator	39
3.1.2. Regulador de Temperatura	40
3.1.3. Acompanhamento do pH	40
3.2. Métodos	40
3.3. Método Manométrico	41
3.2.1. Método de Amostragem de Líquido	44

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Avaliação do processo de remoção de nitritos	46
4.2. Influência da velocidade de agitação	48
4.3. Influência do pH	51
4.4. Influência da concentração de ácido amino sulfâmico	53
4.5. Influência da razão estequiométrica	57
4.6. Influência da temperatura	58
4.7. Influência do pH sobre a constante de velocidade da reação	61
4.8. Desenvolvimento da modelagem cinética associada à transferência de massa	62
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXO A	81
ANEXO B	82
ANEXO C	83
ANEXO D	84
ANEXO E	85
ANEXO F	86
ANEXO G	87
ANEXO H	88
ANEXO I	89
ANEXO J	90

RESUMO

A combustão de materiais orgânicos e particularmente do gás natural conduz à formação dos óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO}$ e NO_2 ; N_2O) a partir de conteúdos de nitrogênio provenientes do ar de combustão e/ou de compostos derivados contidos no combustível. Os efeitos nocivos provocados pelas emissões de NO_x , sobre a saúde humana e o meio ambiente, vêm contribuindo de forma alarmante para formação de ozônio na troposfera e destruição de ozônio na estratosfera. As implicações nos efeitos de serra e restrições nas regulamentações das emissões de NO_x vêm conduzindo os pesquisadores a estudarem novas técnicas de tratamento destes efluentes gasosos industriais após a sua combustão. Adicionalmente, a reação do NO_2 com água, formando ácido nitroso, contribui de forma agressiva, provocando danos aos tecidos e vias respiratórias dos seres humanos e animais. Sob esta ótica, entendendo que o óxido nitroso está muitas vezes solubilizado em água, o presente trabalho propôs estudar seu processo de transformação através da avaliação da cinética de redução de ácido nitroso (HNO_2) por ácido amino sulfâmico (HSO_3NH_2) utilizando um reator mecanicamente agitado. Para este fim, leva em conta os seguintes parâmetros operacionais: velocidade de agitação, pH, temperatura, concentrações iniciais dos dois reagentes (ácido nitroso e ácido amino sulfâmico) envolvidos no processo e suas razões estequiométricas. Segundo o estudo realizado, a transformação do ácido nitroso ($X_A = 98,54\%$) é favorecida em meio ácido ($\text{pH} < 2,5$) obedecendo-se uma lei cinética de 1ª ordem em relação aos dois reagentes envolvidos na reação de redução. A avaliação do processo foi realizada a partir de dois métodos de análises verificando-se a diferença existente entre a concentração do nitrito, medida em fase líquida e calculada a partir da pressão relativa de nitrogênio em fase gasosa. As medidas em fase líquida permitiram a determinação de uma cinética mais representativa e intrínseca para o consumo de nitrito durante a reação de redução do ácido nitroso. Através do método manométrico constatou-se a influência da transferência de massa de nitrogênio da fase líquida para fase gasosa, permitindo assim o desenvolvimento de um modelo heterogêneo, relacionado à produção de nitrogênio, levando em conta os efeitos cinéticos associados aos da transferência de massa gás-líquido. Valores encontrados para a constante de velocidade de reação ($0,0310\text{s}^{-1}$) e para o coeficiente de transferência de massa gás-líquido ($0,0069\text{s}^{-1}$), a

partir dos experimentos, foram comparados com aqueles da literatura, tendo-se encontrado valores de mesmas ordens de grandeza.

Palavras-Chave: Ácido Nitroso, Ácido Amino Sulfâmico, Reação de Redução, Modelagem Cinética, Transferência de Massa Gás-Líquido.

ABSTRACT

The combustion of organic products, in particular, the natural gas, leads to the generation of nitrogenated oxides ($\text{NO}_x = \text{NO}$ and NO_2 ; N_2O) from both sources, the nitrogenous originated from the combustion air and nitrogenated compounds present in the fuel. NO_x emissions can damage the human health and environment. They have been contributing widely to the formation of the ozone in the troposphere and also to its destruction in the stratosphere (smog). The reaction of the NO_2 with water produce nitrous acid that can harm both the skin and also the respiratory system of human and animals. These facts together with the actual restrictions regulation of NO_x emission, have led researchers to develop new clean-up technologies in order to treat gaseous industrial effluents comprised of NO_x combustion products. In the light of this and the fact that the nitrous oxides usually appears dissolved in water, the present work studied the process of chemical transformation of the nitrous acid in aqueous solution through the evaluation of the kinetic of nitrous acid (HNO_2) reduction reaction by the amine sulfamic acid (HSO_3NH_2). A mechanically agitated reactor was used in this study. It was investigated the effect on the reaction kinetic of the following operational parameters: velocity of impeller, pH, temperature, reagents initial concentration and stoichiometric ratio. According to this study, the nitrous acid transformation ($X_A = 98,54\%$) is favoured in pH acid ($< 2,5$). The reaction follows a kinetic law of first order in relation to the reagents. Two distinct methods of analyse were used to evaluate the evolution of the process. They allowed to verify the discrepancy in the valour of the nitrite concentration obtained in the liquid phase and that one in the gaseous phase by means of the relative nitrogenous pressure. The nitrite concentration measured in liquid phase led to a kinetic more representative e intrinsic for the consume of the nitrite during the reduction reaction of the nitrous acid. Through the manometric method it was verified the influence of the nitrogenous transference from the liquid phase to the gaseous one. Thus, allowing the development of a heterogeneous model which includes the production of nitrogenous and the effects of the gas-liquid mass transfer. The empirical valours of both the reaction velocity constant (0.0310s^{-1}) and the gas-liquid volumetric mass transfer coefficient (0.0069s^{-1}), were compared with those from literature. The same order of magnitude was found in both cases.

Key words: nitrous acid, amine sulfamic acid, reduction reaction, kinetic modelling, gas-liquid mass transfer