



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DIÔGO PEREIRA BEZERRA

**CAPTURE DE CO₂ – ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO POR
TÉCNICA GRAVIMÉTRICA COM ADSORVENTES COMERCIAIS E
MODIFICADOS**

FORTALEZA

2010

DIÓGO PEREIRA BEZERRA

**CAPTURA DE CO₂ – ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO POR
TÉCNICA GRAVIMÉTRICA COM ADSORVENTES COMERCIAIS E
MODIFICADOS**

*Dissertação submetida à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química.*

*Área de concentração:
Desenvolvimento de Processos Químicos
e Bioquímicos*

*Orientadora:
Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.*

FORTALEZA

2010

B469c Bezerra, Diôgo Pereira
Captura de CO₂ – Estudo do equilíbrio de adsorção por técnica gravimétrica com adsorventes comerciais e modificados/ Diôgo Pereira Bezerra, 2010.
99 f. ; il. color. enc.

Orientadora: Profa. PhD. Diana Cristina Silva de Azevedo

Co-orientador: PRF. PhD. Rodrigo Silveira Vieira

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2010.

1. Zeólitos 2. Dióxido de carbono 3. Gases – absorção – adsorção I. Azevedo, Diana Cristina de (orienta.). II. Vieira, Rodrigo Silveira (Co-Orienta.) III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 660

DIÓGO PEREIRA BEZERRA

**CAPTURA DE CO₂ – ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO POR
TÉCNICA GRAVIMÉTRICA COM ADSORVENTES COMERCIAIS E
MODIFICADOS**

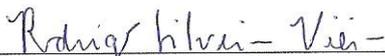
Dissertação submetida a Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 27 / 02 / 2010.

BANCA EXAMINADORA



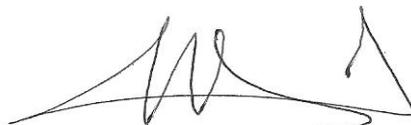
Profª. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira (Co-Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Jorge Andrés Zgrablich
Universidad Nacional de San Luis – UNSL

*A Deus,
aos meus Pais,
familiares e amigos.*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos à Professora Diana Cristiana Silva de Azevedo e ao Professor Rodrigo Silveira Vieira pela orientação e dedicação durante o desenvolvimento dessa dissertação;

à todos os professores do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFC que contribuíram para meu crescimento intelectual e humano em especial aos professores:

Hosiberto Batista Sant'ana (Termodinâmica)

Célio Loureiro Cavalcante Júnior (Fenômenos de Transporte)

Luciana Rocha (Reatores Químicos)

Fabiano André N. Fernandes (Métodos Matemáticos);

ao Professor Antônio Eurico Belo Torres pelo ensinamento e auxílio durante a execução das análises e discussões de dados experimentais;

aos colegas do Grupo de Pesquisa em separações por Adsorção (GPSA) Wilton, Ronan, Rafael, Anaximandro, Vivian, Elaine, Artemis, Josy, Bruna e às garotas da administração Michelle e Andrea pelas boas horas de trabalho;

aos meus amigos e colegas de mestrado Darlane, Joucyane, Cleiton, Jocélia, Tigressa, Alexandre, Imilena, Maria (Secretária) e todos que me deram força durante os momentos difíceis e nas disciplinas cruéis;

aos meus amigos Marcelo, Rômulo Aldo e Kim pelos momentos de descontração e laser;

aos meus pais, irmãos, irmã e cunhada pelo estímulo e apoio (moral e financeiro) nesta etapa de minha vida;

à Deus e à todos que, direta ou indiretamente, contribuíram na realização deste trabalho.

*Se os teus projetos
forem para um ano,
semeia o grão.
Se forem para dez anos,
planta uma árvore.
Se forem para cem anos,
educa o povo.
(Provérbio chinês)*

RESUMO

O aumento nos níveis de CO₂ na atmosfera tem acarretado um notável impacto sobre o efeito estufa, aquecimento global e a problemática das mudanças climáticas. Na literatura técnico-científica, tem-se abordado frequentemente a separação de CO₂ de correntes gasosas emitidas por fontes estacionárias associadas a processos de combustão. Várias técnicas de separação vêm sendo estudadas, entre elas a de adsorção em sólidos porosos. Os mecanismos de adsorção podem variar de uma fraca fisissorção a uma forte interação química. Para sua implantação, é fundamental que o adsorvente utilizado apresente alta seletividade pelo CO₂, grande capacidade de adsorção e mantenha suas propriedades aproximadamente constantes em uso continuado (ciclos de adsorção e dessorção). Este estudo avaliou a utilização de carbonos ativados e zeólitos comerciais, como tais e modificados com impregnação de aminas, objetivando determinar a capacidade de adsorção e seletividade por CO₂. Foi realizada a caracterização textural dos adsorventes através de isotermas de N₂ a 77 K. Avaliou-se o equilíbrio de adsorção monocomponente dos principais constituintes dos gases de queima (CO₂, CH₄ e N₂) em uma faixa de pressão desde o vácuo até 10 bar e duas temperaturas (298 e 348 K). A impregnação com amina teve um efeito negativo sobre as propriedades texturais (área superficial, volume de poros) para o zeólito 13X e algumas amostras de carvão ativado, provavelmente devido a elevadas concentrações de soluções impregnantes e à secagem em atmosfera oxidativa. A impregnação realizada com a solução de amina diluída sob atmosfera inerte não afetou significativamente a textura do carvão ativado modificado. Além disso, a capacidade de adsorção foi aumentada para o carbono aminado a 348 K, provavelmente devido a interações químicas entre os grupos amino e o CO₂. Como regra geral, a capacidade de adsorção de CO₂ foi alta em carvão ativado em altas pressões (> 10 bar) e em zeólitos em baixas pressões (0 - 2 bar).

Palavras-chaves: adsorção, captura, dióxido de carbono, impregnação.

ABSTRACT

The increase in CO₂ levels in the atmosphere has had a remarkable impact on the greenhouse effect, global warming and climate change issues. More recently, there has been an increasingly large number of publications dealing with the separation of CO₂ from gaseous streams emitted from stationary sources associated with combustion processes (e.g., thermal energy generation). Several approaches to capture CO₂ have been proposed, including adsorption on porous solids. Adsorption mechanisms may vary from weak physisorption to strong chemisorption interactions. It is essential that the adsorbent exhibits high CO₂ selectivity, large adsorption capacity and that such properties are kept constant upon prolonged use (adsorption and desorption cycles). In this study, commercial activated carbon and 13 X zeolite were used, as such and after being impregnated with amino groups, in order to increase the adsorption capacity and selectivity. The textural characterization was performed by N₂ isotherms at 77 K and adsorption equilibrium for target gases was studied for the adsorbents with adequate textural characteristics. CO₂, CH₄ and N₂ monocomponent adsorption isotherms on the pre-selected adsorbents were measured in the pressure range up to 10 bar and two temperatures (298 and 348 K) in order to evaluate the adsorption capacity and selectivity. The amine impregnation had a detrimental effect on the textural properties (surface area, pore volume) for zeolite 13X and some activated carbon samples, probably due to inadequate impregnation and drying conditions. Impregnation carried out with dilute amine solution and dried under inert atmosphere did not affect significantly the texture of the modified activated carbon. Moreover, the adsorption capacity was enhanced for this modified carbon at the 348 K, probably due to chemical interactions between the amino group and CO₂. As a general rule, the CO₂ adsorption capacity was high on activated carbon at high pressures (> 10 bar) and on zeolites at low pressures (0 – 2 bar).

Keywords: adsorption, capture, carbon dioxide, impregnation.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Figura I.1 – (I) Carbono Ativado e (II) detalhe da sua estrutura porosa por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e (III) Estrutura dos zeolitos: (a) A; (b) X	17
--	----

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura II.1 – Estimativas da média global do forçamento radiativo (FR) e faixas em 2005 para o dióxido de carbono (CO ₂), o metano (CH ₄), o óxido nitroso (N ₂ O)	22
Figura II.2 – processos de emissão de CO ₂ em três cenários distintos: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão	23
Figura II.3 – Esquema ilustrativo de quatro técnicas de separação de gases	24
Figura II.4 – Isotermas de adsorção de distintos comportamentos	30
Figura II.5 - Classificação das isotermas de adsorção de N ₂ a 77 K quanto ao seu formato	33
Figura II.6 – Desenho esquemático de uma SBA-15	37
Figura II.7 – Desenho esquemático de uma Si-PPH	37

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

Figura III.1 – Diagrama ilustrativo do equipamento para aquisição de medidas de adsorção	46
Figura III.2 – célula de medida	54
Figura III.3 – Sistema de distribuição de gases	56
Figura III.4 – Gráfico $-\Delta m \times \rho$, cuja inclinação representa V_b , para um	

experimento de calibração com Hélio a 25 °C	57
Figura III.5 – Gráfico $\Delta m \times \rho$, cuja inclinação representa $V_b + V_s$ para experimento com He em CA 1 a 25 °C	58
Figura III.6 – Metodologia para determinação da massa adsorvida (em excesso) de um gás pelo método gravimétrico	59

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura IV.1 – Isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K ($P_0 = 1$ atm)	64
Figura IV.2 – Distribuição de tamanho de poros de adsorventes (a) SBA-15; (b) carbono ativado WestVaco e (c) carbono ativado Norit R1 Extra	66
Figura IV.3 – Distribuição de tamanho de poros dos adsorventes em estudo neste trabalho utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT)	67
Figura IV.4 – Distribuição de tamanho de poros do adsorvente impregnado em estudo neste trabalho utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT)	68
Figura IV.5 – Isotermas de adsorção monocomponente a 25 °C dos gases CH_4 , CO_2 e N_2 nos adsorventes Carbonosos, Zeolitos 13X e PPH (apenas CO_2). Os pontos representam dados experimentais obtidos pelo método gravimétrico e as curvas foram obtidas mediante ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich	70
Figura IV.6 – Isotermas de adsorção monocomponente a 75 °C dos gases CH_4 , CO_2 e N_2 nos adsorventes carbonosos, Zeolito 13X e Si – PPH (apenas CO_2). Os pontos representam dados experimentais obtidos pelo método gravimétrico e as curvas foram obtidas mediante ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich	73
Figura IV.7 – Isotermas de adsorção de CO_2 a 25 °C e 75 °C para o adsorvente comercial CA 3 puro e impregnado com MEA. Os pontos representam dados experimentais obtidos pelo método gravimétrico e as curvas foram obtidas mediante ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich	74

Figura IV.8 – Isoterma de adsorção de CO ₂ a 25 °C e 75 °C para Zeolito 13X modificado com MEA. Os pontos representam dados experimentais obtidos pelo método gravimétrico e as curvas foram obtidas mediante ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich	74
--	----

Figura IV.9 – (a) Isosteras de adsorção do adsorvente CA 2 frente ao CO ₂ ; (b) calor isostérico de adsorção do adsorvente CA 2 frente ao CO ₂	82
--	----

CAPÍTULO VII – ANEXOS

Figura VII.1 – Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K para carbono ativado impregnado com APD e TEA	98
--	----

Figura VII.2 – Distribuição de tamanho de poros pelo método DFT para carbono ativado impregnado com APD e TEA	99
---	----

Figura VII.3 – Isoterma de adsorção monocomponente para os carbonos ativados impregnados com APD e TEA	99
--	----

LISTA DE TABELA

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela II.1 – Gases do efeito estufa e seus valores de tempo de residência atmosférico e forçamento radioativo	21
Tabela II.2 – Absorventes utilizados industrialmente e em estudos da literatura..	25
Tabela II.3 – Características de Adsorção Física e Adsorção Química	28
Tabela II.4 – Valores de calor de adsorção de CO ₂ em adsorventes comerciais disponíveis na literatura	32
Tabela II.5 – Capacidade de adsorção de CO ₂ a 1 bar em distintos adsorventes reportados na literatura	40

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela III.1 – Adsorventes utilizados neste estudo com suas procedências, apresentação e códigos	42
Tabela III.2 – Características dos gases utilizados como adsorbatos conforme informado pelo fornecedor	43
Tabela III.3 – Condições de regeneração utilizados na análise das características texturais de adsorventes	44
Tabela III.4 – Metodologias de impregnação de alguns adsorventes	48
Tabela III.5 – Áreas moleculares de alguns adsorptivos	50
Tabela III.6 – Condições de regeneração utilizados para análise por método gravimétrico	54

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela IV.1 - Características texturais dos adsorventes estudados visando a	
---	--

captura de CO ₂ a partir de isotermas de N ₂ a 77 K	61
Tabela IV.2 – Capacidades de Adsorção de diferentes adsorventes e temperaturas	71
Tabela IV.3 – Parâmetros da Equação de Langmuir	76
Tabela IV.4 – Parâmetros da Equação de Langmuir-Freundlich	77
Tabela IV.5 – Parâmetros da Equação de Toth	78
Tabela IV.6 – Estimativa de seletividade teórica	80
Tabela IV.7 – Calor isostérico de adsorção de CO ₂ medidos para o CA 2 e outros referenciados na literatura	83

CAPÍTULO VII – ANEXOS

Tabela VII.1 - Características texturais dos adsorventes impregnados a partir de isotermas de N ₂ a 77 K	96
Tabela VII.2 – Capacidade de adsorção de carbonos ativados impregnados	96
Tabela VII.3 – Parâmetros da Equação de Langmuir para adsorventes impregnados com APD e TEA	96
Tabela VII.4 – Parâmetros da Equação de Langmuir-Freundlich para os carbonos ativados impregnados com APD e TEA	97
Tabela VII.5 – Parâmetros da Equação de Toth	97
Tabela VII.6 – Estimativa de seletividade teórica para CA 3 – APD e CA 3 – TEA	98

SUMÁRIO

CAPITULO I – INTRODUÇÃO

I.1 – Introdução	16
I.2 – Objetivos do Presente Trabalho	18

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Problemática	20
II.2 – Processos de Captura de CO ₂	22
II.2.1 – Principais Operações Unitárias de Separação de CO ₂	25
II.3 – Fundamentos de Adsorção	27
II.3.1 – Modelos de Equilíbrio de Adsorção	31
II.3.2 – Calor de adsorção	32
II.3.3 Características texturais de sólidos porosos	33
II.4 Materiais Adsorventes	35
II.4.1 Carbono Ativado	35
II.4.2 Zeolito	36
II.4.3 Estruturas Mesoporosas	37
II.4.4 Adsorventes impregnados por grupamentos amino	38
II.4.5 Estruturas Metalorgânicas (MOF)	39

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Materiais	41
III.1.1 Adsorventes	41
III.1.2 Gases Adsorbidos	43
III.1.3 Aminas	43
III.1.4 Aparato Experimental	44
III.1.4.1 Caracterização de Materiais	44
III.1.4.2 Balança de Suspensão Magnética	45
III.2 Métodos	47
III.2.1 Modificação de Adsorventes	47
III.2.2 Caracterização Textural	48
III.2.2.1 Determinação da Área Superficial Específica	49
III.2.2.2 Determinação do Volume Total de Poros	50
III.2.2.3 – Determinação do Volume de Microporos	50
III.2.2.4 – Diâmetro Médio de Poros	51
III.2.2.5 – Distribuição de Tamanho de Poros	52
III.2.2.5.1 – DFT	52
III.2.3 – Método Gravimétrico	54
III.2.4 – Seletividade Teórica	59
III.2.3 – Calor Isostérico de Adsorção	60
 <i>CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	
IV.1 – Características Texturais dos Adsorventes	61

IV.2 – Isotermas de Adsorção	68
IV.2.1 – Modelos de Equilíbrio de Adsorção	76
IV.3 – Seletividade Teórica	80
IV.4 – Entalpias de Adsorção	81

CAPÍTULO V – CONCLUSÃO

V.1 – Conclusão	84
V.2 – Sugestões de Trabalhos Futuros	85

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VI.1 – Referências Bibliográficas	86
VI.2 – Créditos de figuras	95

CAPÍTULO VII – ANEXOS

VII.1 – Anexos	96
----------------------	----

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

I.1 – Introdução

Questões ambientais tem sido tema de muitos eventos não apenas científicos, mas também políticos e econômicos. O mundo tem demonstrado grande interesse na resolução de problemas ambientais relacionados à ação do homem nos mais diversos setores. Como exemplos típicos, citam-se as contaminações dos recursos hídricos por materiais orgânicos, metais pesados e compostos tóxicos em geral; a contaminação dos solos com o desmatamento de florestas e a poluição atmosférica provocada pela grande frota de carros nas metrópoles e, principalmente, pela indústria.

Uma problemática preocupante está relacionada à poluição atmosférica, que tem como principal consequência a potencialização do efeito estufa, acreditando-se ser este um dos principais fatores causadores do aquecimento global.

Uma das substâncias mais preocupantes ao ambiente atmosférico é o dióxido de carbono, devido ao aumento constante de sua concentração na estratosfera no último século. Esta camada de CO₂ funciona como uma capa protetora que impede que o calor absorvido da irradiação solar escape para o espaço exterior, sendo responsável pela manutenção de temperaturas viáveis para a manutenção da vida no planeta.

O dióxido de carbono é uma molécula comumente relacionada à combustão dos mais diversos materiais, principalmente de combustíveis fósseis, como petróleo e carvão mineral.

A energia liberada por esta reação é de grande interesse das indústrias petroquímicas, termoelétricas etc. As indústrias emitiram $5,2 \cdot 10^9$ ton/ano de dióxido de carbono em todo o mundo no ano de 2000, competindo com o setor de transportes, com $4,9 \cdot 10^9$ ton/ano e com o setor gerador de energia elétrica, que responde por cerca de $9 \cdot 10^9$ ton/ano (DAVISON *et al.*, 2001).

Muitos estudos têm como objetivo buscar soluções tecnológicas para reduzir as emissões de CO₂. Alguns estudos têm como prioridade a utilização de outras formas de obtenção de energia: através da combustão do gás hidrogênio, da utilização da radiação solar, do movimento dos ventos, do movimento das marés, entre outros (LU *et al.*,

2009). Outros estudos têm como objetivo a captura da molécula de dióxido de carbono após sua combustão de fontes convencionais (KANNICHE *et al.*, 2010; LAWAL *et al.*, 2009; ABU-ZAHRA, 2009).

Numa tentativa de mitigar os efeitos decorrentes da emissão de dióxido de carbono, muitas técnicas vêm sendo estudadas. Atualmente os processos ditos *Carbon Capture and Storage* (CCS) encontram-se em desenvolvimento e objetivam separar o CO₂ dos outros gases industriais, como N₂ e CH₄ (FIGUEROA *et al.*, 2008).

Das técnicas utilizadas, a absorção com aminas tem apresentado grande eficiência para baixas pressões parciais de CO₂. Todavia, o custo com moléculas aminadas é elevado e o gasto energético envolvido na etapa de recuperação do gás absorvido limita o uso mais disseminado desta tecnologia (MEREL *et al.*, 2008).

Uma técnica promissora para a separação do CO₂ dos demais gases industriais é a adsorção em sólidos porosos. A grande dificuldade é a identificação de materiais adsorventes técnica e economicamente viáveis, pois eles devem apresentar elevada seletividade para a molécula do dióxido de carbono, grande capacidade de retenção, fácil regenerabilidade e estabilidade ao serem submetidos a variações de temperatura e pressão (FIGUEROA, *e al.*, 2008).

Nos processos de adsorção de gases, os adsorventes mais utilizados são os carbonos ativados, zeólitos e sílicas mesoporosas, alguns dos quais estão ilustrados na figura I.1. A maioria destes materiais se encontra disponível comercialmente em grandes quantidades (REZAEI E WEBLEY, 2010).

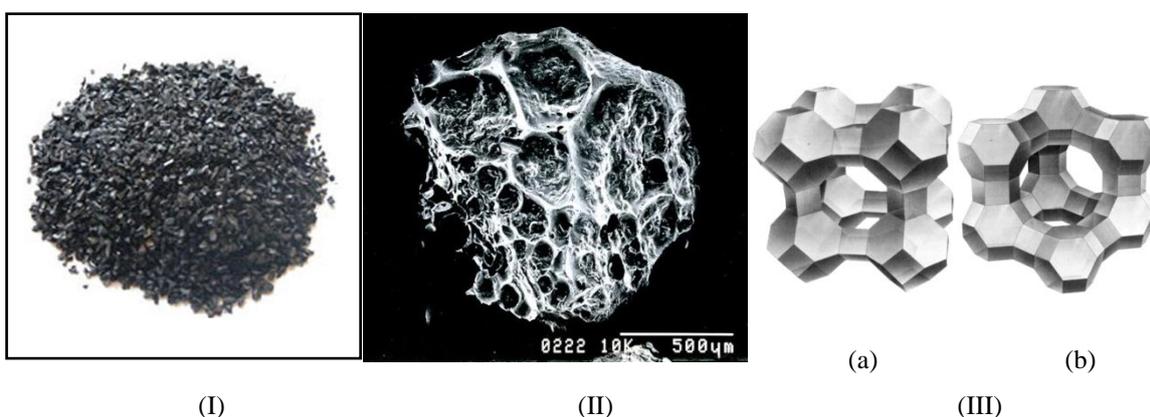


Figura I.1 – (I) Carbono Ativado, (II) detalhe da sua estrutura porosa por microscopia eletrônica de varredura (MEV), (III) Estrutura dos zeólitos: (a) A; (b) X.

Além da utilização direta destes materiais, alguns estudos propõem realizar modificações na estrutura porosa e/ou química superficial dos adsorventes comerciais para elevar sua capacidade de adsorção e seletividade. Essas modificações consistem normalmente em impregnações com grupamentos de caráter básico, como as aminas (CHATTI *et al.*, 2009; SON *et al.*, 2008; AROUA *et al.*, 2008). Essa modificação está intimamente relacionada com o caráter ácido da molécula CO₂. Conferir basicidade à superfície de um adsorvente poroso é, portanto, bastante apropriado para elevar a seletividade e capacidade de armazenamento deste gás.

Para a adequação dos adsorventes, é essencial não apenas conferir-lhes um caráter básico, mas também assegurar que possuam uma estrutura porosa adequada. Os adsorventes devem apresentar área superficial específica elevada (tipicamente acima de 1000 m²/g) e diâmetro de poros concentrados na faixa de microporos (< 20Å) com estreita distribuição, a fim de gerar um potencial de adsorção adequado para reter a molécula de CO₂ (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

I.2 – Objetivos do Presente Trabalho

Este estudo teve como objetivo principal avaliar o desempenho de distintos materiais adsorventes quanto à capacidade de adsorção de dióxido de carbono a diferentes temperaturas e medir sua seletividade em relação aos gases mais comumente encontrados em corrente de processos industriais e de pós-combustão (metano e nitrogênio). Alguns destes materiais foram modificados mediante a incorporação de grupos básicos, buscando-se estabelecer correlações entre a estrutura porosa e química superficial do adsorvente e suas propriedades de adsorção de CO₂.

Entre os objetivos específicos deste estudo, podemos citar:

- Caracterizar, por isotermas de N₂ a 77K, a estrutura porosa de materiais micro e mesoporosos de natureza orgânica e inorgânica, potencialmente indicados para adsorção de CO₂, tais como zeolitos, sílicas mesoporosas, carbonos ativados e adsorventes (carbonos ativados e zeolitas) impregnados por amina;
- Modificar materiais microporosos (zeolitos e carbonos ativados) por impregnação de aminas de distintos pesos moleculares.

- Medir – por métodos gravimétricos – isotermas e entalpias de adsorção do CO₂ nos adsorventes selecionados entre os previamente caracterizados, correlacionando dados de caracterização textural e química superficial com as isotermas de adsorção de CO₂ a fim de fornecer subsídios para aprimorar os procedimentos de modificação de adsorventes adequados ao processo de captura da molécula de dióxido de carbono.
- Estimar parâmetros de modelos clássicos de equilíbrio termodinâmico (Langmuir, Langmuir-Freundlich e Toth) a fim de verificar sua adequação para prever as isotermas de adsorção de CO₂ obtidos para os distintos materiais estudados.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Problemática

As mudanças climáticas que vem acontecendo há algumas décadas tem motivado pesquisadores, políticos e a sociedade em geral a entender este fenômeno e solucionar esta problemática. Estudos realizados em “testemunhos de gelo” (cilindros de gelo com bolhas de ar aprisionadas) em unidades de pesquisa de Vostok (Antártica) revelaram uma elevação de 13,8 °C para 14,6 °C na temperatura média global no último século. Caso a temperatura continue subindo, há previsões de elevação no nível do mar, derretimento de geleiras e das calotas polares além do maior número de enchentes, secas, incêndios florestais e aumento de intensidade nas tempestades e furacões (IPCC, 2007).

