



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

ADRIANO ERIQUE DE OLIVEIRA LIMA

**ESTUDO DA CAPTURA DE CO₂ UTILIZANDO ADSORVENTES
MODIFICADOS VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR**

FORTALEZA

2012

LIMA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

2012

ADRIANO ERIQUE DE OLIVEIRA LIMA

ESTUDO DA CAPTURA DE CO₂ UTILIZANDO ADSORVENTES MODIFICADOS
VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio
Pereira de Lucena

FORTALEZA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

L696e Lima, Adriano Erique de Oliveira.
Estudo da captura de CO₂ utilizando adsorventes modificados via simulação molecular. /
Adriano Erique de Oliveira Lima – 2012.
117 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2012.

Área de Concentração: processos químicos e bioquímicos.

Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Modelos moleculares. I. Título.

ADRIANO ERIQUE DE OLIVEIRA LIMA

ESTUDO DA CAPTURA DE CO₂ UTILIZANDO ADSORVENTES MODIFICADOS
VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Programa de Pós –
Graduação em Engenharia Química, da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química. Área de
concentração: Processos Químicos e
Bioquímicos.

Aprovada em: 30 / 07 / 2012.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



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



Prof. Dr. Luciano Costa Almeida
Universidade Federal do Pernambuco (UFPE)

A minha maravilhosa esposa Roseane.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida.

A minha amada esposa Roseane Saraiva de Santiago Lima, que ao longo desses dois anos de mestrado, foi companheira e grande incentivadora nesta caminhada. Amo-te zizinha.

Aos meus pais José Arimar de Lima e Maria Edieuma de Oliveira, pela educação e amor sempre ofertado ao longo da vida, renunciando por muitas vezes de seus próprios objetivos para que eu possa realizar os meus.

Gostaria de agradecer especialmente ao professor Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, pelo empenho e paciência na orientação desse trabalho. Ficarão na memória as diversas e longas discussões sobre a temática da MEA que, quase sempre, findavam em prazerosas gargalhadas, porém, sempre com dicas e sugestões dignas dos grandes pesquisadores. Muito obrigado professor Mardônio.

Sinceros agradecimentos ao professor Dr. Moisés Bastos Neto pela enorme contribuição neste trabalho e pelas valiosas sugestões na finalização do mesmo. Muito obrigado professor Moisés.

A professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo pelas sugestões neste trabalho e pelo conhecimento transmitido em vários momentos durante minha formação profissional. Muito obrigado professora Diana.

Ao professor Dr. Luciano Costa Almeida pelas contribuições e sugestões na finalização deste trabalho. Muito obrigado professor Luciano.

Ao professor Dr. Stefano Brandani, Diretor de Pesquisa da Escola de Engenharia da *University of Edinburgh - UK*, pela honra em assistir o exame de qualificação deste trabalho e engrandecer o mesmo com suas sugestões. *Grazie Maestro*.

Ao “mega-cluster” do Laboratório de Modelagem e Visualização 3D, escalados com: Victor Aias, Daniel Vasconcelos, Pedro Felipe, Paulo Mileo, Felipe Crisóstomo, Luis Henrique, Rafael Vasconcelos e Leon Torres. Amigos que contribuíram diretamente para a realização deste trabalho. Muito obrigado a todos.

Ao amigo José Carlos Alexandre de Oliveira, Doutorando do Instituto de Física Aplicada da *Universidad de San Luis - Argentina*, por toda contribuição neste trabalho. *Muchas Gracias*.

Aos grandes amigos Frederico Ribeiro do Carmo (filho) e Sr. Fábio Felipe do Carmo (pai) não só pelo incentivo no desenvolvimento deste trabalho, mas principalmente por sempre me fazerem sentir em casa, mesmo estando 440 km de distância da mesma. Amigos que jamais serão esquecidos.

Agradecimentos também aos amigos do DEQ – GPSA, Diego Romão, Carolina Veloso, Flávio Albuquerque, Eurânio Aguiar e Wilton Silva por compartilharem dúvidas, anseios e alegrias no decorrer dessa jornada.

Aos amigos do IFCE – *campus* Iguatu por toda ajuda, especialmente: Dijalma Honório, Ivam Holanda, Gilcimar Alves, Marccone Sampaio, Jerciano Feijó, Germano Gomes, Andréia Araújo, Helba Palácio, Adonay Loiola, Paulize Ramos e Marcelo Parente.

“Professor John Pople, I have tried to describe in a few words how Professor Kohn’s and your work has led to a new revolution in chemistry. You have fundamental contributions to the field of quantum chemistry, with the results that chemists and biochemists today have a new tool, which they can use to study chemical phenomena at a molecular level. This is an outstanding achievement. On behalf of the Royal Swedish Academy of Sciences, I wish to convey to you our warmest congratulations, and I now ask you to receive the Prize from the hands of His Majesty the King¹

¹Professor Björn Roos - Discurso de premiação do prêmio Nobel de Química em 1998 aos cientistas Walter Kohn e John Pople pelas contribuições na química computacional.