Esta elevação de temperatura, que tem causado o desequilíbrio natural do planeta, tem relação direta com o aumento da concentração dos gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera (IPCC, 2007; SERREFE, 2010, KRUPA e KICKERT, 1989). Este efeito é decorrente da retenção do calor emanado pelo sol à atmosfera, sendo provocado por uma camada de gases na troposfera. A crescente elevação nas concentrações destes gases tem gerado uma potencialização no efeito estufa, elevando de forma drástica a temperatura.

Os principais GEE são o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O), devido às suas capacidades de absorver e reemitir a radiação de onda longa, ou infravermelha (comprimento de onda entre 0,7 µm e 100 µm), emitida pela superfície da terra, além de apresentarem elevado tempo de residência na atmosfera (ESSENHIGH, 2009).

A tabela II.1 relaciona os GEE com seus tempos de residência na atmosfera e os valores médios de forçamento radioativo (FR). O termo FR é referente à medida de interferência provocada no equilíbrio térmico do sistema terra-atmosfera. Caso uma substância apresente FR positivo, significa que a concentração de sua molécula na atmosfera causa uma maior retenção dos raios solares, quantitativamente, causando desequilíbrio no sistema.

Tabela II.1 – Gases do efeito estufa e seus valores de tempo de residência atmosférico e forçamento radioativo.

Gases	Tempo de residência médio (Anos)	Forçamento radioativo médio (Wm^{-2})
CO ₂	100	1,66
CH ₄	10	0,48
N ₂ O	170	0,16

Na tabela II.1 observa-se que o oxido nitroso é o gás com maior tempo de residência médio (170 anos), contudo seu valor de forçamento radioativo é dez vezes menor em comparação com o dióxido de carbono (0,16 e 1,66 Wm^{-2} , respectivamente). O metano, apresenta o menor tempo de residência e valor intermediário de forçamento radioativo. De fato a molécula de metano representa grande influencia na temperatura media global, pois tem grande capacidade de absorver radiação solar, contudo seu tempo de residência médio na atmosfera é dez vezes menor ao se comparar com a molécula de CO₂.

A figura II.1 ilustra as contribuições de alguns gases para o efeito estufa em termos de Forçamento Radioativo, Nível de Compreensão Científica (NCC) e Escala Espacial. O termo NCC qualifica os estudos e avanços tecnológicos empreendidos na compreensão das propriedades de determinada molécula.

O FR apresentou alto índice para o CO₂ se comparado aos demais gases, além de sua escala espacial que atinge um nível global.

Após uma análise detalhada de relatórios emitidos por autoridades científicas no cenário das emissões dos GEE (IPCC, 2007; SERREFE, 2010; KRUPA e KICKERT, 1989; ESSENHIGH, 2009), é evidente o papel do CO₂ como gás com maior potencial em agravar o efeito estufa e, conseqüentemente, o aquecimento global e as mudanças climáticas.

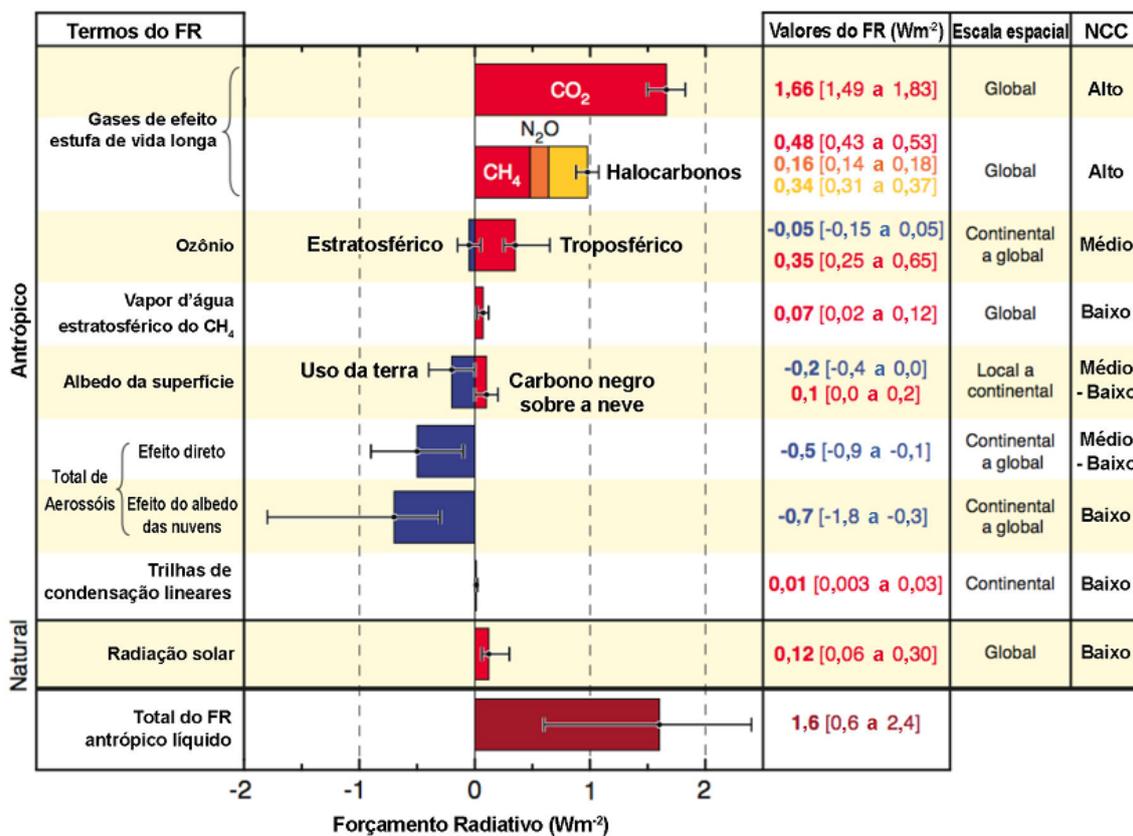


Figura II.1 – Estimativas da média global do forçamento radiativo (FR) e faixas em 2005 para o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O) (IPCC, 2007).

II.2 – Processos de Captura de CO₂

Diversos estudos têm sido realizados no intuito de reduzir a emissão dos GEE (FIGUEROA *et al.*, 2008; PRATEORIUS e SCHUMACHER, 2009). Destes, os processos ditos *Carbon Capture and Storage* (CCS) objetivam separar o CO₂ dos outros gases presentes em diversos cenários de emissão localizada (principalmente, CH₄ e N₂) e armazená-lo para posterior utilização ou disposição final (PRATEORIUS e SCHUMACHER, 2009; GARG e SHUKLA, 2009). A etapa que apresenta maior dificuldade técnica e incorre em maiores gastos, cerca de 75 % do custo total, é a de separação dos gases (FIGUEROA *et al.*, 2008).

Os processos de combustão para geração de energia estão diferenciados em três cenários: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão, com distintas condições, que podem ser observadas na figura II.2.

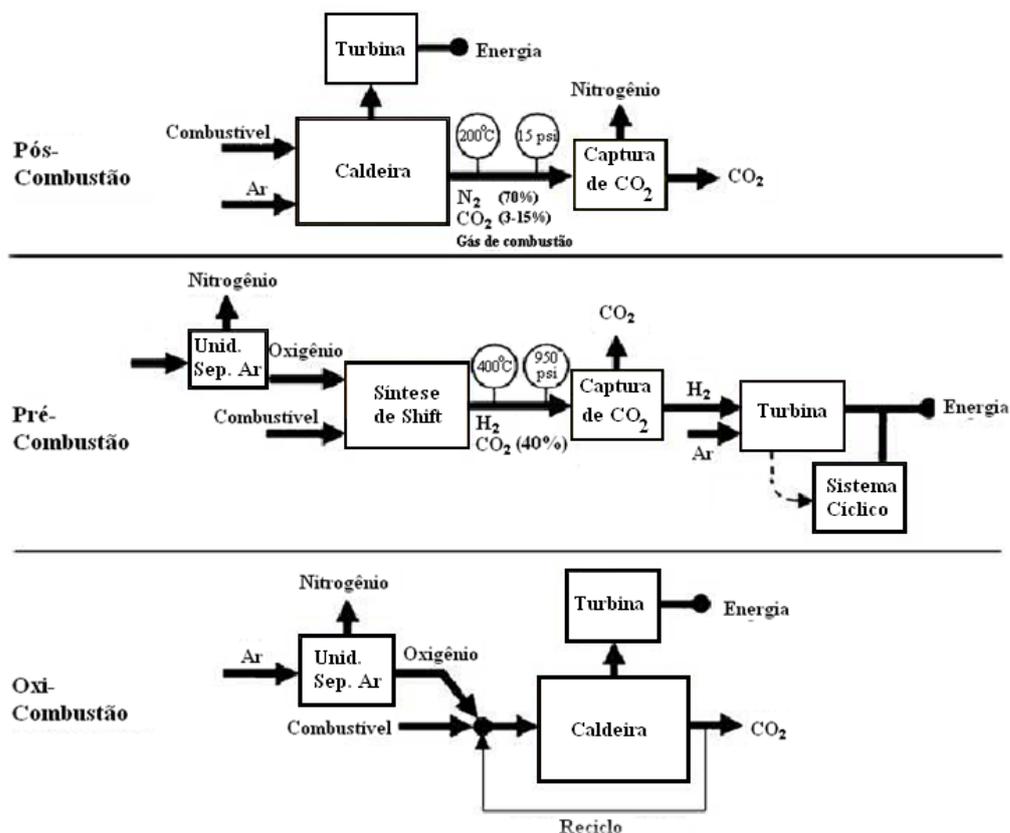


Figura II.2 – Processos de emissão de CO₂ em três cenários distintos: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (adaptado de FIGUEROA *et al.*, 2008).

A oxi-combustão compreende o processo em que a combustão para a produção de energia ocorre em atmosfera rica em oxigênio. Este oxigênio é obtido do ar, após uma separação do nitrogênio e dos outros gases. Na ausência de nitrogênio, os produtos de combustão resumem-se a CO₂ e vapor de água, que podem ser prontamente separados por condensação. A pré-combustão envolve a conversão prévia de combustíveis em gases de síntese (CO + H₂), com conseqüente separação da pequena fração de CO₂ formada. No entanto, esta via pressupõe a alteração da matriz energética mundial de combustíveis baseados em carbono para hidrogênio, tendo como produto final da combustão somente a água. Finalmente, temos a pós-combustão, caso mais comumente encontrado na geração de vapor d'água e de energia termoelétrica, que utiliza o ar atmosférico como gás comburente para queima do combustível e produção de energia, com emissão de N₂ e CO₂, além de vapor d'água, que pode ser removido por condensação (KANNICHE *et al.*, 2010).

Neste último cenário os gases produzidos (essencialmente CO_2 e N_2) devem ser separados. A grande dificuldade para esta separação encontra-se na baixa concentração de CO_2 , cerca de 10%, e nas temperaturas relativamente altas, que desfavorecem a fisissorção como tecnologia de captura.

Há ainda um quarto cenário, que diz respeito ao CO_2 presente em processos industriais como subproduto ou agente contaminante. É o caso do CO_2 presente em excesso em muitas reservas de gás natural, além daquele produzido em processos industriais como a produção da amônia, fermentações alcoólicas, entre outros (CONINCK, STEPHENS e METZ, 2009).

As principais tecnologias com potencial de aplicações à captura de CO_2 são absorção, adsorção, membranas e criogenia e encontram-se ilustradas na figura II. 3. Seus princípios, bem como seus avanços, vantagens e desvantagens serão apresentados a seguir.

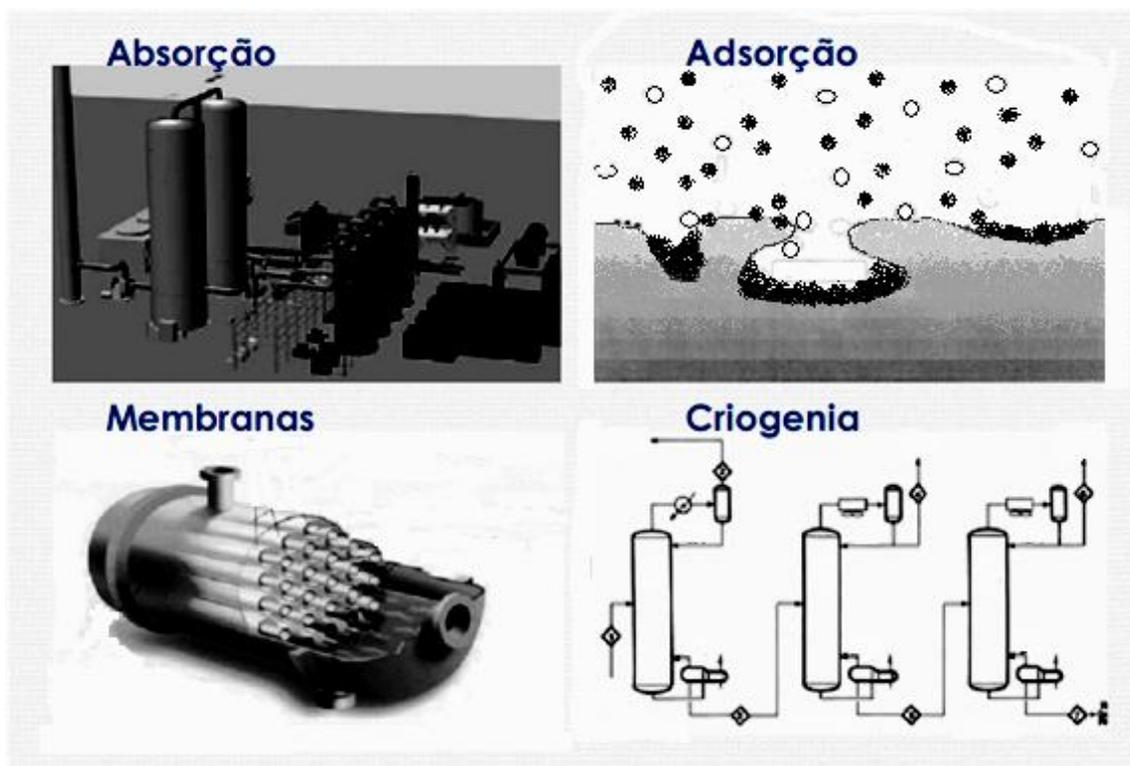


Figura II.3 – Esquema ilustrativo de quatro técnicas de separação de gases (NEVES *et al.*, 2007).

II.2.1 – Principais Operações Unitárias de Separação de CO₂

a) Absorção

A absorção é uma técnica convencional, já utilizada em processos industriais para captura de CO₂ (especialmente na produção de amônia). Contudo, apresenta um grande consumo de energético devido à utilização de materiais com baixo tempo de vida útil, além de dificuldades operacionais frequentes, principalmente com a formação de espuma (THITAKAMOL e VEAWAB, 2009).

O processo convencional se utiliza de uma coluna de absorção por onde passa o gás de queima, que é então absorvido por solventes orgânicos, comumente aminas. Neste instante, há a separação do CO₂ que fica absorvido ao passo que os demais gases saem do adsorvedor isentos de CO₂ (EBNER e RITTER, 2009).

Esta técnica representa a maioria dos processos de captura de CO₂, sobretudo nas indústrias petroquímicas. É bastante útil em processos que exijam elevado grau de pureza (99,5% vol. puro), pois os solventes de amina apresentam boa capacidade de reatividade, bem como alta seletividade. Com isso torna-se útil nas indústrias químicas, de alimentos, fertilizantes etc. A tabela II.2 apresenta os principais compostos utilizados nos processos industriais, bem como em estudos da literatura (THITAKAMOL e VEAWAB, 2009; EBNER e RITTER, 2009).

Tabela II.2 – Absorventes utilizados industrialmente e em estudos da literatura.

Absorventes	Siglas Usuais
Metildietanolamina	MDEA
Monoetanolamina	MEA
Dietanolamina	DEA
Piperazina	PZ
Carbonato de Potássio	-
Aminometilpropano	AMP
Trietanolamina	TEA
Diglicolamina	DGA
Ác. Aminoetanoico	-
Dietilenotriamina	DETA

Di-iso-propanolamina	DIPA
Aminopropanodiol	APD

Nesta técnica, utiliza-se geralmente solução aquosa de monoetanolamina ou carbonatos alcalinos. Contudo, esta técnica apresenta algumas dificuldades. Alguns solventes apresentam tempo de vida útil muito baixo por apresentarem algumas reações irreversíveis. Outros solventes possuem baixa pressão de vaporização e, por conseguinte, há muitas perdas de massa por evaporação.

Muitos estudos visam à melhoria desta técnica com a introdução de outros agentes de tratamento que combinam absorção química e física.

Muitas indústrias vêm investindo no seqüestro de CO₂ de gases de queima utilizando a absorção. A Mitsubishi Heavy Industries Ltd. implementou sua tecnologia em duas indústrias de fertilizantes na Índia, com capacidade de capturar 450 ton/dia de CO₂ por absorção. Já a Fluor Enterprises Inc. possui 24 plantas de captura de CO₂ de gases de queima espalhadas por todo o mundo (EBNER e RITTER, 2009).

b) Membranas de Separação

Os processos de separação por membranas são uma tecnologia bastante estudada; desde 1980 são comercializadas algumas unidades de membranas de separação para gases em processos industriais, tais como separação de CO₂ e H₂S (SHEKHAWAT *et al.*, 2003; EBNER e RITTER, 2009).

A separação por membranas está baseada em diferentes tamanhos e pesos moleculares dos gases em mistura, bem como de distintas propriedades químicas, baseado em suas interações químicas intra e intermoleculares. As membranas podem ser constituídas de diferentes materiais, como carbono, aminas e principalmente polímeros (SHEKHAWAT *et al.*, 2003, BASU *et al.*, 2004; SANDRU *et al.*, 2010). Para a molécula de CO₂, cujo diâmetro é 3,3 Å, esta técnica tem capacidade de separá-la de outros gases leves (O₂, N₂, e CH₄) de diâmetro superior. Além disso, em determinados materiais, seu peso molecular e sua polaridade facilitam sua difusão e seletividade (EBNER e RITTER, 2009).

Diferentemente dos processos da técnica de absorção, a separação por membranas dispensa o uso de agentes de separação, ou agentes que envolvam mudanças de fases, portanto os custos com regeneração e mudança de fase inexistem. Além disso,

os processos com membranas não apresentam necessidade constante de manutenção (EBNER E RITTER, 2009). As primeiras unidades de separação por membranas em grande escala utilizavam acetato de celulose na remoção de CO₂ do gás natural; posteriormente fez-se uso de poliamidas, poliaramidas e mais recentemente os polímeros vítreos.

Apesar de esta técnica apresentar alguns atrativos, sua susceptibilidade a compostos de hidrocarbonetos pesados provoca danos, muitas vezes irreversíveis, inutilizando a membrana (SANDRU *et al.*, 2010; EBNER E RITTER, 2009).

c) Criogenia

A criogenia tem como objetivo separar gases de diferentes pressões de vapor através da redução da temperatura. Estes processos apresentam dificuldades relacionadas ao entupimento de colunas e tubulações ou perda expressiva de pressão durante os ciclos de captura, contudo, estudos recentes tem buscado solucionar esta problemática (TUINER *et al.*, 2010). Os processos com criogenia apresentam a vantagem de não utilizar nenhum material químico, adsorvente ou elevadas pressões, evitando onerosas etapas de pré e pós-tratamento (STEFANI *et al.*, 2003; TUINER *et al.*, 2010).

Os processos de adsorção para separação de misturas, tecnologia na qual se insere esta dissertação, são discutidos no tópico a diante.

II.3 – Fundamentos de Adsorção

A adsorção é um fenômeno de concentração espontânea de moléculas ou íons (adsorbato) presentes em uma fase fluida (líquido ou gás), que ocorre na superfície de um material sólido, aqui chamado de adsorvente, em contato com o fluido aqui chamado de adsortivo (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL *et al.*, 1999). O processo transcorre de forma espontânea do ponto de vista termodinâmico, pois quando o fluido se encontra adsorvido, suas moléculas possuem menor energia interna que quando se encontram no fluido livre. No momento da transição (da fase fluida para a fase adsorvida), nota-se a liberação de energia na forma de calor (fenômeno exotérmico).

De acordo com a intensidade e a natureza das forças entre adsorvente e adsorbato, pode-se classificar este fenômeno em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Na fisissorção, a interação na interface adsorvente/adsorvativo é fraca e está associada com interações do tipo forças de van der Waals. Nesta interação os valores de $\Delta H_{o\ ads}$ são da ordem de magnitude do $\Delta H_{o\ condensação}$, ou seja, $-\Delta H_{o\ fisissorção} < 35$ kJ/mol. Este tipo de adsorção apresenta valores significativos em baixas temperaturas, podendo haver formação de multicamadas adsorvidas na superfície do sólido. Por apresentar fracas interações, este processo tem caráter reversível com aumento da temperatura (RUTHVEN, 1984; BASTOS-NETO, 2005; ARAÚJO, 2004).

Na quimissorção, há efetiva troca de densidade eletrônica na interface adsorvente/adsorbato e o processo pode ser discutido em termos de formação de complexos. Seus valores de variação de entalpia são superiores a 35 kJ/mol. Para a quimissorção, há formação de uma monocamada, sendo significativa em grandes faixas de temperaturas, contudo pode ser um processo lento e irreversível (RUTHVEN, 1984; ARAÚJO, 2004).

Vale ressaltar que uma adsorção caracterizada inicialmente como fisissorção, na condição de baixas temperaturas, pode se tornar, à medida que se eleva a temperatura, uma quimissorção, por se haver vencido a energia de ativação necessária ao fenômeno químico (ARAÚJO, 2004). Na tabela II.3 resumem-se as características da adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção).

Tabela II.3 – Características de Adsorção Física e Adsorção Química (Ruthven, 1984).

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Significativa apenas a baixas temperaturas	Possível sob grandes faixas de temperatura
Ocorre tanto em mono como em multicamada	Somente monocamada
Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização	Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície

Rápida, pouco ativada e reversível Não há dissociação das espécies adsorvidas	Ativada, pode ser lenta e irreversível Normalmente ocorre dissociação
--	--

Para se estudar o processo de adsorção, faz-se uso de técnicas experimentais que analisam o estado de equilíbrio através da variação de pressão no fluido livre (método volumétrico ou manométrico) ou do aumento de peso do adsorvente (método gravimétrico). Ao variar a pressão do gás e medir a quantidade adsorvida respectiva volumétrica ou gravimetricamente, é possível construir um gráfico que descreva o equilíbrio de fases a uma dada temperatura, a chamada isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção são fundamentais como base de comparação entre diferentes materiais adsorventes e para o dimensionamento dos equipamentos industriais que efetuarão determinada escala de separação.

As isotermas de adsorção mais comumente encontradas são mostradas na figura II.4 e podem apresentar cinco formas características. Todas as isotermas apresentam comportamento linear em baixas pressões ($P \rightarrow 0$), permanecendo com este comportamento em pressões elevadas apenas a isoterma do tipo linear, podendo assim ser representada pela lei de Henry (descrita pela equação II.1).

$$q = K \cdot P \quad (\text{II.1})$$

Em que q é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente; P é a pressão do sistema e K é a constante de equilíbrio de Henry.

As isotermas do tipo desfavorável são características de reduzidas interações físicas e químicas do adsorbato com o adsorvente, pois somente a elevadas concentrações da fase fluida é observado um aumento significativo na concentração na fase sólida (ou fase adsorvida).

As isotermas do tipo favorável e fortemente favorável são típicas de adsorventes utilizados em processos de separação de gás. Sua concentração na fase sólida eleva-se significativamente para pequenas variações em sua concentração na fase fluida. A isoterma favorável é típica de carbonos ativados microporosos e isotermas do tipo fortemente favorável são típicas de materiais cristalinos, como zeolitos. Estas isotermas podem ser representadas por modelos termodinâmicos, como o de Langmuir (equação II.2).

$$q = q_m \cdot b \cdot P / (1 + b \cdot P) \quad (\text{II.2})$$

Em que q é a quantidade adsorvida numa dada pressão e temperatura, q_m é a quantidade máxima adsorvida, b é a constante de equilíbrio de Langmuir, P é o valor de pressão.

A isoterma do tipo irreversível apresenta uma imediata elevação em sua concentração na fase sólida, para qualquer concentração na fase fluida, mantendo-se constante. Ela é dita irreversível porque mesmo com a redução da concentração na fase fluida não é observada a dessorção. Na prática, a regeneração de adsorventes com este comportamento é realizada com elevação da temperatura simultaneamente à redução da pressão. A adsorção de vapor d'água em adsorventes hidrofílicos apresenta este formato típico.

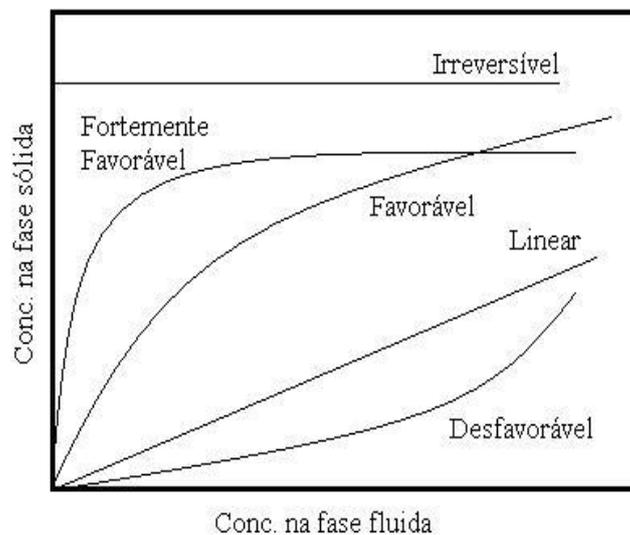


Figura II.4 – Isotermas de adsorção de distintos comportamentos (McCABE, 1985)

II.3.1 – Modelos de Equilíbrio de Adsorção

Vários modelos termodinâmicos surgiram com o intuito de descrever o equilíbrio adsorvente-adsorbato. O caso mais simples é a lei de Henry (descrita pela equação II.1), cuja equação descreve comportamento linear e deve ser aplicável para qualquer isoterma a baixas pressões (quando a pressão tende a zero).

A isoterma de Langmuir (descrita pela equação II.2) é outro modelo de adsorção que descreve a adsorção em monocamada. Esta equação pressupõe a existência de um número bem definido e localizado de sítios de adsorção, todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação com moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (CAVALCANTE, 1998). Esta equação se enquadra de forma satisfatória nas isotermas de tipo favorável.

Além desta equação, há diversas outras variâncias, incluindo Langmuir-Freundlich (II.3). Este modelo descreve os processos de adsorção baseado nas suposições de Langmuir, contudo considera uma superfície heterogênea composta de diferentes classes de sítios de adsorção energeticamente distintos (ZANOTA *et al.*, 2010).

$$q/q_m = b \cdot P^{m_{LF}} / (1 + b \cdot P^{m_{LF}}) \quad (\text{II.3})$$

Em que q é o número de moles (ou massa) adsorvido por unidade de massa de adsorvente; P é a pressão; q_m é a quantidade máxima (moles ou massa) adsorvida por unidade de massa de adsorvente, ou seja, na eminência de sua saturação; b representa o parâmetro energético de Langmuir e m_{LF} é o expoente de herogeneidade superficial de Langmuir-Freundlich. Esta teoria pode ser utilizada em sistemas binários, sendo necessário inserir as frações molares dos gases da mistura. Este modelo é geralmente utilizado em simulação de processos PSA (ZANOTA *et al.*, 2010).

Outra equação bastante referenciada na literatura (CHEN *et al.*, 2008; SHAO *et al.*, 2009), é o modelo de Toth (equação II.4), que tem grande aplicação para modelagem de adsorção em material microporosos.

$$q/q_m = b \cdot P / [1 + (b \cdot P)^{m_T}]^{1/m_T} \quad (\text{II.4})$$

Em que m_T é o expoente que caracteriza a heterogeneidade da superfície adsorvente para Toth. Na aplicação da equação de Toth, ao longo de um intervalo de temperaturas, os parâmetros b , m_{LF} e m_T podem ser considerados dependentes da temperatura.

II.3.2 – Calor de adsorção

O calor de adsorção consiste na variação de entalpia que ocorre quando o gás passa de um estado energético maior (no fluido livre) para um estado energético menor (estado adsorvido). Esta variação de entalpia é então liberada para as vizinhanças na forma de calor. Neste estudo, foi calculado o calor isostérico de adsorção do CO₂ a partir de isotermas obtidas a distintas temperaturas, o qual foi utilizado como parâmetro de caracterização e comparação com a literatura (HIMENO *et al.*, 2005; CAVENATI *et al.*, 2004; BELMABKHOUT *et al.*, 2009). O calor isostérico relaciona-se com a maneira como varia a pressão com o inverso da temperatura, mantendo-se constante a massa adsorvida, segundo a equação II.5. Os valores de calor de adsorção para quatro adsorventes referenciados na literatura são apresentados na tabela II.4.

$$\Delta H_{ads} = R. \left(\frac{\partial}{\partial(1/T)} \ln P \right)_{m_{exc}} \quad (II.5)$$

Tabela II.4 – Valores de calor de adsorção de CO₂ em adsorventes comerciais disponíveis na literatura.

Adsorventes	ΔH (kJ/mol)	Referência
Carbono Ativado Norit	22,0	HIMENO <i>et al.</i> , 2005
Carbono Ativado Maxsorb	16,2	HIMENO <i>et al.</i> , 2005
Zeolito 13X	37,2	CAVENATI <i>et al.</i> , 2004
MCM-41	21,6	BELMABKHOUT <i>et al.</i> , 2009

II.3.3 – Características texturais de sólidos porosos

A caracterização textural de sólidos porosos através da isoterma de N₂ a 77K é freqüentemente reportada na literatura (RIBEIRO *et al.*, 2008; THOTE *et al.*, 2010), tendo-se tornando padrão de referência. O formato da isoterma pode fornecer importantes informações quanto à estrutura porosa do sólido. Na figura II.4 apresenta-se a classificação de Brunauer *et al.* (1940) normatizada pela IUPAC, para cinco tipos de isotermas.

A isoterma do tipo I é a mais comum e caracteriza os materiais microporosos como carbonos ativados e zeolitos (na forma de cristais puros). As isotermas do tipo II e III são características de materiais com grande variação de tamanho de poros, em que a elevação final da isoterma ($P/P_0 \approx 1$) sinaliza a presença de macroporos. A isoterma do tipo IV apresenta formação de duas camadas adsorvidas. A isoterma do tipo V é comum quando a atração entre as moléculas adsorvidas é mais forte que as interações adsorbato-adsorvente.

A partir desta isoterma é possível calcular os valores de área superficial específica, volume total de poros, volume de microporos, diâmetro médio de poros e distribuição de tamanho de poros.

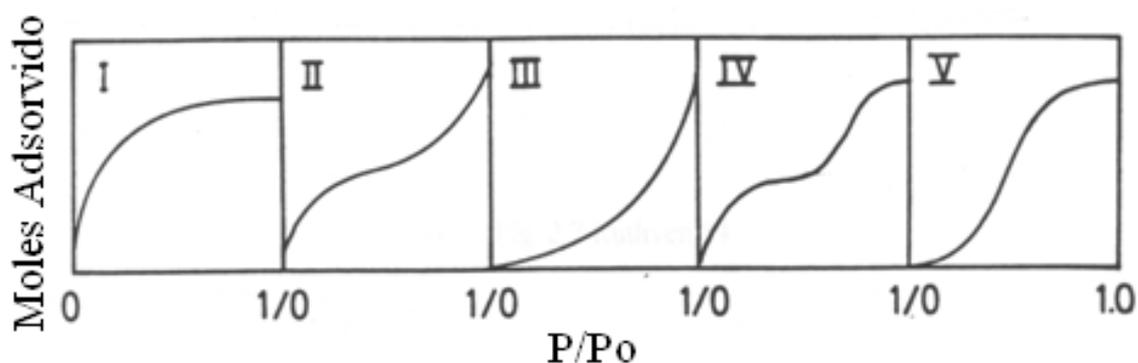


Figura II.5 - Classificação das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K quanto ao seu formato (BRUNAUER *et al.*, 1940).

As características texturais servem de base para indicação de determinado material adsorvente para algum processo específico de separação ou armazenamento. Além disso, podem servir de guia para o entendimento de fenômenos adsorptivos e difusivos.

Alguns estudos relacionam uma determinada característica textural (área superficial ou volume de poros, principalmente) com a capacidade de adsorção de uma determinada molécula alvo. Intuitivamente, espera-se que um adsorvente com elevada área superficial seja mais adequado para processos adsorptivos (BASTOS-NETO, 2005). Contudo, no caso da adsorção de CO₂, alguns materiais de elevada área superficial, como SBA-15, apresentam baixa capacidade de adsorção por ser um adsorvente mesoporoso (diâmetro de poros entre 20 e 500 Å) (HIYOSHI *et al.*, 2005).

Em processos de captura de CO₂ por adsorção, a área superficial é importante, pois a adsorção é um fenômeno de superfície, portanto em um adsorvente de elevada área superficial, é provável obter-se uma elevada capacidade de adsorção. Por outro lado, o diâmetro de poros é outra característica importante neste processo. Estudos revelam que o diâmetro de poros de um adsorvente apropriado para adsorver CO₂ deve ser entre 8 e 18 Å (dependendo do método utilizado para determiná-lo), por propiciar a passagem do gás e criar um potencial de adsorção em seus poros (AROUA *et al.*, 2008). Com isso, o volume de microporos, ou seja, o volume de poros que propicia uma faixa ótima de adsorção de CO₂, também deve ser avaliado.

Além das características texturais dos adsorventes, é importante determinar bem as características químicas da superfície. Para a adsorção de gases ácidos em geral (como CO₂ e H₂S), é indicado conferir basicidade à superfície adsorvente (KHATRI *et al.*, 2006). Este caráter básico na superfície destes materiais, quando não encontrado de forma natural (durante o processo de síntese), pode ser obtido por impregnação de grupos doadores de elétrons. Vários estudos (CHATTI *et al.*, 2009; JADHAV *et al.*, 2007; THOTE *et al.*, 2010) tem feito uso de aminas na impregnação de adsorventes para captura de CO₂.

De fato, as características superficiais não devem ser analisadas isoladamente. Neste estudo, discutiremos uma análise conjunta das características texturais e sua relação com a capacidade de adsorção dos gases CO₂, N₂ e CH₄.

II.4 – Materiais Adsorventes

II.4.1 – Carbono Ativado

O carbono ativado é um adsorvente bastante estudado e utilizado comercialmente. A grande variedade de características texturais confere a este adsorvente uma ampla utilização em diversos processos industriais. Sua preparação consiste na carbonização de uma matéria-prima rica em carbono e posterior ativação física (temperatura e pressão) e/ou química para elevar sua porosidade e, conseqüentemente, sua área superficial (DAVINI, 2002).

Possui grande afinidade química por substâncias orgânicas, sendo bastante empregado na descontaminação de água para o consumo humano. Isto ocorre devido sua estrutura possuir elevada composição de carbono.

Uma de suas vantagens – no caso de sistemas gasosos – é a facilidade de regeneração/dessorção, sendo possível operar múltiplos ciclos de adsorção/dessorção mantendo constante sua capacidade de adsorção (BASTOS-NETO, 2005).

Outro atrativo importante deste adsorvente é seu caráter hidrofóbico, pois a umidade do ar poderia adsorver-se facilmente reduzindo a capacidade de adsorção da molécula-alvo e, inclusive, causando a oxidação da superfície de carbono.

Além da hidrofobicidade do carbono ativado, destaca-se o caráter seletivo pelo CO₂, fundamental na separação deste gás do N₂. Em estudo realizado por Cui *et al.* (2004), observou-se a preferência do carbono ativado microporoso pelo dióxido de carbono em detrimento ao N₂ e CH₄. Este mesmo caráter seletivo foi observado em outros estudos (RIBEIRO *et al.*, 2008; CHOI *et al.*, 2009)

A seletividade dos carbonos ativados é observada a elevadas pressões e temperaturas próximas a ambiente, sendo indicado para separação de CO₂ em gás natural obtido em plataformas *offshore*. Em cenários de separação de CO₂ em baixas pressões e elevadas temperaturas, como os gases de queima, sua seletividade é insuficiente.

II.4.2 – Zeólitos

Os zeólitos são compostos de aluminossilicatos que formam uma rede cristalina de poliedros com tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$ ligados por oxigênios comuns (WAJIMA e IKEGAMI, 2009). Ao observar a rede cristalina, percebe-se uma estrutura de canais e cavidades, de dimensões microporosas. Dependendo do formato da célula unitária (faujasita, cúbica, etc.) e dos cátions de compensação necessários para neutralizar a estrutura, varia-se o diâmetro de seus poros.

Este material tornou-se de grande interesse para a adsorção após estudos que apontaram uma predominância da fisissorção em processos adsorptivos (LI e WU, 2009). Acredita-se que o alumínio contribui na formação de forças eletrostáticas em sua estrutura.

Devido a estas propriedades, o zeólito apresenta aspectos que lhe conferem grande importância industrial, cuja principal é sua saturação em baixas pressões/concentrações. Isto quer dizer que, em um processo separação de gases industriais, não é necessário utilizar condições extremas de pressão para separar uma mistura, pois o zeólito adsorve quantidades significativas de gás a baixas pressões.

A grande desvantagem deste adsorvente é o seu caráter hidrofílico. O zeólito apresenta grande afinidade com a água, sendo capaz de reter umidade em sua estrutura microporosa até temperaturas além de 100 °C. Para processos industriais, esta característica elevará o custo de dessorção, bem como dificultará o manuseio deste adsorvente. Além disso, a umidade adsorvida em seus poros pode reduzir a capacidade de adsorção dependendo de sua concentração, devido ao preenchimento inicial dos poros por vapor de água ou devido a competição entre as moléculas da mistura CO_2 - H_2O . Alguns processos apresentam ganho de eficiência com determinada quantidade de vapor de água (separação de xilenos, por exemplo), contudo, para processos de separação de CO_2 em zeólitos tem-se observado um cenário de competição (CHOI *et al.*, 2009).

II.4.3 – Estruturas Mesoporosas

Nesta dissertação, examinou-se a potencialidade de adsorver CO_2 em materiais inorgânicos estruturados mesoporosos de síntese recente: SBA-15 e Si-PPH (ZHAO *et al.*, 1998; JIMENEZ-JIMENEZ *et al.*, 2005).

A SBA-15 faz parte do grupo das sílicas mesoporosas assim como o MCM-41. Representam estruturas de sílica (ou óxido de silício) com geometria tetraédrica arranjados de forma hexagonal em torno de poros com dimensão entre 3 e 10 nm interconectados por microporos (conforme figura II.6). Foram sintetizadas inicialmente em 1998, superando – junto com as MCM-41 – a restrição dos zeólitos de apresentarem tamanho de poros máximo de 20 Å (ZHANG *et al.*, 2009).

A SBA-15 pode apresentar área superficial significativa (próximo a 1000 m^2/g), além de elevada espessura das paredes dos poros, o que propicia uma maior estabilidade hidrotérmica (ZHANG *et al.*, 2009). Tem sido estudada como suporte de catalisador e na separação de biomoléculas devido ao seu largo tamanho de poros, podendo alcançar 300 Å (SHAH *et al.*, 2008). Seus poros de estruturas cilíndricas variam de tamanho com o tipo e concentração do copolímero catiônico ou da espécie surfactante utilizado em sua síntese.



Figura II.6 – Desenho esquemático de uma SBA-15.

A Si-PPH (heteroestrutura de fosfato piralizada) foi sintetizada por primeira vez em 2005 e consiste de lâminas de fosfato de zircônio intercaladas por pilares de sílica (conforme figura II.7) (JIMENEZ-JIMENEZ *et al.*, 2005). Também possuem uma elevada área superficial ($\approx 700 \text{ m}^2/\text{g}$) e elevado diâmetro de poros ($>50 \text{ Å}$).

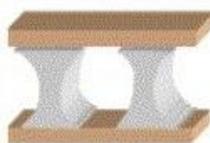


Figura II.7 – Desenho esquemático de uma Si-PPH.

A SBA-15 tem apresentado baixa capacidade de adsorção de CO₂, o que já era esperado devido ao elevado diâmetro de poros. Em estudos realizados por Hiyoshi *et al.* (2005), verificou-se uma capacidade de adsorção de 2,2 mg/g a 333 K e 1 bar, valor menor que aqueles encontrados em carbonos ativados e zeolitos em semelhantes condições de pressão e temperatura, conforme mostrado na tabela II. 4.

Estudos recentes propõem a incorporação de grupamentos amino nestes adsorventes no intuito de elevar sua capacidade de adsorção de CO₂, especialmente a temperaturas acima da ambiente, comuns em processos de pós-combustão. Este assunto será discutido a seguir.

II.4.4 – Adsorventes Impregnados por Grupamentos Amino

Com o objetivo de elevar a capacidade de adsorção de CO₂ nos adsorventes disponíveis e mantê-la aproximadamente constante a temperaturas acima da ambiente, alguns estudos têm buscado impregnar grupos amino em sua superfície porosa (JADHAV *et al.*, 2007).

Os carbonos ativados aplicados na captura de CO₂ possuem elevada capacidade de adsorção em temperaturas próximas a ambiente, especialmente em pressões elevadas (> 10 bar), por apresentar predominância da fisissorção nestas condições. Para manter as elevadas capacidades de adsorção a temperaturas mais altas, tem-se proposto impregnar carbonos ativados com aminas, a fim de potencializar a adsorção de gases ácidos, como o CO₂, aumentando também a seletividade com relação aos demais gases presentes nos processos de captura.

Aroua *et al.* (2008) estudaram carbono ativado impregnado com polietilenoimina (PEI), obtendo uma “carbon molecular basket” (CMB), ou cesto molecular de carbono. Observaram uma elevação na capacidade de adsorção, passando de 21,2 mg/g para 100 mg/g a 25°C e 1 bar.

Além de carbonos ativados, os zeolitos impregnados com aminas também têm sido estudados (JADHAV *et al.*, 2007). Um estudo de zeolito 13X impregnado por monoetanolamina e isopropanolamina para adsorver CO₂ diluído em He (15% v/v) foi

realizado por CHATTI *et al.* (2009). A capacidade de adsorção elevou-se de 16,01 mg/g para 19,98mg/g e 22,78 mg/g a 75 °C e 1 bar nas impregnações com aminas primária e secundária, respectivamente.

A impregnação por grupamentos amino também está reportada para sílicas mesoporosas, principalmente com aminas poliméricas (como a polietilenoimina, PEI) (SON *et al.*, 2008). Estes polímeros reduzem o diâmetro dos poros e propiciam um potencial químico mais apropriado para a adsorção física e química da molécula do CO₂. Xu *et al.* (2003) mediram a capacidade de adsorção de CO₂ em sílica gel impregnada com amina (PEI), obtendo 78 mg/g a 75 °C e 1 bar. Neste mesmo estudo, os autores mediram uma capacidade de adsorção de 115 mg/g a 75°C e 1 bar em MCM-41 impregnado com PEI. Huang *et al.* (2003) verificaram uma capacidade de adsorção de 98,2 mg/g a 25 °C e 1 bar para a MCM-48 impregnado de amina (Amino-propil-trietoxi-silano).

Os estudos citados refletem um objetivo geral, o de elevar a capacidade de adsorção de CO₂ em materiais porosos de forma a aprimorar esta tecnologia de separação. A utilização de adsorventes impregnados de aminas para a captura de CO₂ tem potencial de gerar um ganho significativo a esta tecnologia, com possibilidades de sua utilização em elevadas temperaturas (próximas a 100 °C). Aminas primárias, como monoetanolamina, impregnada em estruturas microporosas, como carbonos ativados e zeólitos, apresentaram bons resultados (descritos neste capítulo), bem como a impregnação de polímeros de amina, como PEI, em estruturas mesoporosas. Contudo as etapas de impregnação devem ser aprimoradas para superar possíveis problemas difusivos, entupimento de poros ou possíveis reações químicas com o adsorbato que reduzam o tempo de vida útil dos adsorventes.

II.4.5 – Estruturas Metalorgânicas (MOF)

As estruturas metalorgânicas (MOF's) são materiais de aparição recente na literatura científica, para os quais se tem reportado um número crescente de aplicações, com grande potencial para armazenamento de gases. Apresentam elevadas áreas superficiais, comumente superiores a 2000 m²/g. São formadas por redes híbridas

(orgânico-inorgânico), onde um metal liga-se a estruturas orgânicas em um arranjo cristalino (HAMON *et al.*, 2009). As estruturas ligantes mais comumente utilizados são BDC (1,4-benzenodicarboxilato) e DMF (dimetilformaldeído) com complexos de alumínio, zinco, cobre ou ferro (CHOI *et al.*, 2009).

Em recentes estudos, os MOF's têm sido investigados para adsorção de CO₂. Wang e Cohen (2009) relataram uma capacidade de adsorção para o CO₂ de 352 mg/g a 25 °C e 15 bar. Millward e Yaghi (2005) também desenvolveram estudos de adsorção de CO₂ em MOFs, obtendo capacidade adsorptiva de 440 mg/g para as mesmas condições (15 bar e 25 °C).

Os valores referenciados na literatura para capacidades de adsorção de CO₂ em MOF's são superiores aos demais adsorventes, contudo ainda são materiais com baixa estabilidade térmica e hídrica.

A tabela II.5 resume as capacidades de adsorção de CO₂ medidas em diferentes adsorventes reportados na literatura.

Tabela II.5 – Capacidades de adsorção de CO₂ a 1 bar em distintos adsorventes reportados na literatura

Adsorventes	Temperatura (K)	Capacidade de Adsorção (mg/g)	Referências
Carbano ativado	294	108	van der VAART <i>et al.</i> , 2000.
Carbano ativado	348	40	van der VAART <i>et al.</i> , 2000.
Carbano ativado	298	110	SIRIWARDANE <i>et al.</i> , 2001.
Carbano ativado PEI (CMB)	298	100	AROUA <i>et al.</i> , 2008.
Zeolito 13X	298	160	SIRIWARDANE <i>et al.</i> , 2001.
Zeolito 13X-MEA	348	20	CHATTI <i>et al.</i> , 2009.
Zeolito 4A	298	135	SIRIWARDANE <i>et al.</i> , 2001.
MCM-41	348	8,6	XU <i>et al.</i> , 2003.
MCM-41-PEI	348	115	XU <i>et al.</i> , 2003.
MOF	298	352*	WANG <i>et al.</i> , 2009
MOF	298	440*	MILLWARD E YAGHI, 2005.
Silica Gel – PEI	348	78	XU <i>et al.</i> , 2003.
SBA-15	333	2,2	HIYOSHI <i>et al.</i> , 2005.

* Para pressões de 15 bar de CO₂.

CAPITULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos metodológicos empregados no decorrer dos experimentos nos laboratórios do Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA) da Universidade Federal do Ceará (UFC), os materiais utilizados, bem como os equipamentos de análise.

III.1 – Materiais

III.1.1 – Adsorventes

As classes de adsorventes utilizados neste estudo foram selecionadas com base em estudos da literatura (MEREL *et al.*, 2008; BASTIN *et al.*, 2008; AROUA *et al.*, 2008), sendo adquiridos de fornecedores comerciais ou sintetizados em laboratório, conforme detalhado a seguir.

a) Carbonos Ativados

Os carbonos ativados utilizados neste estudo foram amostras comerciais gentilmente cedidas pela empresa MeadWestVaco (EUA) e Norit (Holanda), bem como amostras carbonosas em desenvolvimento, gentilmente cedidas pelo Institute for Non-Classical Chemistry (INC, Leipzig, Alemanha). Os carbonos ativados se apresentavam na forma granular.

b) Zeolitos

Foram estudados Zeolitos comerciais do tipo 13X e 4A, provenientes dos fabricantes Klostrolith (Alemanha) e Tosoh (Japão), respectivamente. Tais materiais encontravam-se no formato de pellets esféricos com diâmetro médio de 2 mm, aproximadamente.

d) Sílicas Mesoporosas

Também foram analisadas amostras de adsorventes mesoporosos sintetizados na Universidade de Málaga (Espanha): SBA-15 e Si-PPH (heteroestruturas piralizadas de fosfato). A SBA-15 foi obtida a partir da solubilização de um surfactante em solução fortemente ácida seguida da adição de um agente precursor de sílica. Após a condensação e precipitação dos sólidos (método sol-gel) a solução é filtrada e os sólidos calcinados. Na síntese de Si-PPH o procedimento foi semelhante, com alterações nos agentes precursores e presença de co-surfactante. Os procedimentos detalhados de síntese da SBA-15 e Si-PPH encontram-se descritos por ALBUQUERQUE *et al.* (2008) e JIMENEZ-JIMENEZ *et al.* (2005), respectivamente.

Na tabela III.1 resumem-se as principais características dos materiais adsorventes estudados.

Tabela III.1 – Adsorventes utilizados neste estudo com suas procedências, apresentação e códigos.

Adsorvente	Procedência	Apresentação	Código
Carbono Ativado	INC - Leipzig	Granular	CA 1
	INC – Leipzig	Granular	CA 2
	MeadWestVaco WV1050	Granular	CA 3
	Norit R1 extra	Granular	CA 4
Zeolito 4A	Tosoh	Pellet	Zeolito 4A
Zeolito 13X	Klostrolith	Pellet	Zeolito 13X
SBA – 15	Univ. Málaga	Pó	SBA – 15
Si – PPH	Univ. Málaga	Pó	Si – PPH

III.1.2 – Gases Adsorbatos

Os gases adsorbatos utilizados foram o CO₂, CH₄ e N₂, com base nas misturas gasosas mais frequentemente encontradas em processos de captura (FIGUEROA *et al.*, 2009; BASTIN *et al.*, 2008; CHOU e CHEN, 2004; YANG e WANG, 2009). Além deles, foi utilizado também He para procedimentos de calibração. Os gases foram fornecidos pela White Martins (Brasil) e suas características estão relacionadas na tabela III.2.

Tabela III.2 – Características dos gases utilizados como adsorbatos conforme informado pelo fornecedor.

Gases	Pureza (%)	Característica
Hélio	99,995	Gás não-inflamável e não-tóxico
Metano	99,999	Gás inflamável e inodoro
Dióxido de Carbono	99,96	Gás não-inflamável e tóxico a elevadas concentrações
Nitrogênio	99,96	Gás não-inflamável e não-tóxico

III.1.3 – Aminas

Soluções de três distintas aminas foram utilizadas nos processos de impregnação de adsorventes: Monoetanolamina (MEA), Aminopropanodiol (APD) e Trietanolamina (TEA). As aminas foram fornecidas pela VETEC (Brasil), todas com uma pureza de 98%.

III.1.4 – Aparato Experimental

III.1.4.1 – Caracterização Textural de Materiais

A caracterização dos materiais adsorventes consistiu na análise textural da sua estrutura porosa mediante a adsorção/dessorção de N₂ a 77 K na faixa de pressão de ultravácuo (10⁻⁶ mbar) a 1 atm. As isotermas de adsorção/dessorção foram medidas em sortômetro AUTOSORB 1-MP (Quantachrome, EUA).

Inicialmente, a amostra era regenerada *in situ* a uma temperatura elevada o suficiente para garantir a dessorção de substâncias anteriormente adsorvidas. A tabela III.3 resume as condições de regeneração para os materiais estudados. Em seguida, a amostra era resfriada a 77 K por imersão da célula de medida em um reservatório de N₂ líquido. A pressão relativa do gás nitrogênio era então elevada em degraus crescentes e, para cada degrau, a quantidade adsorvida era calculada pela diferença entre a pressão inicial e aquela atingida no equilíbrio.

Tabela III.3 – Condições de regeneração utilizados na análise das características texturais de adsorventes.

Adsorvente	Temperatura (°C)	Tempo (hora)
CA 1	120	8
CA 2	120	8
CA 3	120	8
CA 4	120	8
Zeolito 4A	350	12
Zeolito 13X	350	12
SBA – 15	120	8
Si – PPH	120	8
CA 3 – MEA	120	8
CA 3 – APD	120	8
CA 3 – TEA	120	8
Zeolito 13X – MEA	150 *	24

* Não foi realizada uma regeneração de 350 °C, porque a temperatura de ebulição da MEA é aproximadamente 160 °C. Além disto, o adsorvente foi regenerado a 350 °C antes da impregnação.

A partir dos dados da isoterma de adsorção e aplicando modelos matemáticos (BET, Dubinin-Radushkevich, BJH, HK, etc.), foram estimados os valores para área superficial, volume de poros e distribuição de tamanho de poros.

III.1.4.2 – Balança de Suspensão Magnética

A balança de suspensão magnética da Rubotherm (Alemanha) foi utilizada para medir gravimetricamente as isotermas de adsorção de CO₂, CH₄ e N₂. Na Figura III.1, ilustra-se o diagrama esquemático do equipamento, que consiste em duas partes principais.

A primeira parte é onde se encontra o porta-amostra, que possui capacidade para 1 g de material, aproximadamente. Ela dispõe de uma jaqueta conectada a um banho térmico (para análise em temperaturas entre 0 e 50 °C). Também se pode acoplar uma resistência térmica (para análises em temperaturas superiores a 50 °C). Estão conectados sensores de pressão e temperatura nesta parte da balança, que transmitem dados ao computador.

Na segunda parte deste equipamento, encontra-se o sistema para medida de peso. É uma microbalança da marca Mettler AT261 (Mettler, Suíça). Suas medidas apresentam alta reprodutibilidade ($\pm 0,02$ mg) em faixas de pressão desde o vácuo (10^{-4} bar) até 150 bar e temperaturas que variam de 0 a 500 °C.

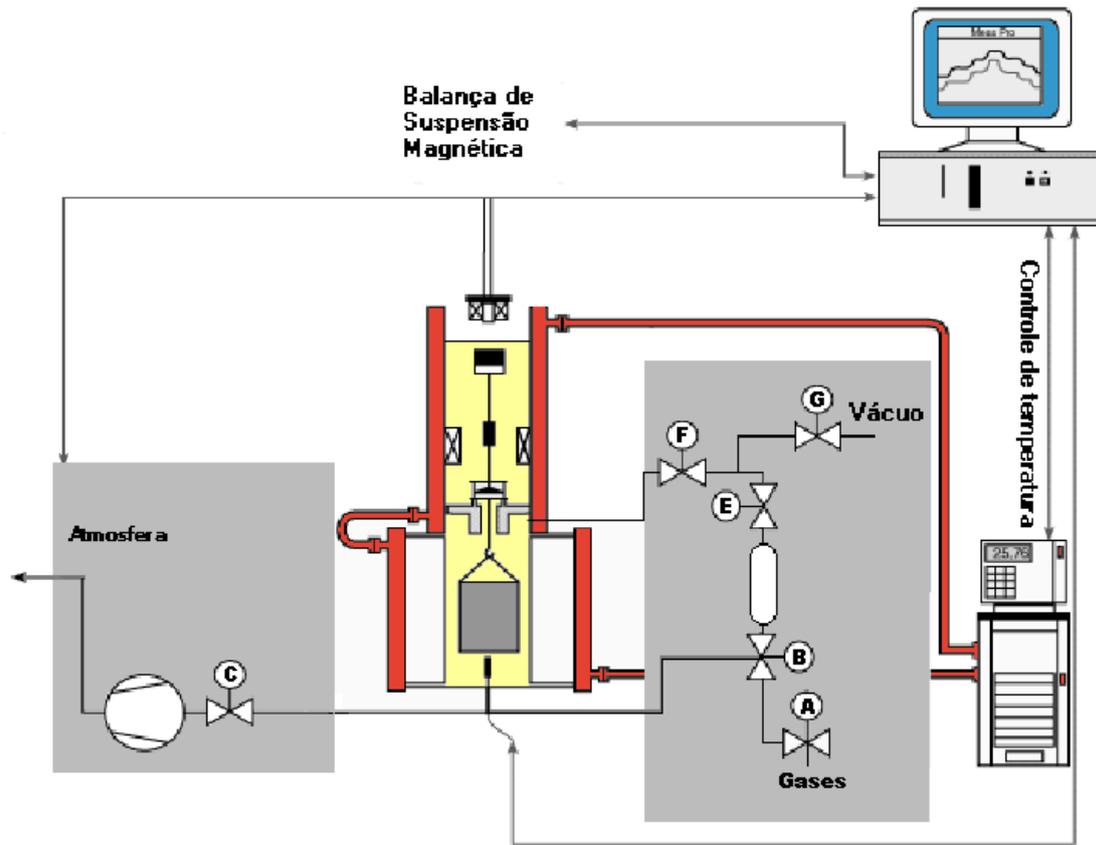


Figura III.1 – Diagrama ilustrativo do equipamento para aquisição de medidas de adsorção.

A primeira e a segunda parte descritas estão conectadas por um acoplamento de suspensão magnética através de um eletroímã. Isto apresenta grande vantagem nas medidas a altas pressões ou que utilizem gases ou sólidos corrosivos, pois não danifica os componentes eletrônicos da balança, visto que se encontram fisicamente isolados da célula de medidas.

III.2 – Métodos

III.2.1 – Modificação de Adsorventes

A modificação de alguns adsorventes foi efetuada por meio da imersão do suporte em solução da amina impregnante, segundo duas metodologias propostas na literatura e adaptadas para os adsorventes utilizados.

Como suporte, foi utilizado o carbono ativado CA 3, do fabricante MeadWestVaco (EUA) e o Zeolito 13X, do fabricante Klostrolith (Alemanha), por apresentarem características texturais superiores em suas distintas classes: alta área superficial e distribuição de tamanho de poros apropriado (conforme se discutirá no capítulo de resultados). As impregnações foram realizadas com trietilamina (TEA), amino-propanodiol (APD) e monoetanolamina (MEA) para o CA 3 e somente a MEA para o Zeolito 13X.

Para impregnação de APD e TEA em CA 3, seguiram-se os mesmos procedimentos experimentais realizados por Aroua *et al.* (2008) com adaptações. Foram imersos 2 g de carbono ativado em 50 ml de APD e TEA 98% (tal qual adquiridas do fabricante, sem diluições). Esta mistura permaneceu sob agitação por 3 horas a temperatura de 120 °C. Ao fim deste processo, a mistura permaneceu em forno-mufla a 120 °C até a completa evaporação da fase líquida (massa seca). Inicialmente, esperavam-se bons resultados para este impregnação, contudo este processo não correspondeu às expectativas, encontrando-se os resultados nos anexos.

Na impregnação de MEA em CA 3, seguiu-se outra metodologia, proposta por Chatti *et al.* (2009), introduzindo modificações na solução impregnante. Foram imersos 2 g de CA 3 em solução de MEA 0,2 % (v/v em água destilada), por 72 horas a temperatura ambiente em *shaker*. Após esta etapa, realizou-se uma filtragem, acondicionando os sólidos em um tubo de quartzo, onde foi aquecido a 150 °C por 4 horas sob fluxo de N₂ (atmosfera inerte). Esta impregnação utilizou solução de amina diluída para evitar os problemas ocorridos nos experimentos com as soluções de TEA e APD.

O adsorvente Zeolito 13X foi impregnado com MEA, conforme metodologia proposta por Jadhav *et al.* (2007) e adaptada para este estudo. Cerca de 2 g

de Zeolito 13X, previamente regenerados a 350 °C, foram imersos em solução de MEA 50 % (v/v) em metanol, permanecendo sob agitação por 3 horas. Ao final desta etapa, filtrou-se o material sólido, que foi seco em forno-mufla por 4 horas a 150 °C para completa remoção do solvente metanol. A Tabela III.4 resume os procedimentos utilizados para impregnação das aminas nos adsorventes.

Tabela III.4 – Metodologias de impregnação de alguns adsorventes.

Suporte	Amina	Temperatura/Tempo de imersão	Filtração	Temperatura/Tempo de secagem	Bibliografia adaptada
CA 3	APD	120°C / 3 horas	Não	120°C até massa seca	AROUA <i>et al.</i> , 2008
	TEA	120°C / 3 horas	Não	120°C até massa seca	SON <i>et al.</i> , 2008
	MEA	25°C / 72 horas	Sim	150°C / 4 horas Atmosfera inerte	CHATTI <i>et al.</i> , 2009
Zeolito 13X	MEA	60°C / 3 horas	Sim	150°C / 4 horas	JADHAV <i>et al.</i> , 2007

III.2.2 – Caracterização Textural

As medidas de caracterização textural dos adsorventes foram realizadas em sortômetro AUTOSORB 1-MP (Quantachrome, EUA). A partir da isoterma de N₂, cada adsorvente foi caracterizado quanto a sua área superficial, volume de poros, distribuição de tamanho de poros, etc. Para tanto, foram utilizados métodos clássicos de análise, já disponíveis no software do equipamento. As equações e modelos utilizados são descritos a seguir.

III.2.2.1 – Determinação da Área Superficial Específica

A forma mais simples e utilizada nos estudos científicos para determinação da área superficial específica de um material sólido poroso é através da representação dos dados da isoterma de N₂ com a equação proposta por Brunauer, Emmett e Teller (equação III.1) indicada para descrever a fisissorção em multicamadas.

$$\frac{\left(\frac{P}{P_o}\right)}{n \cdot \left(1 - \left(\frac{P}{P_o}\right)\right)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \left(\frac{c-1}{n_m \cdot c}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (\text{III.1})$$

Em que P é a pressão do gás ou vapor, P_o é a pressão de saturação do gás na temperatura do experimento (77 K), n é o número de moles adsorvido em equilíbrio com P/P_o , n_m é o número de moles adsorvidos na monocamada e c representa uma constante relacionada à afinidade adsorvente/adsorbato, que se obtém de forma empírica por ajuste da equação aos dados experimentais. Na equação III.1 (forma linearizada de BET), podemos observar que o coeficiente angular de um gráfico do tipo $\frac{\left(\frac{P}{P_o}\right)}{n \cdot \left(1 - \left(\frac{P}{P_o}\right)\right)}$ contra $\left(\frac{P}{P_o}\right)$ é igual a $\left(\frac{c-1}{n_m \cdot c}\right)$ e coeficiente linear, igual a $\left(\frac{1}{n_m \cdot c}\right)$. Estas observações são válidas para valores de $0,05 < \left(\frac{P}{P_o}\right) < 0,35$. O termo n_m representa o número de moles de uma determinada molécula-sonda (neste caso, N₂ a 77 K) necessário para preencher uma monocamada sobre a superfície do sólido. Este valor é usado na equação III.2, para determinar o valor da área superficial específica.

$$A_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{III.2})$$

Em que N_A é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e σ é a área ocupada por uma molécula de nitrogênio adsorvido. Os valores de σ para diversas moléculas-sonda encontram-se na Tabela III.5 (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Tabela III.5 – Áreas moleculares de alguns adsorptivos (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Adsorptivo	Temperatura (K)	σ (nm ²)
Nitrogênio	77	0,162
Oxigênio	77	0,141
Argônio	77	0,138

III.2.2.2 – Determinação do Volume Total de Poros

O volume total de poros, V_P , em um material sólido poroso é definido como o número de moles de N₂ adsorvido a uma pressão relativa de 0,98 convertidos a volume segundo a equação III.3.

$$V_P = n_{0,98} \cdot \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (\text{III.3})$$

Em que M é a massa molar da molécula-sonda (N₂), igual a 28,09 g.mol⁻¹ e ρ_{N_2} é a densidade da molécula-sonda, igual a 0,809 g.cm⁻³ para o N₂ nas Condições Ambiente de Temperatura e Pressão (CATP).

III.2.2.3 – Determinação do Volume de Microporos

Muitos estudos vêm sendo realizados para avaliar o volume de microporos a partir de dados de adsorção (ALCAÑIZ-MONGE *et al.*, 2009; PÉREZ-MENDOZA *et al.*, 2006), porém a abordagem de Dubinin e Radushkevich (DR), proposta em 1947, ainda é a mais amplamente adotada.

Esta abordagem se baseou na teoria potencial de Polanyi (ROUQUEROL *et al.*, 1999; RUTHVEN, 1984), que descrevia as isotermas de adsorção em termos de um preenchimento fracional, W/W_o , em relação ao volume total de microporos disponível, W_o . A equação de equilíbrio proposta por DR pode ser representada pela Equação III.4 (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

$$W/W_o = e^{[-(A/E)^2]} \quad (\text{III.4})$$

Em que A representa o termo de afinidade de adsorção conhecido como “Potencial de Adsorção de Polanyi”, que é expresso pela Equação III.5. O termo E representa a energia característica para um dado sistema adsorvente/adsorbato.

$$A = RT \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad (\text{III.5})$$

Em que P_o é a pressão de saturação do gás numa dada temperatura. Unindo as Equações III.4 e III.5, temos a Equação III.6.

$$\log(W) = \log W_o - D \log^2 \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad (\text{III.6})$$

O termo W representa o volume de gás adsorvido na pressão P e W_o é o volume total de microporos.

Para se determinar o volume de microporos, é preciso traçar o gráfico de $\log(W)$ por $\log^2 \left(\frac{P_o}{P} \right)$. Este gráfico deverá seguir um comportamento linear em uma determinada faixa de pressão e pode-se observar que o coeficiente linear é $\log W_o$ e o coeficiente angular, D .

III.2.2.4 – Diâmetro Médio de Poros

O diâmetro médio de poros é um parâmetro característico que pode ser estimado a partir dos valores de área superficial específica (A_{BET}) e volume total de poros (V_p) segundo a Equação III.7.

$$d_p = f \cdot \frac{V_p}{A_{BET}} \quad (\text{III.7})$$

Em que f é um fator relacionado ao formato do poro do adsorvente (2 para poros em fenda; 4 para poros cilíndricos).

O termo d_p não expressa necessariamente o diâmetro da maior parte dos poros do adsorvente, mas é tão somente um valor médio. Uma forma de obter todos os valores de diâmetro presentes em um adsorvente é através da distribuição de tamanho de poros, que dá uma idéia da quantidade relativa de poros (volume de poros) presentes para cada diâmetro.

III.2.2.5 – Distribuição de Tamanho de Poros

A distribuição do tamanho de poros é geralmente dada em forma de gráfico/histograma que relaciona os valores de raio ou diâmetro de poros e a derivada dV_p/dr .

Existem muitos métodos para análise de distribuição de tamanho de poros, alguns deles serão discutidos e aplicados neste estudo.

Para análise de distribuição de mesoporos (20-500Å), pode-se utilizar o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (KLINIK, 1994) e Dollimore e Heal (DH) (MIYATA *et al.*, 2003), já para análise de distribuição de microporos (<20Å) utilizam-se os métodos de Dubinin-Astakhov (DA) (GHOSAL e SMITH, 1996), Horvath-Kawazoe (HK) (DOMBROWSKI *et al.*, 2001) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (JACIELLO e THOMMES, 2004).

III.2.2.5.1 – DFT

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) oferece um procedimento mais preciso que BJH e DH para analisar a distribuição de poros em adsorventes nas faixas de microporos e mesoporos (JACIELLO e THOMMES, 2004).

Neste procedimento, usam-se essas teorias para se criar isotermas para um determinado sistema adsorvente/adsorbato para cada tamanho de poros. A relação entre as isotermas criadas por este procedimento e uma isoterma levantada experimentalmente pode ser interpretada em termos de uma Isotherma de Adsorção Generalizada (IAG) dada pela equação III.8.

$$q\left(\frac{P}{P_o}\right) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} q_D\left(\frac{P}{P_o}, D\right) \cdot f(D) \cdot dD \quad (\text{III.8})$$

Em que,

- $q\left(\frac{P}{P_o}\right)$ representa a isoterma de adsorção experimental;
- D representa o diâmetro do poro;
- $q_D\left(\frac{P}{P_o}, D\right)$ representa a isoterma para um poro de diâmetro D ;
- $f(D)$ representa a distribuição de tamanho de poros;

A equação IAG reflete a hipótese para a qual a Isotherma Total pode ser obtida pela combinação de cada uma das isotermas individuais multiplicada por sua respectiva frequência de tamanho de poros $f(D)$. Na distribuição de tamanho de poros por DFT, a coleção de isotermas $q_D\left(\frac{P}{P_o}, D\right)$ para um dado sistema adsorbato/adsorvente é obtida pela Teoria do Funcional da Densidade. A distribuição de tamanho de poros é obtida resolvendo a equação IAG numericamente para obter-se a melhor função distribuição de poros $f(D)$ que reproduza a Isotherma levantada experimentalmente (ROUQUEROL *et al.*, 1999; JACIELLO e THOMMES, 2004).

III.2.3 – Método Gravimétrico

A seguir, descreve-se, passo a passo, o procedimento experimental seguido para medir isotermas de adsorção pelo método gravimétrico utilizando a balança de suspensão magnética.

1. Regeneração das amostras

Para regeneração das amostras, eleva-se a temperatura sob vácuo para que possam ser removidas quaisquer espécies químicas que tenham sido adsorvidas anteriormente e/ou impurezas relacionadas com o processo de síntese/modificação do adsorvente. Nesta etapa o adsorvente (cerca de 1 g) é colocado na célula de medida (Figura III.2) e a temperatura é elevada para 120 °C, para carbonos ativados, ou 350 °C, para zeolitos, segundo o carácter hidrofóbico e hidrofílico dos adsorventes. Simultaneamente, aplica-se vácuo (10^{-4} bar) com o auxílio de uma bomba de vácuo da marca EDWARDS (EUA). Este procedimento foi realizado com a manipulação das válvulas ilustradas a Figura III.1.



Figura III.2 – célula de medida.

A temperatura de regeneração e o vácuo são mantidos até que não seja mais observada perda de massa do adsorvente (cerca de 4 horas para carbonos ativados e 8 horas para zeolitos). A Tabela III.6 resume as características de regeneração dos adsorventes.

Tabela III.6 – Condições de regeneração utilizadas para análise por método gravimétrico.

Adsorvente	Afinidade hídrica	Temperatura de regeneração (°C)	Tempo médio de regeneração
CA 1	Hidrofóbico	120	4 horas
CA 2	Hidrofóbico	120	4 horas
CA 3	Hidrofóbico	120	4 horas
CA 4	Hidrofóbico	120	4 horas

Zeolito13X	Hidrofílico	350	8 horas
Zeolito 4A	Hidrofílico	350	8 horas
SBA-15	Hidrofóbico	120	4 horas
Si-PPH	Hidrofóbico	120	4 horas
CA 3 – MEA	Hidrofóbico	120	4 horas
CA 3 – APD	Hidrofóbico	120	4 horas
CA 3 – TEA	Hidrofóbico	120	4 horas
Zeolito 13X - MEA	Hidrofílico	120	8 horas

2. Ensaio de Equilíbrio de Adsorção

Após finalização da etapa de regeneração do adsorvente, deve-se evacuar o cilindro pulmão e a tubulação que liga os cilindros de gás ao equipamento.

Em seguida, desliga-se a bomba de vácuo. Permite-se que o sistema se estabilize na temperatura do experimento de adsorção (neste estudo foram realizados ensaios de adsorção a 25 e 75 °C). Para a temperatura de 25 °C, deve-se utilizar o banho termostático para reduzir a temperatura do equipamento (normalmente encontra-se em 30 °C). Para a temperatura de 75 °C, deve-se utilizar a resistência térmica da balança.

Com a temperatura estável, obtém-se a massa inicial, ou seja, a massa de adsorvente regenerado e desgaseificado.

Para implementar os degraus de pressão, devem-se abrir as válvulas do gás em estudo (Figura III.3.) para preencher o cilindro pulmão. A seguir, deve-se injetar pequenas quantidades de gás no interior da célula de medição, com o auxílio da válvula-agulha. Para registrar a pressão, temperatura e ganho de massa, utiliza-se o software de aquisição de dados do próprio equipamento, que registra os dados a cada 2 segundos. Para cada novo degrau de pressão na isoterma de adsorção deve-se repetir este procedimento.

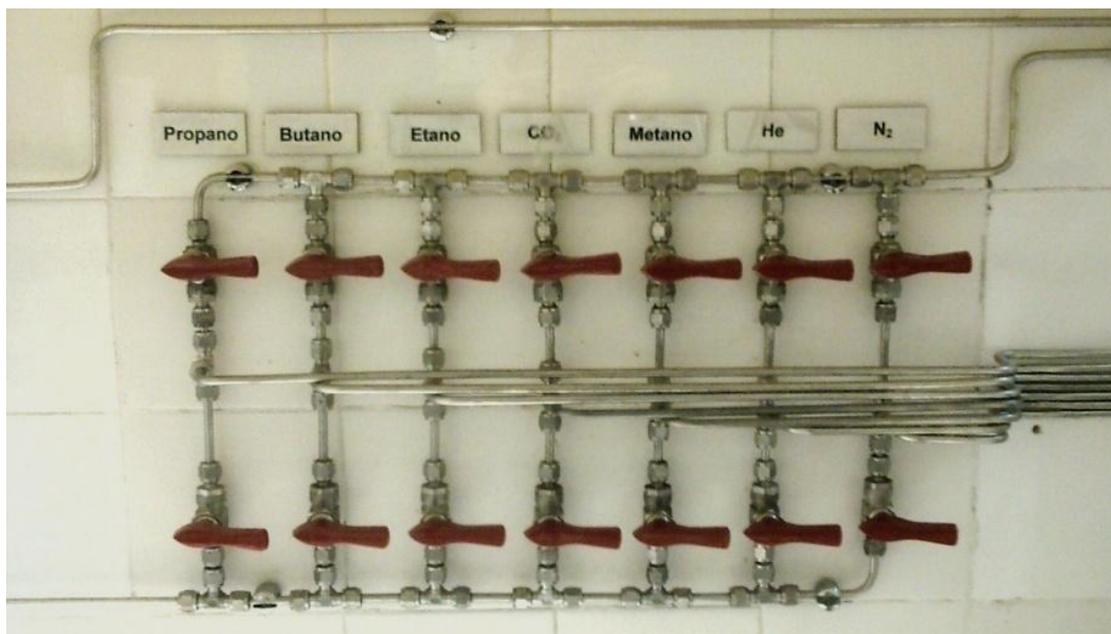


Figura III.3 – Sistema de distribuição de gases.

3. Tratamento de Dados

Para termos uma isoterma de adsorção de gás monocomponente pelo método gravimétrico, é necessário levar em conta alguns fatores (empuxo, massa do porta-amostra, densidade da amostra, etc.). A equação III.9, descreve a variação de massa registrada pela balança.

$$\Delta m(P, T) = m_{exc}(P, T) - (V_s + V_b) \cdot \rho(P, T) \quad (\text{III.9})$$

Em que ρ é a densidade do gás adsorbato numa dada pressão e temperatura (g/cm^3), m_{exc} é a massa de excesso adsorvida (g), V_s é o volume específico na fase sólida da amostra de adsorvente (cm^3/g) e V_b é o volume característico da balança (cm^3/g) que representa o volume dos componentes da balança que sustentam a amostra, que é determinado por uma medida de calibração com o porta-amostra vazio. Re-escrevendo a Equação III.10 para a massa adsorvida em excesso.

$$m_{exc}(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_s + V_b) \cdot \rho(P, T) \quad (\text{III.10})$$

Para quantificar a força empuxo, representada pelo último termo da equação III.10, é necessário tomar as seguintes medidas:

- a) Calcular o volume dos componentes da balança que sustentam a amostra (V_b). Constrói-se uma curva $\Delta m \times P$ sem adsorvente no porta-amostra, chamado aqui de experimento de calibração. Como não há adsorvente, a balança registrará $\Delta m = -\rho \cdot V_b$, em que ρ é a massa específica do gás e V_b é o volume dos componentes internos da balança que sustentam a amostra. A inclinação do gráfico $-\Delta m \times \rho$ é o volume V_b . Na Figura III.4, apresenta-se um gráfico típico obtido para o experimento de calibração com o gás hélio a 25 °C.

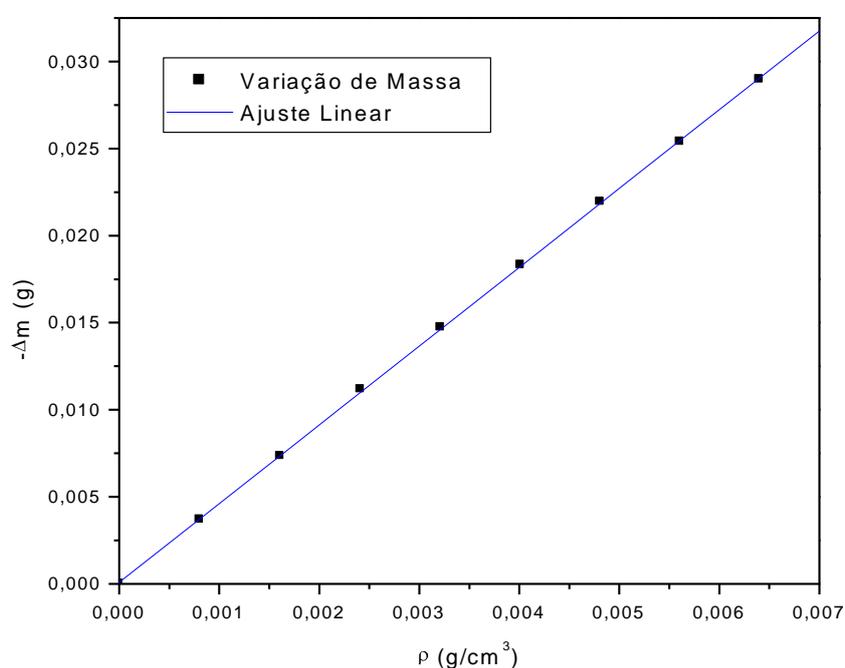


Figura III.4 – Gráfico ($-\Delta m \times \rho$), cuja inclinação representa V_b , para um experimento de calibração com Hélio a 25 °C.

- b) Calcular o volume da fase sólida da amostra. Mede-se uma curva $\Delta m \times P$ com a amostra utilizando o gás hélio. Como o He não é apreciavelmente adsorvido, a variação do peso registrado pela balança será $\Delta m = -\rho \cdot (V_b + V_s)$, em que V_s é o volume da fase sólida da amostra. Assim, a inclinação da curva $\Delta m \times \rho$ é a soma de V_b e V_s . Como o valor de V_b é conhecido do experimento de calibração, o valor de V_s é então determinado. Uma curva típica para este experimento é mostrada na Figura III.5.

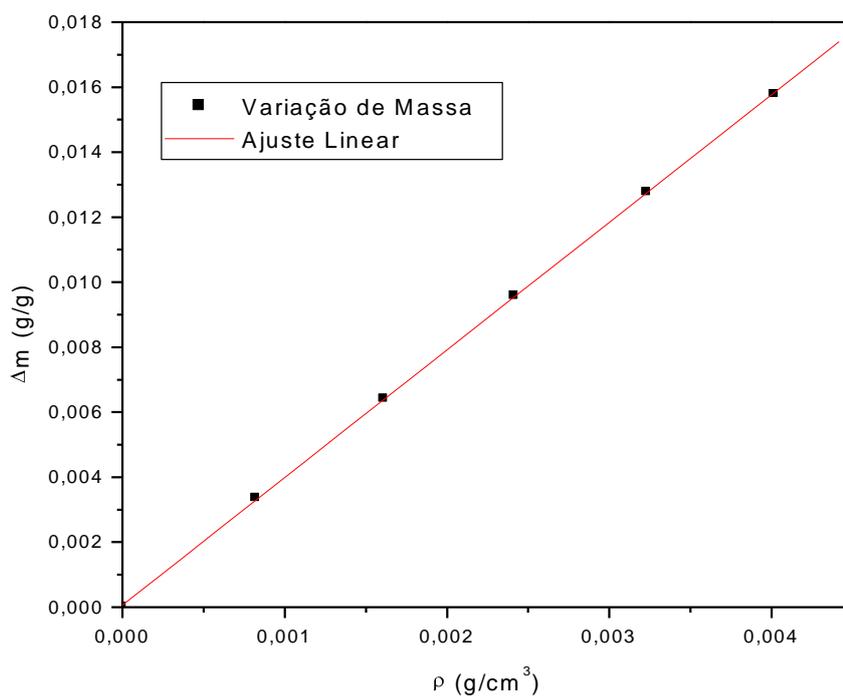


Figura III.5 – Gráfico $\Delta m \times \rho$, cuja inclinação representa $V_b + V_s$ para experimento com gás inerte, He, em CA 1 a 25 °C.

Na Figura III.6 ilustra-se um fluxograma resumido da metodologia utilizada para determinação dos valores de V_b , V_s , Δm e m_{exc} pelo método gravimétrico.

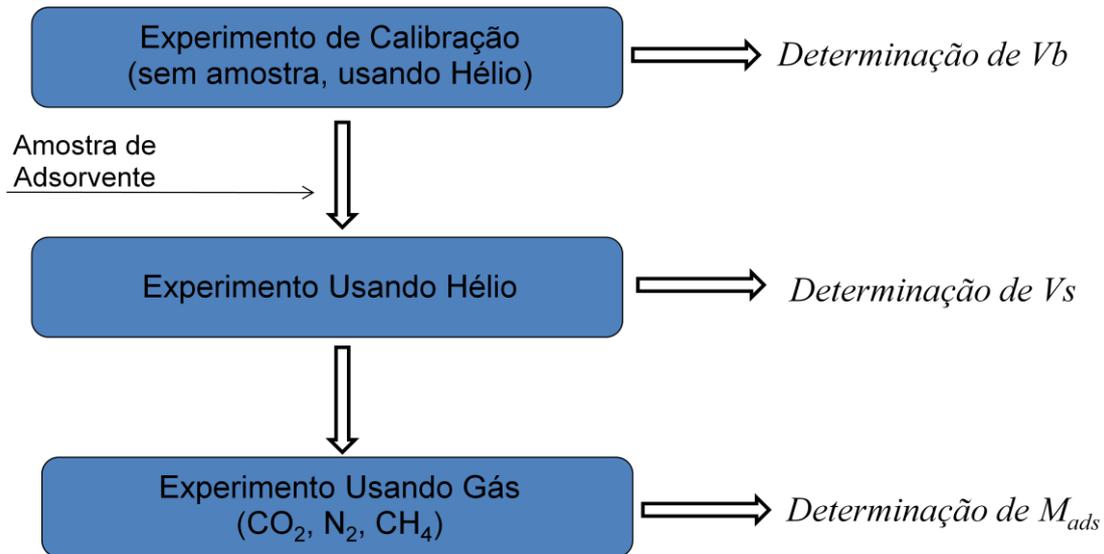


Figura III.6 – Metodologia para determinação da massa adsorvida (em excesso) de um gás pelo método gravimétrico.

De posse das isotermas de adsorção dos diferentes gases nos vários materiais estudados, verificou-se a adequação de três modelos de equilíbrio para representar os dados obtidos. Foram utilizadas as equações dos três modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Toth, que estão apresentados no capítulo de revisão bibliográfica.

Mediante o ajuste destas equações aos dados experimentais, é possível estimar a quantidade máxima adsorvida (q_m), as constantes de equilíbrio (b , K_{LF} e K_T) e as características de heterogeneidade nos sistemas m_{LF} e m_T a partir de valores de capacidade de adsorção em determinada pressão. Estes valores foram estimados por regressão não-linear realizada com auxílio do *software* Origin 6.0.

III.2.4 – Seletividade Teórica

A partir das isotermas de distintos gases para um mesmo adsorvente a uma dada temperatura, definiu-se α como sendo a seletividade teórica de adsorção do dióxido de carbono em relação aos outros gases estudados: α_{CO_2/N_2} e α_{CO_2/CH_4} . Esse parâmetro foi determinado pela razão entre a quantidade adsorvida de CO_2 no material e

a massa adsorvida do outro gás nas mesmas condições de pressão e temperatura. Dessa forma pôde ser avaliada a preferência do material por adsorver CO₂ em relação aos demais componentes usualmente presentes nos processos de captura a 1 bar e 10 bar.

III.2.5 – Calor Isostérico de Adsorção

O calor isostérico de adsorção representa uma relação termodinâmica entre a pressão de equilíbrio, a temperatura e o calor de adsorção. É o método usual para determinar ΔH_{ads} a partir de uma série de isotermas obtidas em diferentes temperaturas. Traça-se um gráfico de $\ln P$ versus $1/T$ para vários valores de m_{exc} segundo a equação (II.5) descrita no capítulo de revisão bibliográfica. O produto da derivada da curva obtida pela constante universal dos gases R fornece o valor do calor de adsorção para uma dada massa adsorvida em excesso. Aplicando o método para diferentes valores de m_{exc} obtém-se a variação de ΔH_{ads} com a concentração da fase adsorvida.

CAPITULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – Características Texturais dos Adsorventes

A Tabela IV.1 relaciona as características texturais dos adsorventes estudados quanto a suas áreas superficiais específicas, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros, calculados a partir das isotermas de N₂ a 77 K, utilizando os modelos e equações descritos no capítulo de Materiais e Métodos.

Tabela IV.1 – Características texturais dos adsorventes estudados visando a captura de CO₂ a partir de isotermas de N₂ a 77 K.

Adsorventes	Área Superficial Específica BET (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Diâmetro médio de Poros (Å)
CA 1	687	0,411	0,370	12,0
CA 2	647	0,504	0,339	15,6
CA 3	1727	1,204	0,578	13,9
CA 4	1013	0,702	0,410	13,9
Zeolita13X	515	0,454	0,298	11,6
Zeolita 4A	319	0,257	0,103	6,5
SBA-15	738	0,579	0,355	31,4
Si-PPH	774	1,410	0,281	72,9
CA 3 – MEA	1749	1,181	0,940	13,5
CA 3 – APD	5*	0,008	0,001	37,3
CA 3 – TEA	8*	0,018	0,003	41,3
Zeolito 13X - MEA	19*	0,0134	0,001	11,1

* A redução nas áreas superficiais para alguns adsorventes modificados serão discutidos a seguir.

Entre os carbonos ativados comerciais caracterizados, observou-se uma expressiva área superficial, principalmente no adsorvente CA 3 com $1727 \text{ m}^2/\text{g}$ e seu elevado volume de microporos, $0,578 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Em um adsorvente, é desejável uma elevada área superficial para sistemas de adsorção de gases, visto que o processo ocorre na superfície dos materiais. Ao observar a Tabela IV.1, verifica-se que todos os materiais adsorventes (com exceção de um adsorvente modificado) têm valores de área superficial significativos ($> 300 \text{ m}^2/\text{g}$). Contudo, o conhecimento de outras características texturais como tamanho médio de poros e a distribuição do tamanho de poros podem ser preponderantes na adequação do adsorvente para determinado processo. Os estudos de Bastos-Neto *et al.* (2007) relatam que o volume de microporos em adsorventes tem maior relevância que a área superficial específica na capacidade de adsorção de metano em carbonos ativados.

A adsorção física (fisissorção) de gases e vapores se dá eminentemente em poros de dimensões reduzidas, ainda que seja também necessário haver mesoporos para facilitar a difusão do gás aos microporos onde são adsorvidos. Ao observar os valores na Tabela IV.1, nota-se que o adsorvente comercial CA 3 foi o que apresentou maior quantidade de microporos em relação aos demais. No entanto, as amostras CA 1, CA 2 e CA 4 apresentam uma maior fração de microporos em relação ao volume total de poros, chegando a 90% para o caso da amostra CA 1. Os volumes de microporos dos quatro carbonos ativados apresentam valores comparáveis, o que indica que os adsorventes são potenciais candidatos para processos de captura de CO_2 por adsorção.

Nas três impregnações realizadas para a amostra CA 3, apenas para o caso da impregnação com MEA, observou-se uma manutenção ou mesmo ou melhoria das características texturais desejáveis para a adsorção de gases. Na impregnação de APT e TEA, a área superficial foi drasticamente reduzida, possivelmente devido à obstrução dos poros do suporte provocada pela utilização de reagentes puros (concentrados) com posterior aquecimento em atmosfera oxidativa. Os resultados detalhados de caracterização textural e de adsorção de CO_2 para estas amostras estão ilustrados em anexos. A impregnação com MEA, realizada com solução impregnante diluída e secagem em atmosfera inerte, conduziu a um material com textura similar ao suporte, inclusive com elevação do volume de microporos. Este fato pode ser explicado pela deposição uniforme dos grupamentos amino nas placas de grafeno, depositando-se de

maneira a diminuir o diâmetro de alguns poros, conduzindo a um maior volume de microporos (GARGIULO *et al.*, 2007).

O diâmetro médio de poros calculado para os adsorventes carbonosos com e sem impregnação indica que o procedimento de impregnação foi adequado para a amina MEA, como se sugeriu no parágrafo anterior.

Ao observar o diâmetro médio de poros dos adsorventes estudados, distinguem-se os adsorventes microporosos, como carbonos ativados e zeólitos e adsorventes mesoporosos a base de sílica, Si-PPH e SBA-15.

Na Figura IV.1, ilustram-se as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K para todos os materiais adsorventes estudados. Os carbonos ativados sem impregnação possuem um formato de isotermas classificado como do tipo I, segundo a classificação de Brunauer *et al.* (1940), que é característico de sólidos microporosos. Um contínuo aumento no volume adsorvido, observado no CA 3, desde baixíssimas pressões relativas até próximas a um é indicativo de uma distribuição de poros mais larga que os demais carbonos ativados. No detalhe das isotermas dos carbonos ativados se apresentam as mesmas isotermas em escala mono-log na faixa de baixas pressões relativas. Observa-se que o carbono ativado CA1 apresentam concentrações adsorvidas significativamente maiores até p/p_0 igual a 0,01. De fato, pela análise do volume de poros (Tabela IV.1), é o material estudado com maior fração de microporos em relação ao volume poroso total, seguido de CA2, CA4 e CA3. No entanto, quando a pressão relativa se aproxima da unidade, a concentração adsorvida é significativamente maior para o CA3, que apresenta o maior volume poroso total, embora a capacidade de adsorção nesta condição não seja diretamente proporcional ao volume total de poros e à área superficial para os demais carbonos ativados, provavelmente devido às distintas distribuições dos tamanhos de poros.

Já para as isotermas dos zeólitos, observa-se um abrupto crescimento do volume adsorvido a baixíssimas pressões relativas, seguido de um volume adsorvido contante em pressão relativas médias (0,1 a 0,8), comportamento típico de um material que apresenta tamanho de poros constante e definido pela própria estrutura cristalina microporosa. A cauda pronunciada observada em pressões relativas próximas à unidade provavelmente corresponde aos macroporos presentes no material devido ao processo de conformação em pellets esféricos, necessário para facilitar a difusão nos microporos, e permitir sua utilização como recheio de colunas de leito fixo em processos industriais.

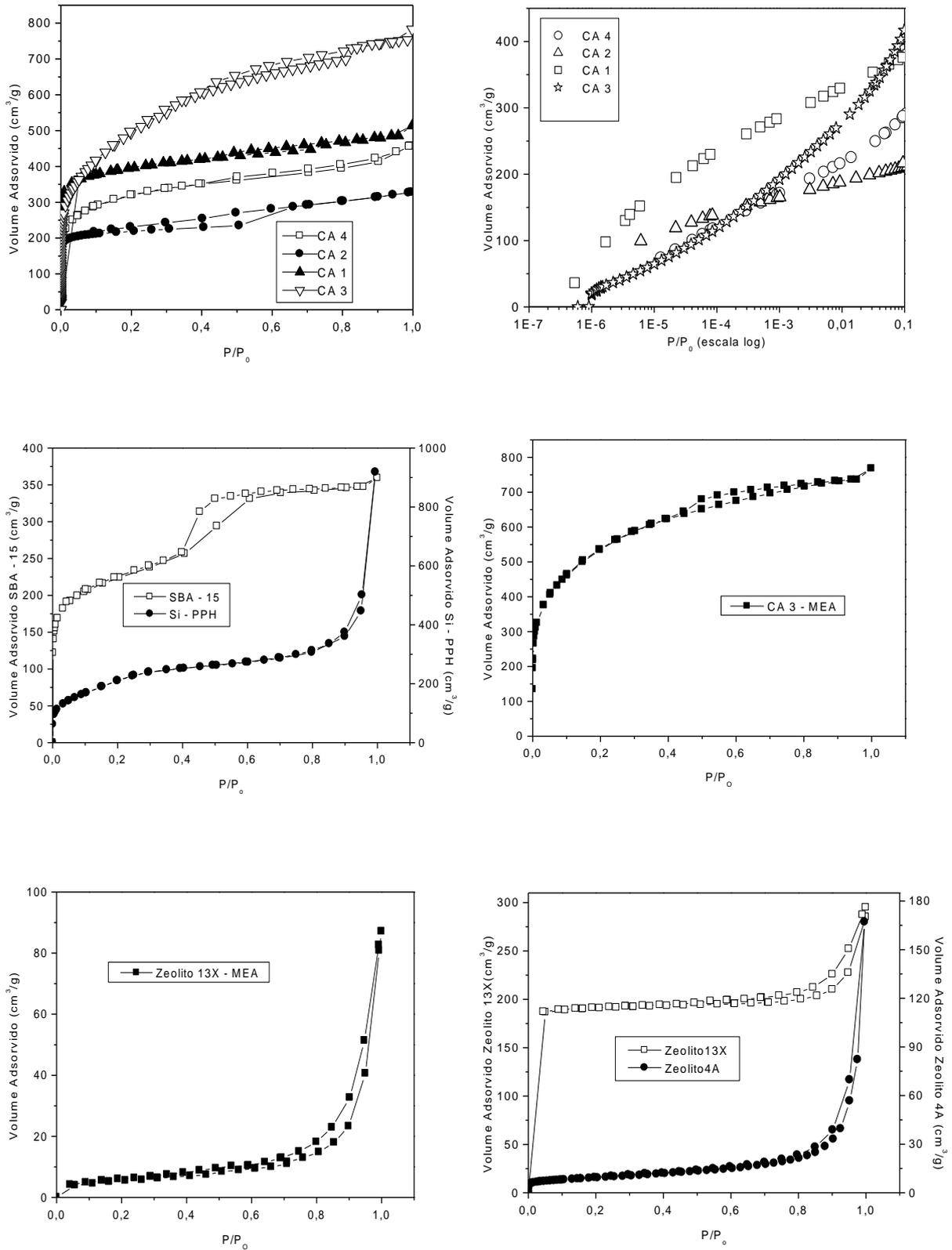


Figura IV.1 – Isothermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K ($P_0 = 1$ atm).

adsorventes impregnados apresentaram isotermas que revelam o quanto o procedimento de impregnação afetou a estrutura porosa de seus suportes. Com o adsorvente carbonoso impregnado com MEA, as características da isoterma e sua histerese (ramos paralelos, característicos de poros em fenda) foram analisadas. Se a amina houver sido efetivamente incorporada ao adsorvente, a capacidade de adsorção de CO₂ deverá ser incrementada. O zeolito impregnado com MEA, no entanto, não apresentou boas características texturais, como se observa pelos valores dos parâmetros texturais (Tabela IV.1) e se comprova com a modificação do formato da isoterma. Apesar de ter mantido o perfil, o volume adsorvido em pressões relativas intermediárias (0,1 a 0,8) reduziu-se de 200 para 10 cm³/g, revelando que a maior parte dos microporos provavelmente foi obstruída pela amina no procedimento de impregnação. Os adsorventes impregnados com APD e TEA apresentaram redução nos valores de suas características texturais e suas isotermas de N₂ encontram-se em anexo.

Os materiais SBA-15 e Si-PPH apresentaram isotermas do tipo IV e II, respectivamente, como era de se esperar a partir dos artigos da literatura que reportam a síntese destes adsorventes (ZHAO *et al.*, 1998; JIMENEZ-JIMENES *et al.*, 2005). A sílica SBA-15 apresenta não só mesoporos, responsáveis pela inflexão da isoterma a $P/P_0 = 0,4$ e pela condensação capilar, como também microporos, sinalizados pela elevação significativa do volume adsorvido a pressões relativas reduzidas. O laço de histerese é típico de materiais com poros essencialmente cilíndricos. Já a heteroestrutura pirralizada de fosfato (PPH) é o material mais poroso dentre os estudados neste trabalho, o que pode ser comprovado pelo excepcional volume adsorvido a pressões relativas próximas a unidade. Contudo, possui reduzida fração de microporos, sendo considerado um material predominantemente mesoporoso e, portanto, não indicado para reter gases. Para este fim, pode ser usado como suporte atraente segundo o conceito de “molecular basket” (GARGIULO *et al.*, 2007), em que se propõe preencher os poros de materiais mesoporosos com polímeros contendo grupos amino nas extremidades (por exemplo, a polietilenoimina, PEI).

Na Figura IV.2 estão mostrados os histogramas descritivos das distribuições dos tamanhos de poros dos adsorventes de carbono e de sílica segundo a teoria do funcional da densidade. O Método DFT oferece um procedimento mais preciso para analisar a distribuição de poros em adsorventes nas faixas de microporos e mesoporos para poros com estrutura de fendas (carbonos ativados e adaptados para materiais de

silica). O método não está disponível para zeólitos, o que é dispensável, pois estes materiais não apresentam uma faixa de distribuição de tamanho de poros e sim uma dimensão característica definida pela sua célula cristalina unitária (12 Å para as faujasitas, como o Zeólito 13X, e 3-5 Å para os zeólitos com célula cúbica, como a 4A).

Dos materiais analisados, percebe-se que os carbonos ativados CA 1 e 2 tem uma distribuição de tamanho de poros bastante estreita, evidenciada pelo histograma mais concentrado na região dos microporos, distinguindo-se do grupo como materiais carbonosos estruturados em uma estreita faixa de dimensões de poros. Além disso, a escala das ordenadas do gráfico da amostra CA 1 revela que um grande volume de poros está concentrado ao redor dos 6 Å, cerca de cinco vezes superior ao volume poroso estimado para os demais adsorventes nesta faixa. Já os adsorventes CA 3 e 4 apresentam poros distribuídos numa faixa mais ampla. Bagreev *et al.* (1999) realizaram estudos com carbonos ativados do mesmo fabricante do CA 3, Westvaco, e suas distribuições de tamanho de poros apresentaram perfil semelhante conforme ilustra a figura IV.3 (b). O carbono ativado do fabricante Norit, CA 4 (R1 Extra) foi estudado por Staudt *et al.* (1997) e sua distribuição de tamanho de poros foi semelhante ao realizado neste experimento conforme mostrado na figura IV.3 (c).

Como já era esperado, os adsorventes a base de sílica, SBA-15 e Si-PPH, apresentam distribuição de poros alargada e localizada na faixa de mesoporos (acima de 20 Å). Confirma-se, ainda, que a sílica SBA-15 apresenta poros também na faixa de microporos. Estes microporos foram observados em estudos realizados por Bhattacharya *et al.* (2009) na distribuição de tamanho de poros para uma amostra de SBA-15. Seu perfil apresentou-se semelhante ao realizado neste estudo conforme ilustra a figura IV.3 (a).

A distribuição de tamanho de poros para o carbono ativado impregnado pode ser observada na Figura IV.4. Verifica-se que inexistem poros com dimensões inferiores a 10 Å, provavelmente por obstrução e/ou coqueificação das aminas impregnadas, ou seja, o processo de impregnação possivelmente provocou o entupimento dos poros menores que 10 Å. Em geral, houve aumento relativo do volume de poros na faixa entre 10 e 20 angstroms com alguns picos em diâmetros superiores decorrente do processo de impregnação. Este aumento pode ser favorável para a captura de CO₂, pois se reporta que esta faixa de diâmetro é adequada para a fisissorção do gás CO₂ (HU e VANSANT, 1995; KANEKO, 1994).

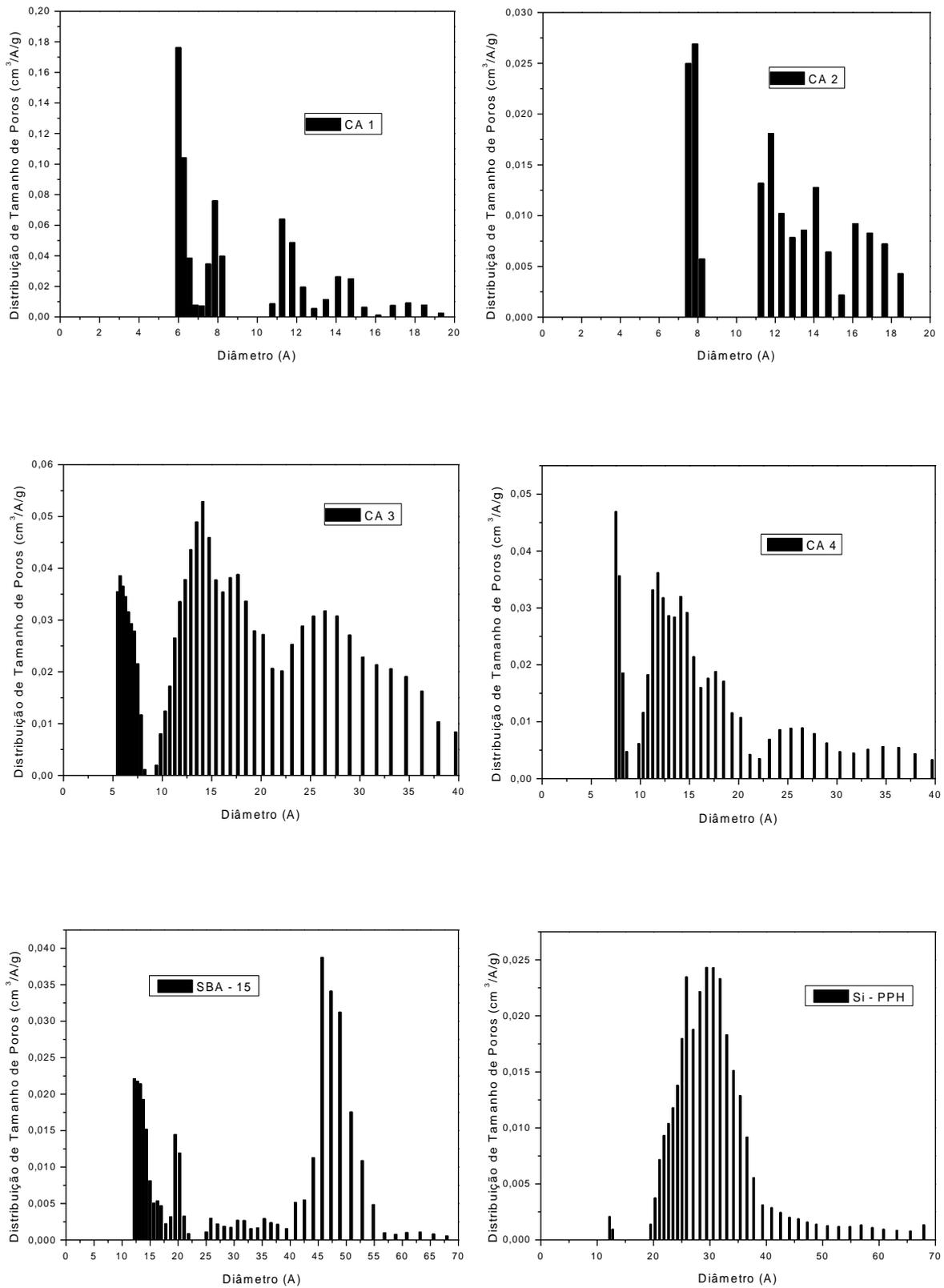


Figura IV.2 – Distribuições de tamanho de poros dos adsorventes em estudo neste trabalho utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) e banco de isotermas de N₂ para poros cilíndricos (SBA-15) ou placas paralelas núcleo a núcleo (carbonos ativados e Si-PPH).

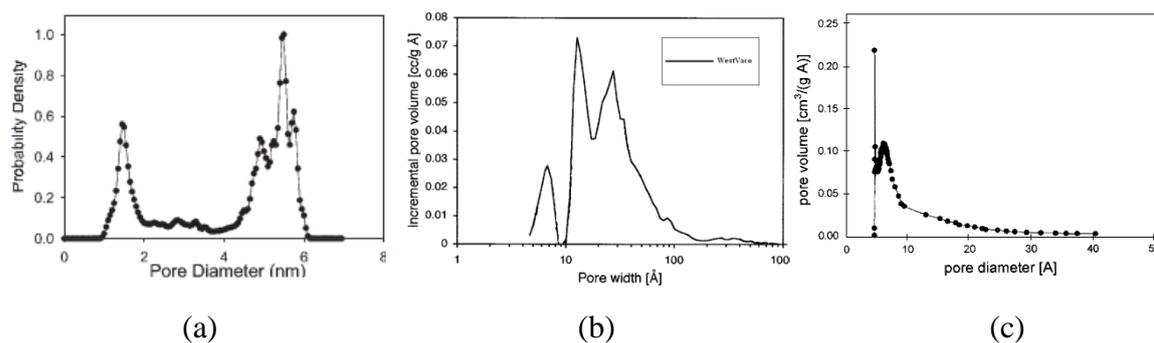


Figura IV.3 – Distribuição de tamanho de poros de adsorventes (a) SBA-15 (Bhattacharya *et al.*, 2009); (b) carbono ativado WestVaco (Bagreev *et al.*, 1999) e (c) carbono ativado Norit R1 Extra (Staudt *et al.*, 1997).

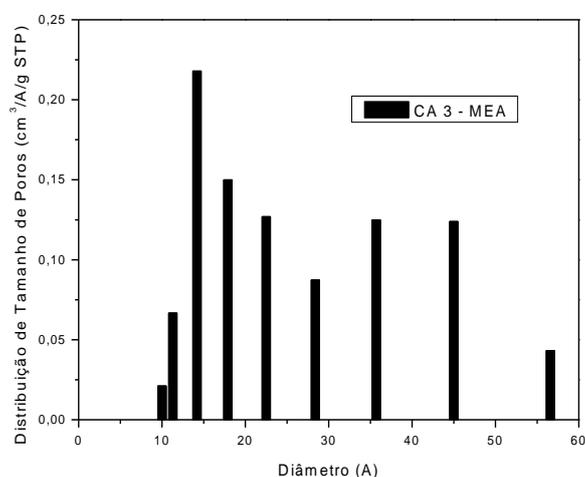


Figura IV.4 – Distribuições de tamanho de poros do adsorvente impregnado em estudo neste trabalho utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT).

IV.2 – Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção descrevem o equilíbrio entre a quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de adsorvente em função da pressão do gás na fase fluida livre. As isotermas de adsorção dos gases medidas neste estudo (CO_2 , CH_4 e N_2) permitem caracterizar a adequação dos distintos materiais para os vários cenários de captura (pós-combustão, pré-combustão e separação de gases industriais). Para captura de CO_2 num cenário de pós-combustão, é conveniente realizar o estudo não só a

temperatura ambiente como também em temperaturas mais elevadas (próximas a 100 °C), pois a temperatura é uma variável de grande influência na adsorção. Além disto, os gases de exaustão em processos de combustão, mesmo após serem resfriados em processos de troca térmica comumente encontrados na indústria, apresentam temperatura média próxima a 75 °C. Esta foi a máxima temperatura de referência utilizada neste trabalho, em conformidade com vários trabalhos nesta temática encontrados na literatura (CHATTI *et al.*, 2009; THOTE *et al.*, 2010; JANG *et al.*, 2009; SHAO *et al.*, 2009).

Nesta etapa do estudo (confeção das isotermas de adsorção), foram selecionados alguns adsorventes (CA 1, CA 2, CA 3, Zeolito 13X e os adsorventes impregnados por amina) da coleção existente, com base nas suas características texturais (elevadas áreas superficiais e volume de microporos), disponibilidade comercial e nos estudos observados na literatura (FIFUEROA *et al.*, 2008; CHOI, *et al.*, 2009). Na Figure IV.4, estão mostradas as isotermas de adsorção dos três principais gases presentes em processos de captura utilizando os adsorventes carbonosos (CA-1, CA-2 e CA-3), o Zeolito 13X e o PPH (apenas CO₂).

É claramente observada a preferência de todos os adsorventes comerciais pelo dióxido de carbono em detrimento dos outros adsorbatos estudados, CH₄ e N₂, na temperatura de 25 °C. Este fato representa vantagem aos adsorventes, uma vez que o desejado é a separação do dióxido de carbono dos gases de exaustão. Conforme discutido na seção anterior, estes adsorventes apresentam propriedades texturais adequadas, tais como diâmetro de poros compatível com o diâmetro da molécula de CO₂, associado a um volume de poros e área superficial elevados. Em contraste, o adsorvente PPH, que também apresenta elevada área superficial e volume poroso, possui capacidade de adsorção de CO₂ muito inferior aos adsorventes microporosos, reforçando a importância da presença de microporos no material adsorvente a ser utilizado para a captura de CO₂. Também se verifica uma predileção pelo CO₂ em relação aos demais gases, como observado por Ribeiro *et al.* (2008) em seu estudo de adsorção de gases em carbono microporoso.

As capacidades máximas de adsorção de CO₂ observadas na Figura IV.5 oscilam entre 0,25 a 0,35 g/g (com exceção do Si-PPH) ao passo que, para os demais gases, este valor não excede 0,05 g/g. Apesar de serem isotermas do tipo I, a diferença fundamental entre as isotermas apresentadas na Figura IV.5 é a inclinação a pressões

reduzidas. O adsorvente Zeolito 13X apresentou uma inclinação muito mais acentuada que os demais, ou seja, com uma pequena variação de pressão (0 – 2 bar, aproximadamente), o adsorvente tem sua capacidade máxima de adsorção atingida. Já os outros adsorventes aproximam-se da saturação a uma pressão mais elevada, superior a 10 bar.

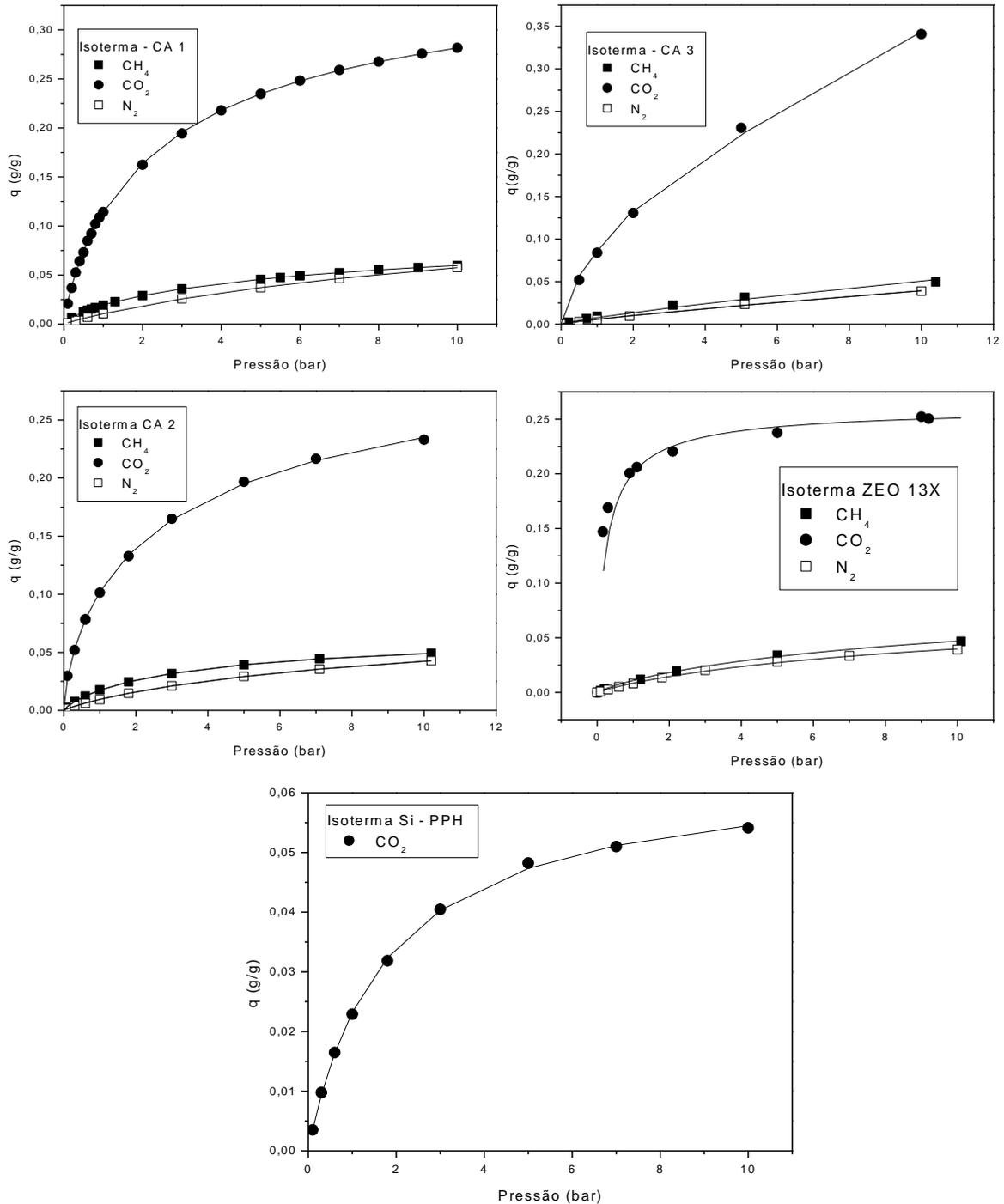


Figura IV.5 – Isotermas de adsorção monocomponente a 25 °C dos gases CH_4 , CO_2 e N_2 nos adsorventes Carbonosos, Zeolitos 13X e PPH (apenas CO_2). Os pontos representam dados experimentais obtidos pelo método gravimétrico e as curvas foram obtidas mediante ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich.

Os valores de capacidade de adsorção de CO₂ foram comparáveis aos reportados em trabalhos anteriores (RIBEIRO *et al.*, 2008; HIMENO *et al.*, 2007; CAVENATI *et al.*, 2004; BELMABKHOUT *et al.*, 2009). Na Tabela IV.2 observam-se valores de capacidade de adsorção para CO₂ dos adsorventes estudados e valores reportados na literatura.

Tabela IV.2 – Capacidades de Adsorção de diferentes adsorventes e temperaturas.

Adsorventes	Capacidade de adsorção (mg/g)				Referências
	25°C		75°C		
	1 bar	10 bar	1 bar	10 bar	
Carbano Ativado Norit	110	264	-	-	HIMENO <i>et al.</i> , 2005
Carbano Ativado Maxsorb	115	-	-	-	HIMENO <i>et al.</i> , 2005.
CA 1	114	281	51	190	Este estudo.
CA 2	101	233	52	159	Este estudo.
CA 3	83	340	31	156	Este estudo.
CA 3 – MEA	45	214	75	260	Este estudo.
Carbano ativado - MEA	68*	-	50**	-	MAROTO-VALER <i>et al.</i> , 2008
Zeolito 13X	206	255	142	197	Este estudo.
Zeolito 13X	211	264	-	-	CAVENATI <i>et al.</i> , 2004.
Zeolito 13X – MEA	64	89	62	151	Este estudo.
Zeolito 13X – MEA	-	-	20***	-	CHATTI <i>et al.</i> , 2009.
Si – PPH	22	54	6	22	Este estudo.
MCM – 41	44	220	-	-	BELMABKHOUT <i>et al.</i> , 2009.

* Temperatura de 30 °C; ** Temperatura de 70 °C; *** 1 bar de CO₂ diluído em He (15% v).

O presente estudo aprofundou-se também em temperaturas mais elevadas, 75 °C, tendo em vista a temperatura dos gases de exaustão. As isotermas obtidas para os mesmos adsorbatos e adsorventes a temperatura de 75 °C estão ilustradas na Figura

IV.6. Percebe-se uma redução apreciável na capacidade de adsorção, os valores máximos de retenção de CO₂ situando-se entre 0,15 e 0,20 g/g.

Os carbonos ativados, em geral, perdem capacidade mais acentuadamente com a temperatura que o Zeolito 13X. Essa redução já era esperada visto que a adsorção é um processo físico exotérmico. De fato, a elevação da temperatura é um procedimento comumente utilizado na regeneração de adsorventes para posterior reutilização. No entanto, para o caso de adsorção de CO₂ de gases presentes em correntes de processo aquecidas (gases de chaminé), se requer um adsorvente que retenha o gás significativamente nestas condições. Neste aspecto, o Zeolito 13X demonstrou ser o adsorvente mais promissor visto que retém CO₂ a pressões reduzidas e é o adsorvente que sofre menor redução da capacidade de adsorção com a temperatura.

O carbono ativado 3 apresentou a maior redução de capacidade de adsorção, retendo a 10 bar 340,86 mg de CO₂ a 25 °C e 156,83 mg de CO₂ a 75 °C. Uma das alternativas estudadas para superar esta problemática de redução da capacidade de adsorção com a temperatura foi a utilização dos adsorventes impregnados com aminas. O grupo amino funcionaliza a superfície do adsorvente, provendo sítios de adsorção específicos para o CO₂ (em virtude de seu caráter ácido) nos quais as interações adsorvente-adsorbato são mais fortes, do tipo quimissorção (KHATRI *et al.*, 2006). Tais interações são menos susceptíveis à temperatura que a fisissorção e, se a área porosa não for significativamente alterada, podem contribuir para um aumento da capacidade de adsorção mesmo a temperaturas elevadas (CHATTI *et al.*, 2009; JADHAV *et al.*, 2007; KHATRI *et al.*, 2006).

O carbono ativado modificado com MEA apresentou boas propriedades superficiais, mantendo o volume poroso e área superficial praticamente inalterado, como demonstra a Tabela IV.1. A capacidade de adsorção de CO₂ a 25 °C permaneceu praticamente a mesma em relação ao suporte original CA 3, até a pressão de 5 bar, como demonstra a isoterma ilustrada na Figura IV.7. Acima de 5 bar, a amostra impregnada com MEA adsorve menos CO₂, provavelmente devido à obstrução dos ultramicroporos (com diâmetro inferior a 10 Å). A 75 °C, a quantidade de CO₂ adsorvida para o suporte (CA puro) se reduz em relação à isoterma medida a 25 °C, o que não acontece com a amostra impregnada com MEA. Em praticamente toda a faixa de pressões medida, o carbono ativado CA 3-MEA adsorve mais CO₂ a 75 °C que a 25 °C.

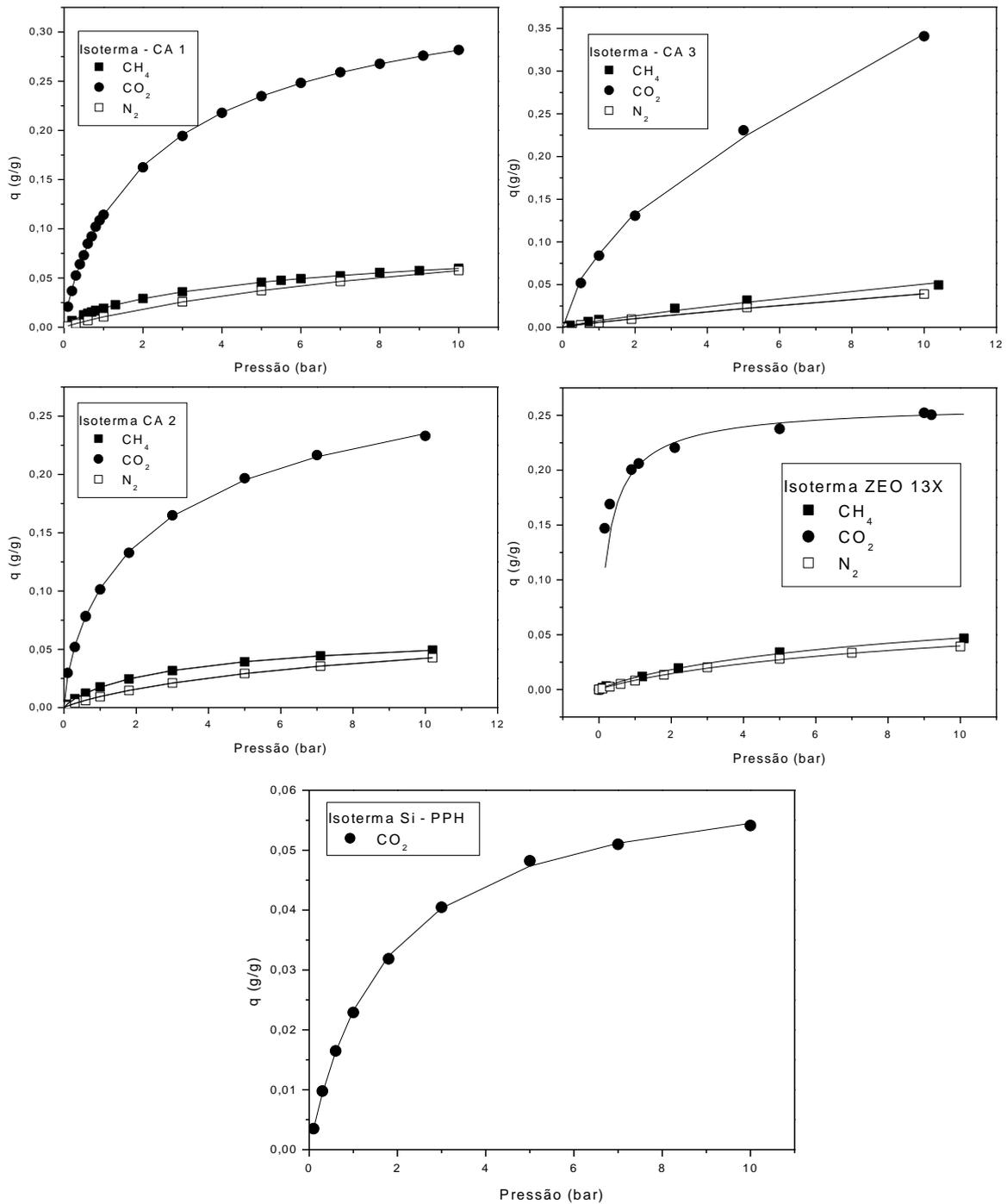


Figura IV.6 – Isotermas de adsorção monocomponente a 75 °C dos gases CH_4 , CO_2 e N_2 nos adsorventes carbonosos, Zeolito 13X e Si – PPH (apenas CO_2). Os pontos representam dados experimentais obtidos pelo método gravimétrico e as curvas foram obtidas mediante ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich.

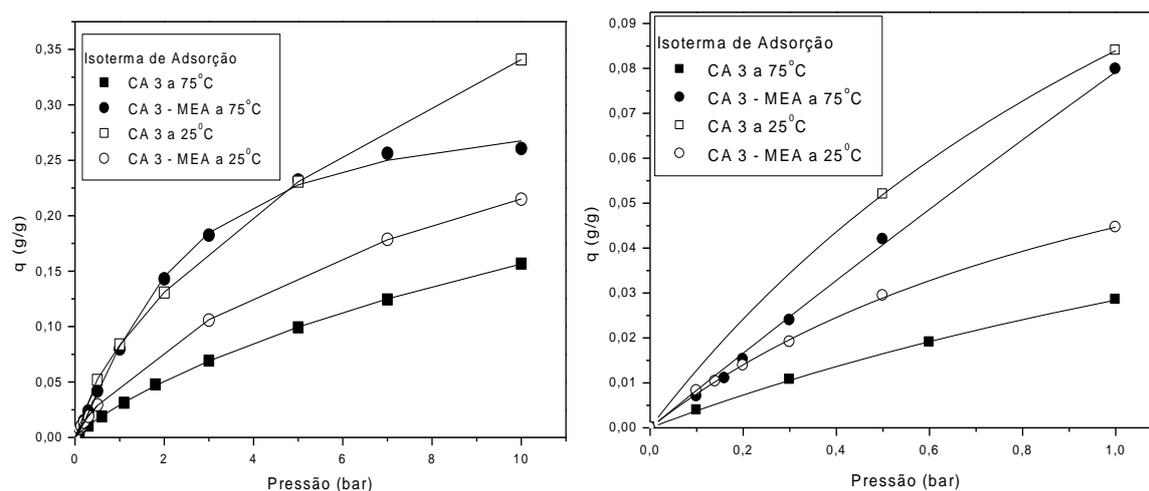


Figura IV.7 – Isothermas de adsorção de CO_2 a 25 °C e 75 °C para o adsorvente comercial CA 3 puro e impregnado com MEA (0 – 10 bar e 0 – 1 bar). Os pontos representam dados experimentais obtidos pelo método gravimétrico e as curvas foram obtidas mediante ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich.

Este é um comportamento similar ao observado para o Zeolito 13X-MEA (Figura IV.8) e distinto daquele esperado em fisissorção. Além disso, a amostra impregnada CA 3-MEA retém mais CO_2 que o suporte original na temperatura mais alta. Isto se deve à presença da amina, que retém o CO_2 a temperaturas mais elevadas, apesar da adsorção física ser acentuadamente reduzida. Deste modo, a adsorção química torna-se predominante e a capacidade de adsorção de CO_2 é elevada, este fato foi observado por Chatti *et al.* (2009) e Jadhav *et al.* (2007) em seus estudos com Zeolito 13X impregnados com MEA.

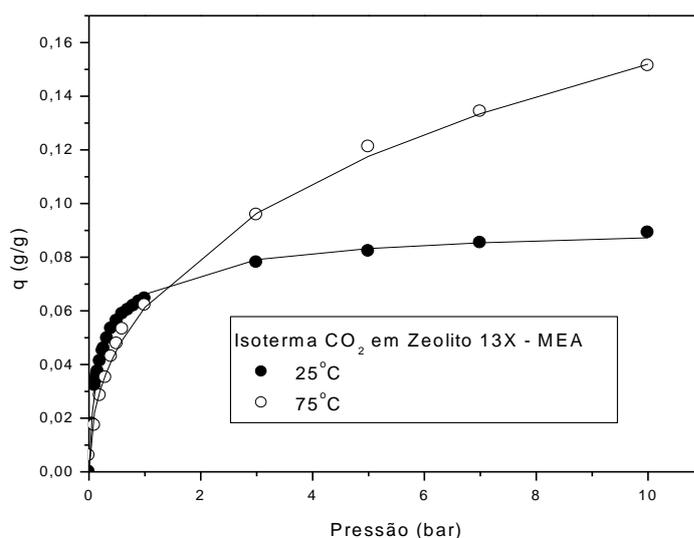
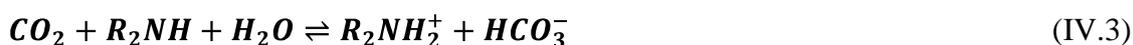
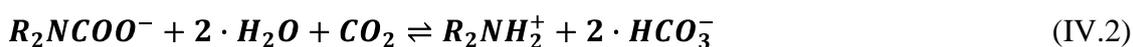
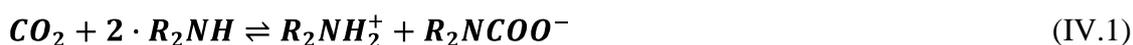


Figura IV.8 – Isotherma de adsorção de CO_2 a 25 °C e 75 °C para adsorvente Zeolito 13X modificado com MEA. Os pontos representam dados experimentais obtidos pelo método gravimétrico e as curvas foram obtidas mediante ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich.

Este comportamento observado nas figuras IV. 6 e 7 das isotermas para CA 3-MEA e Zeolito 13X foi observado por outros estudos. Yue *et al.* (2006) obteve um incremento na capacidade de adsorção de CO₂ em SBA-15 impregnado por TEPA ao elevar a temperatura do experimento de 308 K para 373 K. Xu (2002), utilizando um adsorvente *molecular basket*, verificou uma elevação na capacidade de adsorção com a elevação da temperatura, atingindo um máximo (373 K) e posteriormente uma redução na capacidade adsortiva. As discussões para os estudos referidos atribuem o comportamento à adsorção nos microporos ser controlada pela difusão em baixas temperaturas.

Outros estudos (MAROTO-VALER *et al.*, 2008) atribuem estes comportamento a processos químicos que sejam favorecidos com a elevação da temperatura. Acredita-se que a principal reação entre CO₂ e aminas na ausência de umidade é de a formação de carbonatos (SATYAPAL *et al.*, 2001), que podem ser promovidos com aumento da temperatura (ARENILLAS *et al.*, 2005). Alguns estudos com adsorventes impregnados de grupos amino observam o efeito da água no processo. Em estudos de adsorventes aminados, Satyapal *et al.* (2001) verificaram um incremento maior na capacidade de adsorção de CO₂ na presença de água, comparado a ausência. Ele atribuiu este fato pelo favorecimento da reação entre o CO₂ e a amina para formação de bicarbonatos segundo as reações apresentadas por (IV.1) a (IV.3).



Para este estudo, acredita-se que o processo de adsorção química contribuiu para o comportamento diferenciado dos adsorventes impregnados na captura de CO₂, sendo a reação de formação de carbonato a mais provável para este caso (ausência de umidade). Há possibilidade da contribuição do efeito difusivo, pois foi observado que, para os adsorventes impregnados, uma elevação no tempo do experimento necessário para atingir o equilíbrio, especialmente a baixas temperaturas.

IV.2.1 – Modelos de Equilíbrio de Adsorção

Todos os dados experimentais medidos das isotermas de adsorção foram ajustados às equações de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Toth, pelo método dos mínimos quadrados. Os parâmetros das equações que resultaram em curvas que melhor representaram os dados experimentais estão apresentados nas Tabelas IV.3 a 5.

A análise dos parâmetros obtidos mostra que o adsorvente CA 3 apresenta o maior valor de q_m para o CO₂ nas duas temperaturas (25 e 75 °C), porém com baixo valor de b , o que indica que essa alta capacidade de adsorção de CO₂ somente é alcançada a altas pressões. Este adsorvente pode ser um bom candidato a processos de captura a altas pressões. O Zeolito 13X apresentou valor significativamente alto para o parâmetro b em ambas as temperaturas, podendo-se prever que seu desempenho é melhor a baixas pressões. No entanto, o procedimento de impregnação com aminas deve ser aprimorado em relação aquele descrito neste trabalho como forma de amenizar a redução de capacidade com o aumento de temperatura para que se possa utilizar este material em capturas pós-combustão.

Para os modelos de equações de adsorção analisados, observou-se um melhor ajuste aos pontos experimentais expressos pela equação de Langmuir-Freundlich.

Tabela IV.3 – Parâmetros da Equação de Langmuir.

Material	Temperatura (°C)	Gás	q_m (g/g)	b (bar ⁻¹)	R^2
CA 1	25	CO ₂	0,32	0,55	0,9977
		CH ₄	0,07	0,34	0,9954
		N ₂	0,11	0,09	0,9996
	75	CO ₂	0,26	0,22	0,9977
		CH ₄	0,06	0,13	0,9986
		N ₂	0,02	0,14	0,9997
CA 2	25	CO ₂	0,26	0,66	0,9916
		CH ₄	0,06	0,39	0,9979
		N ₂	0,07	0,14	0,9989

CA 3	75	CO ₂	0,20	0,31	0,9976
		CH ₄	0,05	0,15	0,9999
		N ₂	0,06	0,06	0,9999
	25	CO ₂	0,54	0,16	0,9953
		CH ₄	0,10	0,09	0,9994
		N ₂	0,13	0,04	0,9999
	75	CO ₂	0,32	0,09	0,9989
		CH ₄	0,20	0,02	0,9999
		N ₂	0,44	0,01	0,9999
Zeolito 13X	25	CO ₂	0,25	4,76	0,9368
		CH ₄	0,07	0,17	0,9991
		N ₂	0,06	0,14	0,9999
	75	CO ₂	0,19	2,84	0,9892
		CH ₄	0,04	0,07	0,9999
		N ₂	0,04	0,06	0,9997
CA 3 - MEA	25	CO ₂	0,35	0,14	0,9982
	75	CO ₂	0,23	0,07	0,9999
Zeolito 13 – MEA	25	CO ₂	0,08	4,53	0,9811
	75	CO ₂	0,22	0,50	0,9754

Tabela IV. 4 – Parâmetros da Equação de Langmuir-Freundlich.

Material	Temperatura (°C)	Gás	q_m (g/g)	b (bar ⁻¹)	m_{LF}	R ²
CA 1	25	CO ₂	0,37	0,43	0,82	0,9999
		CH ₄	0,11	0,21	0,74	0,9999
		N ₂	0,15	0,07	0,91	0,9999
	75	CO ₂	0,36	0,16	0,81	0,9999
		CH ₄	0,09	0,14	0,85	0,9999
		N ₂	0,02	0,14	1,00	0,9997
CA 2	25	CO ₂	0,35	0,41	0,69	0,9997

		CH ₄	0,07	0,32	0,83	0,9999
		N ₂	0,09	0,11	0,86	0,9999
	75	CO ₂	0,26	0,24	0,81	0,9998
		CH ₄	0,05	0,15	0,96	0,9999
		N ₂	0,05	0,06	1,02	0,9999
CA 3	25	CO ₂	1,39	0,06	0,70	0,9999
		CH ₄	0,13	0,07	0,90	0,9999
		N ₂	0,13	0,04	1,00	0,9999
	75	CO ₂	0,53	0,05	0,85	0,9999
		CH ₄	0,20	0,02	1,00	0,9999
		N ₂	0,19	0,02	1,08	0,9994
Zeolito 13X	25	CO ₂	0,25	5,19	1,04	0,9371
		CH ₄	0,07	0,16	1,08	0,9994
		N ₂	0,06	0,15	1,04	0,9999
	75	CO ₂	0,22	1,77	0,71	0,9997
		CH ₄	0,03	0,08	1,09	0,9999
		N ₂	0,04	0,07	1,01	0,9996
CA 3 – MEA	25	CO ₂	0,55	0,09	0,81	0,9999
	75	CO ₂	0,24	0,07	0,98	0,9999
Zeolito 13 – MEA	25	CO ₂	0,09	2,25	0,68	0,9975
	75	CO ₂	1,13	0,06	0,51	0,9972

Tabela IV.5 – Parâmetros da Equação de Toth.

Material	Temperatura (°C)	Gás	q_m	b	m_T	R^2
CA 1	25	CO ₂	0,41	0,64	0,65	0,9999
		CH ₄	0,16	0,35	0,45	0,9999

		N ₂	0,22	0,06	0,64	0,9999
	75	CO ₂	0,52	0,19	0,52	0,9992
		CH ₄	0,15	0,088	0,53	0,9996
		N ₂	0,02	0,15	1,09	0,9997
CA 2	25	CO ₂	0,43	1,14	0,45	0,9993
		CH ₄	0,08	0,45	0,64	0,9999
		N ₂	0,13	0,10	0,58	0,9999
	75	CO ₂	0,32	0,32	0,57	0,9997
		CH ₄	0,05	0,15	0,89	0,9999
		N ₂	0,04	0,07	1,22	0,9997
CA 3	25	CO ₂	0,88	0,13	0,61	0,9985
		CH ₄	0,21	0,05	0,58	0,9999
		N ₂	0,11	0,04	1,09	0,9999
	75	CO ₂	0,61	0,05	0,62	0,9997
		CH ₄	0,20	0,02	1,00	0,9999
		N ₂	0,25	0,02	1,27	0,9999
Zeolito 13X	25	CO ₂	0,26	5,14	0,94	0,9370
		CH ₄	0,06	0,15	1,18	0,9995
		N ₂	0,05	0,15	1,17	0,9999
	75	CO ₂	0,22	6,08	0,60	0,9996
		CH ₄	0,03	0,10	1,59	0,9999
		N ₂	0,05	0,05	0,85	0,9999
CA 3 – MEA	25	CO ₂	1,27	0,07	0,41	0,9999
	75	CO ₂	0,27	0,07	0,86	0,9999
Zeolito 13 – MEA	25	CO ₂	0,09	10,28	0,57	0,9982
	75	CO ₂	0,427	0,61	0,46	0,9924

IV.3 – Seletividade Teórica

A partir dos dados de adsorção monocomponente, foi estimada a seletividade teórica do CO₂ com relação aos outros gases, definida como a razão entre as quantidades adsorvidas de cada gás nas amostras para um dado valor de pressão e temperatura. A Tabela IV.6 resume os valores de seletividade do CO₂ em relação aos demais gases encontrados para os adsorventes em estudo a baixas e altas pressões.

Tabela IV.6 – Estimativa de seletividade teórica.

Material	Temperatura	P = 1 bar		P = 10 bar	
		α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
CA 1	25 °C	10,808	5,938	4,883	4,708
	75 °C	17,837	6,079	13,489	4,740
CA 2	25 °C	10,882	5,723	5,163	4,471
	75 °C	13,548	6,737	6,515	4,943
CA 3	25 °C	15,974	9,128	8,758	7,010
	75 °C	5,692	6,212	3,228	3,753
Zeolito 13X	25 °C	25,223	16,638	6,521	5,091
	75 °C	49,689	45,990	10,755	9,677

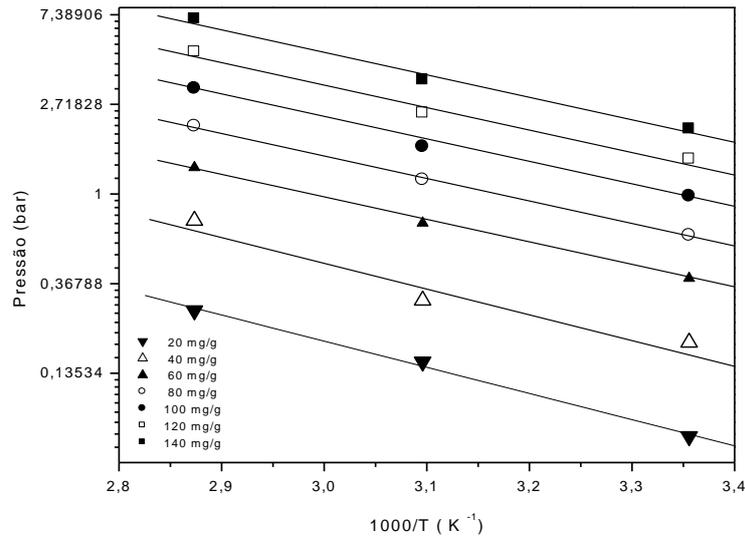
Dentre os carbonos ativados analisados, destaca-se, a 25°C, o carbono ativado comercial CA 3, para o qual se encontra a maior seletividade α_{CO_2/N_2} , em ambas as pressões indicadas, e a maior seletividade α_{CO_2/N_2} a 1 bar. Para análise em 75 °C, observa-se uma brusca redução deste parâmetro, discordando dos demais carbonos ativados que apresentaram uma elevação na seletividade. Analisando todos os adsorventes estudados, o Zeolito 13X exhibe destacada seletividade a baixas pressões, devido a sua forte interação com o CO₂ nestas condições, demonstrada pelo produto ($b \cdot q_m$). Este produto representa a constante de Henry da isoterma a baixas pressões ou a derivada inicial da isoterma. O Zeolito 13X apresenta o maior valor deste parâmetro de todas as amostras estudadas independente das condições de pressão e temperatura.

IV.4 – Entalpias de adsorção

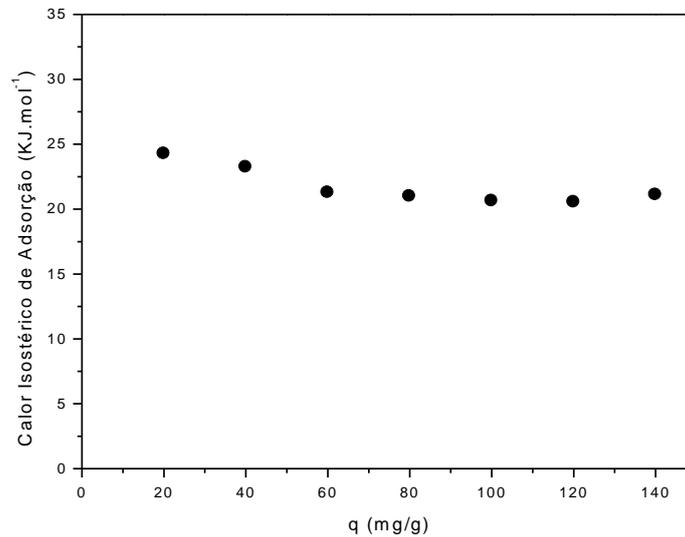
Os valores de entalpias de adsorção são dados fundamentais para diversos processos. As entalpias de adsorção são valores que representam o calor gerado nos processos de adsorção e/ou dessorção, tornando-se básico para estudos de simulação molecular e projeto de sistemas PSA.

O método estudado não realiza a medição direta do calor de adsorção, este valor é obtido de forma indireta com o auxílio de isotermas do mesmo adsorvente em diferentes temperaturas.

O estudo das entalpias de adsorção foi concentrado no adsorvente CA 2 nas temperaturas de 25, 50 e 75 °C. Na Figura IV.9, estão representadas as isosteras de adsorção.



(a)



(b)

Figura IV.9 – (a) Isosteras de adsorção do adsorvente CA 2 frente ao CO₂; (b) calor isostérico de adsorção do adsorvente CA 2 frente ao CO₂.

As primeiras isosteras de adsorção (menores quantidades adsorvidas em excesso) mostradas na Figura IV.9 apresentaram-se mais inclinadas que as demais. Acredita-se que este fato ocorra devido à diferença de entalpia que ocorre entre a adsorção nas primeiras camadas e nas demais camadas. Sendo assim, verifica-se um maior calor de adsorção nas primeiras camadas.

O valor médio de entalpia, gerado com o ajuste linear destes gráficos, foi igual a 21,7 kJ/mol. Este valor reflete o caráter de fisissorção que ocorre com os

adsorventes de carbono ativado comerciais sem nenhuma modificação/funcionalização. Além disto, apresentou valores semelhantes aos encontrados na literatura (HIMENO *et al.*, 2007; JADHAV *et al.*, 2007; HIMINO *et al.*, 2005; CAVENATI *et al.*, 2004; BELMABKHOUT *et al.*, 2009) conforme demonstrado na Tabela IV.7. Nesta tabela, também foram incluídos os valores de calor de adsorção medidos segundo o método das isosteras para outras amostras deste trabalho.

Tabela IV.7 – Calores isotéricos de adsorção de CO₂ medidos para as amostras em estudo e outros referenciados na literatura.

Adsorventes	ΔH_{ads} (KJ/mol)	Referência
CA 1	21,8	Este trabalho.
CA 2	21,7	Este trabalho.
CA 3	24,3	Este Trabalho.
Carbono Ativado Norit	22	HIMENO <i>et al.</i> , 2005.
Carbono Ativado Maxsorb	16,2	HIMENO <i>et al.</i> , 2005.
MCM-41	21,6	BELMABKHOUT <i>et al.</i> , 2009.
Zeolito 13X	32,0	Este trabalho.
Zeolito 13X	37,2	CAVENATI <i>et al.</i> , 2004.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

V.1 – Conclusões

Este estudo teve como finalidade a análise dos adsorventes comerciais e adsorventes modificados na separação de CO₂, frente a CH₄ e N₂. Para tal estudo, mediu-se a capacidade de adsorção destes gases em adsorventes comerciais e em adsorventes com impregnações de grupamentos amina.

Com referência à impregnação dos adsorventes, somente obtiveram-se bons resultados com a modificação quando se utilizou solução impregnante em baixas concentrações seguida de secagem em atmosfera inerte (CA 3 – MEA). Este adsorvente apresentou uma melhoria significativa na capacidade de adsorção em temperatura de 75 °C, passando de 31,31 mg/g em 1 bar para 79,8 mg/g nas mesmas condições, podendo, assim, ser indicado para separação de gases de queima (temperatura elevada, ≈ 100 °C).

Mesmo com esta melhoria na capacidade de adsorção em temperatura de 75 °C, este adsorvente não superou o Zeolito 13X que obteve 142,11 mg/g a 1 bar. Este fato atribui-se ao caráter cristalino e diâmetro de poros adequado, que propicia sua saturação em baixas pressões.

O carbono ativado 3 apresentou elevada capacidade de separação de CO₂ em baixas temperaturas (ambiente) e elevadas pressões (>8 bar) sendo indicados para utilização na purificação de metano (remoção de CO₂) de plataformas *offshore*.

Os processos de captura de CO₂ (PSA, por exemplo) de gases exaustos requerem adsorventes com grande capacidade de adsorção em baixas pressões, sendo indicados os materiais cristalinos (zeolitos, principalmente do tipo 13X). Contudo, estes adsorventes apresentam grande dificuldade de dessorção, sendo necessário um elevado vácuo e/ou aumento da temperatura elevando o custo nos processos.

Uma alternativa é a utilização dos carbonos ativados impregnados por grupamentos doadores de elétrons, como aminas, pois apresentam elevada capacidade de adsorção a temperaturas mais elevadas.

O CA 3 – MEA e o Zeolito 13X – MEA obtiveram maiores capacidades de adsorção em temperatura mais elevada, 75 °C, predominantemente em pressões mais elevadas, ao contrário dos adsorventes comerciais, que obtiveram melhores resultados em 25 °C. Este comportamento é sugestivo de que a incorporação de aminas favorece

outros mecanismos de retenção distintos da fisissorção, provavelmente pela reação do CO₂ com os grupos amino.

V.2 – Sugestões de Trabalhos Futuros

Como sugestões para novos estudos nesta área, temos:

- Aprimorar a técnica de impregnação de grupos amino em carbonos ativados e zeólitos, utilizando soluções impregnantes diluídas e secagem do material em atmosfera inerte;
- Utilizar polímeros aminados, como PEI, para impregnação de adsorventes com estruturas mesoporosas, como SBA-15, MCM-41 e Si-PPH;
- Variar as concentrações destas soluções impregnantes e observar o comportamento da capacidade de adsorção;
- Selecionar os adsorventes impregnados com amina que obtiveram melhores capacidades de adsorção e utilizá-los para observar o comportamento de suas capacidades de adsorção variando-se a temperatura;
- Observar a dessorção destes materiais e sua possibilidade de uso em ciclos. Avaliar o comportamento da capacidade de adsorção em uso prolongado;
- Elucidar possíveis questionamentos de efeito difusivo ou reações de formação de carbonatos e bicarbonatos para a adsorção de CO₂ em adsorventes aminados.

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VI. 1 – Referências Bibliográficas

ABU-ZAHRA, M.R.M., New process concepts for CO₂ post-combustion capture process integrated with co-production of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 3992 – 4004, 2009.

ALBUQUERQUE, M.C.G., JIMÉNEZ-URBISTONDO, I., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., MÉRIDA-ROBLES, J.M., MORENO-TOST, R., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE JR., C.L., MAIRELES-TORRES, P. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, 334, 35-43, 2008.

ALCAÑIZ-MONGE, J., TRAUTWEIN, G., PÉREZ-CADENAS, M., ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C. Effects of compression on the textural properties of porous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, 126, 291–301, 2009.

ARAÚJO, R. S. Alumino e Titanossilicatos Mesoporosos para Aplicações na Fase Líquida em Processos de Catálise e Adsorção de Hidrocarbonetos Poli aromáticos. 2005. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Ceará.

ARENILLAS, A., SMITH, K.M., DRAGE, T.C., SNAPE, C.E. CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials. **Fuel**, 84, 2204–2210, 2005.

AROUA, M.K., DAUD, W.M.A.W., YIN, C.Y., ADINATA, D. Adsorption capacities of carbon dioxide, oxygen, nitrogen and methane on carbon molecular basket derived from polyethyleneimine impregnation on microporous palm shell activated carbon. **Separation and Purification Technology**, 62, 609-613, 2008.

BAGREEV, A., BANDOSZ, T.J. Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbons on Adsorption of Hydrogen Sulfide Foad Adib., *Journal of Colloid and Interface Science* 214, 407–415, 1999.

BASTÍN, L.; BÁRCIA, P.S.; HURTADO, E. J.; SILVA, J.A.C., RODRIGUES, A.E.; CHEN, B. A. Microporous Metal-Organic Framework for Separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by Fixed Adsorption. **Journal of Physical Chemistry C.**, 112, 1575-1581, 2008.

BASTOS-NETO, M., TORRES, A.E.B., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE JR, C.L. Methane Adsorption Storage Using Microporous Carbons Obtained From Coconut Shells. **Adsorption-Journal of The International Adsorption Society**, 11, 911-915, 2005.

BASTOS-NETO, M., CANABRAVA, D.V., TORRES, A.E.B., RODRIGUEZ-CASTELLON, E., JIMENEZ-LOPEZ, A., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE JR., C.L. Effects of textural and surface characteristics of microporous activated carbons on the methane adsorption capacity at high pressures. **Applied surface science**, 253, 5721-5725, 2007.

BASU, A.; AKHTAR, J.; RAHMAN, M.H.; ISLAM, M.R. A review of separation of gases using membrane systems. **Petrol. Sci. Technol.**, 22, 1343–1368, 2004.

BELMABKHOUT, Y., SERNA-GUERRERO, R., SAYARI, A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Science** 64, 3721 – 3728, 2009.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. Theory of the Van der Waals adsorption of gases. **J. Am. Chem. Soc.**, 62, 1723–1732, 1940.

BHATTACHARYA, S., COASNE, B., HUNG, F.R., GUBBINS, K.E. Modeling Micelle-Templated Mesoporous Material SBA-15: Atomistic Model and Gas Adsorption Studies. **Langmuir**, 25, 5802–5813, 2009.

CAVALCANTE Jr., C. L., Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese Submetida a Concurso Público para Professor Titular, UFC - Fortaleza (1998).

CAVENATI, S., GRANDE, C.A., RODRIGUES, A.E. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolites 13X at high pressures. **J. Chem. Eng.** 49, 1095–1101, 2004.

CHATTI, R., BANSIWAL, A.K., THOTE, J.A., KUMAR, V., JADHAV, P., LOKHANDE, S.K., BINIWALE, R.B., LABHSETWAR, N.K., RAYALU, S.S. Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, 121, 84–89, 2009.

CHEN, J., LOO, L.S., WANG, K. High-pressure CO₂ adsorption on a polymer-derived carbon molecular sieve. **Journal of chemical and engineering**, 53, 2–4, 2008.

CHOI, S., DRESE, J.H., JONES, C.W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. **ChemSusChem**, 2, 796–854, 2009.

CHOU, C.T., CHEN, C.Y. Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption. **Separation and Purification Technology**, 39, 51–65, 2004.

CONINCK, H., STEPHENS, J.C., METZ, B. Global learning on carbon capture and storage: A call for strong international cooperation on CCS demonstration. **Energy Policy**, 37, 2161–2165, 2009.

CUI, X.J., BUSTIN, R.M., DIPPLE, G. Selective transport of CO₂, CH₄ and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data. **Fuel**, 83, 293–303, 2004.

DAVINI P. Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash. **Carbon**, 40, 1973–1979, 2002.

DAVISON, J.; FREUND, P.; SMITH, A. **Putting Carbon Back Into the Ground**. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2001.

DOMBROWSKI, R. J., LASTOSKIE, C. M., HYDUKE, D. R. The Horvath–Kawazoe method revisited. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 31, 23–39, 2001.

EBNER A.D., RITTER J.A. State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries. **Separation science and technology**, 44, 1273–1421, 2009.

ESSENHIGH, R.H. Potential Dependence of Global Warming on the Residence Time (RT) in the Atmosphere of Anthropogenically Sourced Carbon Dioxide. **Energy & Fuels**, 23, 2773–2784, 2009.

FIGUEROA, J.D. FOUT, T., PLASYNSKI, S., MCILVRIED, H., SRIVASTAVA, R.D. Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **Int. J. of Greenhouse gas control**, 2, 9 – 20, 2008.

GADIOU, R. The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, 79, 121–128, 2005.

GARG, A., SHUKLA, P.R. Coal and energy security for India: Role of carbon dioxide (CO₂) capture and storage (CCS). **Energy**, 34, 1032-1041, 2009.

GARGIULO, N., CAPUTO, D., COLELLA, C. Preparation and characterization of polyethylenimine-modified mesoporous silicas as CO₂ sorbents. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 170, 1938-1943, 2007.

GHOSAL, R., SMITH, D.M. Micropore characterization using the Dubinin-Astakhov equation to analyze high pressure CO₂ (273 K) adsorption data. **Journal of Porous Materials**, 3, 247-255, 1996.

HAMON L., LLEWELLYN P.L., DEVIC T., GHOUFI, A., CLET, G., GUILLERM, V., PIRNGRUBER, G.D., MAURIN, G., SERRE, C., DRIVER, G., van BEEK, W., JOLIMAITRE, E., VIMONT, A., DATURI, M., FERREY, G. Co-adsorption and Separation of CO₂-CH₄ Mixtures in the Highly Flexible MIL-53(Cr) MOF. **Journal of the american chemical society**, 131, 17490-17499, 2009.

HIMENO, S., TOMITA, T., SUZUKI, K., YOSHIDA, S. Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, 98, 62–69, 2007.

HIMENO, S., KOMATSU, T., FUJITA, S. High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. **J. Chem. Eng.**, 50, 369–376, 2005.

HIYOSHI N., YOGO K., YASHIMA T. Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15. **Microporous and mesoporous materials**, 85, 357-365, 2005.

HU, Z., VANSANT, E. F. Synthesis and characterization of a controlled-micropore-size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell. **Microporous Materials**, 3, 603-612, 1995.

HUANG H.Y., YANG R.T., CHINN D., MUNSON, C.L. Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas. **Industrial & engineering chemistry research**, 42, 2427-2433, 2003.

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima – **Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima**: Paris, 2007.

JADHAV, P. D., CHATTI, R. V., BINIWALE, R.B., LABHSETWAR, N.K., DEVOTTA, S., RAYALU, S.S. Monoethanol Amine Modified Zeolite 13X for CO₂ Adsorption at Different Temperatures. **Energy & Fuels**, 21, 3555–3559, 2007.

JACIELLO, J., THOMMES, M. Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. **Carbon**, 42, 1227-1232, 2004.

JANG, H.T., PARK, Y., KO, Y.S., LEE, J.Y., MARGANDAN, B. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO₂ adsorption. **Int. J. Greenhouse Gas Control**, 3, 545-549, 2009.

JIMENEZ-JIMENEZ, J., RUBIO-ALONSO, M., QUESADA, D.E., RODRIGUEZ-CASTELLON, E., JIMENEZ-LOPEZ, A. Synthesis and characterisation of acid mesoporous phosphate heterostructure (PPH) materials. **J. Mater. Chem.**, 15, 3466–3472, 2005.

KANEKO, K. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts. **Journal of Membrane Science**, 96, 59-89, 1994.

KANNICHE, M., GROS-BONNIVARD, R., JAUD, P., VALLE-MARCOS, J., AMANN, J.M., BOUALLOU, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. **Applied Thermal Engineering**, 30, 53–62, 2010.

KARATEPE, N., ORBAK, I., YAVUZ, R., OZYUGURAN, A. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties. **Fuel**, 87, 3207–3215, 2008.

KHATRI, R.A., CHUANG, S.S.C., SOONG, Y., GRAY, M. Thermal and Chemical Stability of Regenerable Solid Amine Sorbent for CO₂ Capture. **Energy & Fuels**, 20, 1514-1520, 2006.

KLINIK, J. The comparison of various methods used for the determination of mesopore structure of porous solids. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 87, 119-128, 1994.

KRUPA, S.V., KICKERT, R.N. The greenhouse effect: Impacts of ultraviolet-B (UV-B) radiation, carbon dioxide (CO₂) and ozone (O₃) on vegetation. **Environmental Pollution**, 61, 263-393, 1989.

LAWAL, A., WANG, M., STEPHENSON, P., YEUNG, H. Dynamic modelling of CO₂ absorption for post combustion capture in coal-fired power plants. **Fuel**, 88, 2455–2462, 2009.

LI J., WU E.D. Adsorption of hydrogen on porous materials of activated carbon and zeolite NaX crossover critical temperature. **Journal of supercritical fluids**, 49, 196-202, 2009.

LU, J. CHOI, Y.J., FANG, Z.Z., SOHN, H.Y., RONNEBRO, E. Hydrogen Storage Properties of Nanosized MgH-0.1TiH₂ Prepared by Ultrahigh-Energy-High-Pressure Milling. **Journal of the American Chemical Society**, 131, 15843-15852, 2009.

MAROTO-VALER, M.M., LU, Z., ZHANG, Y., TANG, Z. Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes. **Waste Management** 28, 2320–2328, 2008.

McCABE, R.W. clay-catalyzed and zeolite-catalyzed cyclic anhydride formation. **Journal of chemical research**, 11, 356-357, 1985.

MEREL, J., CLAUSSE, M., MEUNIER, F. Experimental Investigation on CO₂ Post-Combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 47, 209-215, 2008.

METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H. LOOS, M.; MEYER, L. Cambridge University Press, UK. **Carbon Dioxide Capture and Storage - IPCC**, 2005.

MILLWARD, A.R., YAGHI, O.M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. **J. Am. Chem. Soc.** 127, 17998–17999, 2005.

MIYATA, T., ENDO, A., OHMORI, T., AKIYA, T., NAKAIWA, M. Evaluation of pore size distribution in boundary region of micropore and mesopore using gas adsorption method. **Journal of Colloid and Interface Science**, 262, 116-125, 2003.

NEVES, S. B.; MEDEIROS, A. C. G.; MUSTAFÁ, G. S. Captura de CO₂ - Tecnologias para a Separação de CO₂ de Correntes Industriais Gasosas. in: **I - Seminário Brasileiro sobre Sequestro de Carbono e Mudanças Climáticas**. Natal/RN. Abril/2007.

PÉREZ-MENDOZA, M., SCHUMACHER, C., SUAREZ-GARCIA, F., ALMAZAN-ALMAZAN, M.C., DOMINGO-GARCIA, M., LOPEZ-GARZON, F.J., SEATON, N.A. Analysis of the microporous texture of a glassy carbon by adsorption measurements and Monte Carlo simulation. Evolution with chemical and physical activation. **Carbon**, 44, 638–645, 2006.

PRATEORIUS, B., SCHUMACHER, K. Greenhouse gas mitigation in a carbon constrained world: The role of carbon capture and storage. **Energy Policy**, 37, 5081–5093, 2009.

REZAEI, F., WEBLEY, P. Review – Structured adsorbents in gas separation processes. **Separation and Purification Technology**, 70, 243-256, 2010.

RIBEIRO, R.P., SAUER, T.P., LOPES, F.V., MOREIRA, R.F., GRANDE, C.A., RODRIGUES, A.E. Adsorption of CO₂, CH₄ and N₂ in Activated Carbon Honeycomb Monolith. **J. Chem. Eng.**, 53, 2311-2317, 2008.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders & Porous Solids**. San Diego: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Properties**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANDRU, M., HAUKEBO, S.H., HAGG, M.B. Composite hollow fiber membranes for CO₂ capture. **Journal of membrane science**, 346, 172-186, 2010.

SATYAPAL, S., FILBURN, T., TRELA, J., STRANGE, J. Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications. **Energy Fuels**, 15, 250–255, 2001.

SERREFE, M.C. Understanding Recent Climate Change. **Conservation Biology**, 24, 10–17, 2010.

SHAH P., SRIDEVI N., PRABHUNE A., RAMASWAMY, V. Structural features of Penicillin acylase adsorption on APTES functionalized SBA-15. **Microporous and mesoporous materials**, 116, 157-165, 2008.

SHAO, W., ZHANG, L., LI, L., LEE, R.L.. Adsorption of CO₂ and N₂ on synthesized NaY zeolite at high Temperatures. **Adsorption**, 15, 497–505, 2009.

SHEKHAWAT, D.; LUEBKE, D.R.; PENNLIN, H.W. **A review of carbon dioxide selective membranes a topical report**. Report, 2003.

SIRIWARDANE, R.S., SHEN, M.S., FISHER, E.P., POSTON, J.A. **Energy Fuels**, 15, 279–284, 2001.

SON, W.J., CHOI, J.S., AHN, W.S., Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, 113, 31–40, 2008.

STAUDT, R., Dreisbach, F., Keller, J.U. Characterization of Activated Carbon (Norit R1 Extra) by Adsorption Equilibria, Impedance Spectroscopy and ESCA-Measurements. **Conference Carbon**, Pennsylvania, EUA, Julho/1997.

STEFANI, V., BABA-AHMED, A., RICHON, D. Experimental determination of carbon dioxide and nitrous oxide co-solubility in liquid oxygen. **Fluid Phase Equilibria**, 207, 131–142, 2003.

THITAKAMOL, B., VEAWAB, A. Foaming model for CO₂ absorption process using aqueous monoethanolamine solutions. **Colloids and surfaces a-physicochemical and engineering aspects**, 349, 125-136, 2009.

THOTE, J.A., IYER, K.S., CHATTI, R. *et al.* *In situ* nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. **Carbon**, 48, 396-402, 2010.

TUINIER, M.J., van SINT ANNALANDA, M., KRAMERB, G.J., KUIPERS, J.A.M. Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds. **Chemical Engineering Science**, 65, 114 – 119, 2010.

VAN DER VAART, R., HUISKES, C., BOSCH, H., REITH, T. Preparation and characterization of novel CO₂. **Adsorption**, 6, 311–323, 2000.

WAJIMA T, IKEGAMI Y. Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion. **Ceramics international**, 35, 2983-2986 , 2009.

WANG Z.Q., COHEN S.M. Modulating Metal-Organic Frameworks To Breathe: A Postsynthetic Covalent Modification Approach. **Journal of the american chemical society**, 131, 16675–16677, 2009.

XU, X.C., Song, C.S., Andresen, J.M., Miller, B.G., Scaroni, A.W. “Molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, 62, 29–45, 2003.

XU, X.C. , SONG, C., ANDRESEN, J.M., MILLER, B.G., SCARONI, A.W. Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO₂ Capture. **Energy & Fuels**, 16, 1463-1469, 2002.

YANG, D., ZHI WANG, Z. Potential of Two-Stage Membrane System with Recycle Stream for CO₂ Capture from Postcombustion Gas. **Energy Fuels**, 23, 4755–4762, 2009.

YUE, M.B., CHUN, Y., CAO, Y., DONG, X., ZHU, J.H. CO₂ Capture by As-Prepared SBA-15 with an occluded organic template. **Adv. Funct. Mater.**, 16, 1717-1722, 2006.

ZANOTA, M.L., HEYMANS, N., GILLES, F., SU, B.L., FRERE, M. De WEIRELD, G. Adsorption Isotherms of Pure Gas and Binary Mixtures of Air Compounds on Faujasite Zeolite Adsorbents: Effect of Compensation Cation. **J. Chem. Eng.**, 55, 448–458, 2010.

ZHANG Y.Q., WANG S.J., WANG J.W., Lou, L.L., Zhang, C., Liu, S.X. Synthesis and characterization of Zr-SBA-15 supported tungsten oxide as a new mesoporous solid acid. **Solid state sciences**, 11, 1412-1418, 2009.

ZHAO, D., FENG, J., HUO, Q., MELOSH, N., FREDRICKSON, G.H., CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, 279, 548 INCLUIR PAGINA FINAL, 1998.

ZHOU, L., LIU, X., LI J., WANG, N., WANG Z., ZHOU, Y. Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H₂, N₂, O₂, CH₄ and CO₂. **Chem. Phys. Lett.**, 413, 6–9, 2005.

VI.2 – Créditos de Figuras

Página 17. Carbono Ativado [imagem online]. Disponível em www.carbonresources.com/images/activated_carbon-1.jpg [Acessado 05 jan 2010].

Página 17. Zeolito tipo A [imagem online]. Disponível em http://www.molecularsieve.org/image/Zeolite_Molecular_Sieve_A.gif [Acessado 05 jan 2010].

Página 17. Zeolito tipo X [imagem online]. Disponível em http://www.molecularsieve.org/image/Zeolite_Molecular_Sieve_B.gif [Acessado 05 jan 2010].

Página 17. Micrografia de carbono ativado [imagem online]. Disponível em http://www.chemistryland.com/CHM107Lab/Exp01_AirFilter/Lab/Exp1_Air.html [Acessado 05 jan 2010].

Página 37. SBA – 15 [imagem online]. Disponível em <http://www.fundp.ac.be/facultes> [acessado 05 jan 2010].

Página 37. JIMENEZ-JIMENEZ, J., RUBIO-ALONSO, M., QUESADA, D.E., RODRIGUEZ-CASTELLON, E., JIMENEZ-LOPEZ, A. Synthesis and characterisation of acid mesoporous phosphate heterostructure (PPH) materials. **J. Mater. Chem.**, 15, 3466–3472, 2005.

CAPÍTULO VII – ANEXOS

VII. 1 – Anexos

Neste capítulo se apresentam os resultados obtidos para as amostras impregnadas com APD e TEA que não apresentaram resultados satisfatórios. Na Tabela VII.1. observa-se uma reduzida área superficial específica, provavelmente devido o entupimento dos poros ocorrido durante o processo de impregnação que utilizou soluções concentradas (98% de pureza) e secagem em atmosfera oxidativa.

Tabela VII.1 - Características texturais dos adsorventes impregnados a partir de isotermas de N₂ a 77 K.

Adsorventes	Área Superficial Específica BET (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Diâmetro médio de Poros (Å)
CA 3 – APD	5	0,008	0,001	37,3
CA 3 – TEA	8	0,018	0,003	41,3

Tabela VII.2 – Capacidade de adsorção de carbonos ativados impregnados.

Adsorventes	Capacidade de adsorção (mg/g)				Referências
	25 °C		75 °C		
	1 bar	10 bar	1 bar	10 bar	
CA 3 – APD	6	24	2	11	Este estudo
CA 3 – TEA	14	158	12	134	Este estudo

Tabela VII.3 – Parâmetros da Equação de Langmuir para adsorventes impregnados com APD e TEA.

Material	Temperatura (°C)	Gás	q_m (g/g)	b (bar ⁻¹)	R^2
CA 3 - APD	25	CO ₂	0,04	0,14	0,9864
		N ₂	0,00	0,58	0,9876
	75	CO ₂	0,01	0,14	0,9961
		N ₂	0,00	0,09	0,9602
CA 3 - TEA	25	CO ₂	1,09	0,01	0,9922
		CH ₄	0,26	0,02	0,9923

		N ₂	0,21	0,07	0,9671
		CO ₂	1,10	0,01	0,9954
	75	CH ₄	0,42	0,01	0,9994
		N ₂	0,25	0,04	0,9854

Tabela VII.4 – Parâmetros da Equação de Langmuir-Freundlich para os carbonos ativados impregnados com APD e TEA.

Material	Temperatura (°C)	Gás	q_m (g/g)	K_{LF} (bar ⁻¹)	m_{LF}	R ²
CA 3 – APD	25	CO ₂	0,11	0,05	0,72	0,9914
		N ₂	0,00	0,74	1,50	0,9981
	75	CO ₂	0,01	0,14	1,00	0,9961
		N ₂	0,00	0,08	0,96	0,9602
CA 3 – TEA	25	CO ₂	0,46	0,02	1,24	0,9990
		CH ₄	0,27	0,02	1,15	0,9993
		N ₂	0,55	0,01	1,10	0,9978
	75	CO ₂	0,29	0,03	1,44	0,9915
		CH ₄	0,19	0,02	1,10	0,9997
		N ₂	0,30	0,02	1,20	0,9991

Tabela VII.5 – Parâmetros da Equação de Toth.

Material	Temperatura (°C)	Gás	q_m (g/g)	K_T (bar ⁻¹)	m_T	R ²
CA 3 – APD	25	CO ₂	0,04	0,19	0,64	0,9848
		N ₂	0,00	0,45	2,46	0,9995
	75	CO ₂	0,02	0,14	0,93	0,9961
		N ₂	0,00	0,09	0,95	0,9601
CA 3 – TEA	25	CO ₂	0,69	0,02	1,67	0,9946
		CH ₄	0,16	0,04	1,78	0,9932

75	N ₂	0,16	0,06	2,57	0,9917
	CO ₂	0,62	0,02	1,55	0,9966
	CH ₄	0,14	0,03	1,77	0,9993
	N ₂	0,15	0,06	2,39	0,9959

Tabela VII.6 – Estimativa de seletividade teórica para CA 3 – APD e CA 3 – TEA.

Material	Temperatura	P = 1 bar		P = 10 bar	
		α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
CA 3 – APD	25 °C	2,253	-	3,808	-
	75 °C	20,016	-	11,629	-
CA 3 – TEA	25 °C	1,433	2,565	1,4948	2,529
	75 °C	1,172	2,098	1,266	2,143

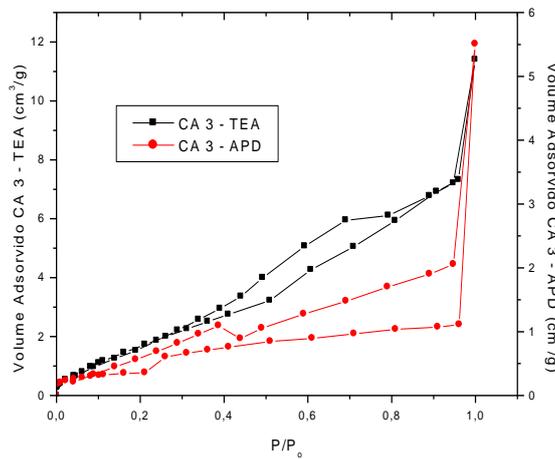


Figura VII.1 – Isotherma de adsorção de N₂ a 77 K para carbono ativado impregnado com APD e TEA.

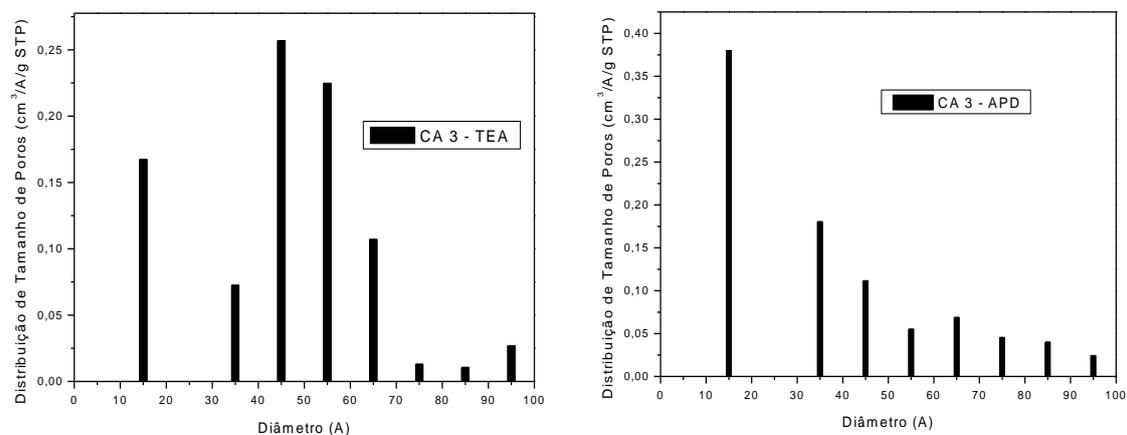


Figura VII.2 – Distribuição de tamanho de poros pelo método DFT para carbono ativado impregnado com APD e TEA.

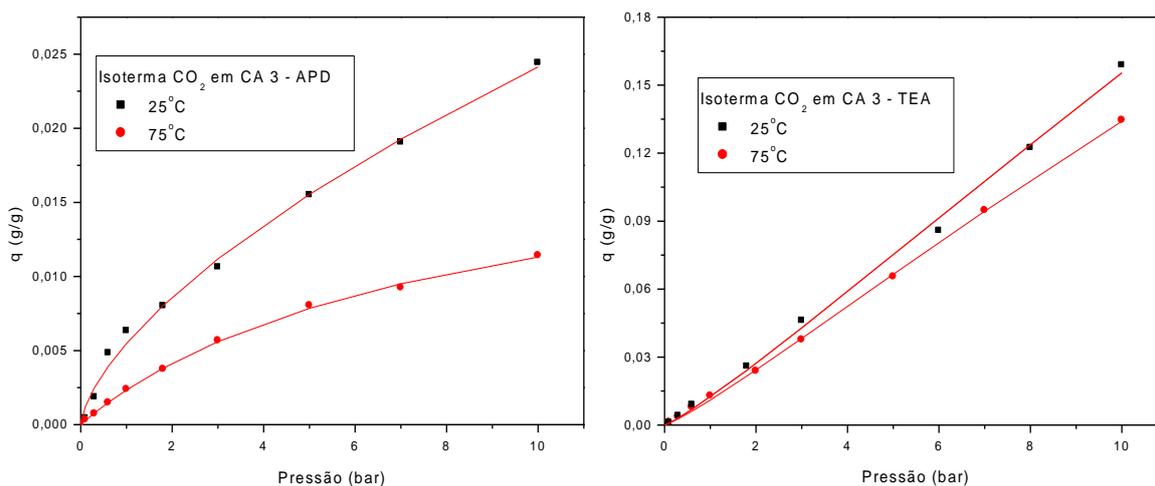


Figura VII.3 – Isotherma de adsorção monocomponente para os carbonos ativados impregnados com APD e TEA.