RESUMO

Os altos níveis de emissão de CO₂ neste último século têm gerado alerta e preocupação às autoridades a nível mundial. Incentivos para desenvolver tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ ganham destaque nesse cenário. Dentre as alternativas viáveis para captura do referido gás está o processo de adsorção. A literatura é vasta nos estudos experimentais de adsorção de CO₂ em diversos materiais impregnados, entretanto poucos trabalhos se dedicam ao entendimento dos fenômenos em nível atômico. O presente estudo objetiva investigar a adsorção de CO₂ em faujasitas do tipo X e carbonos ativados impregnados com monoetanolamina (MEA), mediante o uso de simulação molecular. Para isso, modelos de MEA, CO₂, faujasita e carbono ativado foram elaborados. Para a faujasita, construiu-se a estrutura com base nos dados cristalográficos reportados na literatura. No carbono ativado, os poros foram representados pelo modelo de placas paralelas de grafeno e realizou-se o estudo em três tamanhos característicos (8,9, 18,5, 30,9 Å) de modo a representar distintas regiões de adsorção e também permitir correlacionar dados com o carvão comercial WV-1050. A molécula de CO₂ foi construída com os modelos de 3 centros (ensaios em faujasitas) e de 1 centro (ensaios em carbonos ativados). Os adsorventes foram carregados com quantidades crescentes de MEA e o impacto desta adição foi avaliado através do levantamento de novas isotermas de CO₂ utilizando-se o método de Monte Carlo no *ensemble* Grande Canônico (GCMC). Com o modelo proposto faujasita/MEA/CO₂, foi possível reproduzir a tendência experimental de redução de adsorção de CO₂ com aumento da concentração de MEA, em concordância com resultados experimentais apresentados na literatura. Em carbonos ativados, observou-se que os valores de CO₂ adsorvidos a alta pressão (acima de 4 bar) sempre decaíam com o carregamento de MEA para ambos os poros, como foi evidenciado experimentalmente em carbonos reais. No entanto, a simulação revelou que as quantidades adsorvidas a baixa pressão (abaixo de 1 bar) são maiores quando se adiciona monoetanolamina ao material carbonoso. Os resultados, com base nas técnicas aplicadas nesse estudo, indicam que os sistemas NaX e carbono ativado modificados com MEA são pouco viáveis para captura de CO₂ no que diz respeito ao critério isolado de capacidade de adsorção.

Palavras-Chaves: Adsorção de CO₂; Adsorventes modificados; Monoetanolamina; Simulação Molecular.

ABSTRACT

The high levels of CO₂ emissions over the last century have generated concern and alert worldwide. Incentives to promote technologies for CO₂ capture and storage are highlighted in this situation. Among the viable alternatives to capture that gas is the adsorption process. The literature contains many experimental studies of CO₂ adsorption in various impregnated materials, despite that, few papers are devoted to the understanding of such phenomena at the atomic level. This study investigates the CO₂ adsorption in X-faujasites and activated carbons impregnated with monoethanolamine (MEA) using molecular simulation. Thus, models of MEA, CO₂, faujasite and activated carbon were proposed. For faujasite, the structure was modeled based on the crystallographic data reported in the literature. For activated carbon, the pores were represented by the slit pores model of graphene and the study was conducted in three pore sizes (8.9, 18.5, 30.9 Å) to represent different regions of the adsorption and also allow for data correlation with the commercial activated carbon WV-1050. The CO₂ molecule was modeled in the three-centers (faujasites tests) and one-center (carbons tests) models. The adsorbents were loaded with increasing amounts of monoethanolamine and the impact of this addition was evaluated through a set of simulated CO₂ isotherms using the Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) method. With the model faujasite/MEA/CO₂, it was possible to reproduce the decreasing experimental CO₂ adsorption with increased MEA concentration. In carbons, it was observed that the values of adsorbed CO₂ at high pressure (above 4 bar) always decrease with MEA increasing loadings for both pores, as verified experimentally in real carbons. However, the simulation has shown that the amount adsorbed at low pressures (below 1 bar) is enhanced with monoethanolamine concentration in carbonaceous material. These results, considering the techniques used in this study, indicate that the activated carbon and NaX systems modified with monoethanolamine are unfeasible for capturing CO₂ if adsorption capacity is the only criterion to take into account.

Keywords: CO₂ Adsorption; Modified adsorbents; Monoethanolamine; Molecular Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II

Figura II.1 – Estimativa do consumo mundial de energia (quatrilhões de BTU) entre 1990 – 2035.

Figura II.2 – Ilustração das medidas mitigadoras de Pacala e Socolow.

Figura II.3 – Opções de armazenamento geológico de CO₂.

Figura II.4 – Fluxograma ilustrativo das rotas de processos de combustão com possibilidades de captura de CO₂.

Figura II.5 – Diagrama ilustrativo do processo da captura de CO₂ por absorção.

Figura II.6 – Ilustração do processo da captura de CO₂ por membranas.

Figura II.7 Ilustração do processo de separação por criogenia.

Figura II.8 – Classificação das isoterms de adsorção.

Figura II.9 – Estrutura da faujasita.

Figura II.10 – Número de artigos publicados relacionados a captura de CO₂ utilizando adsorventes funcionalizados com aminas.

Figura II.11 – Ilustração da *ensemble* grande canônico.

Figura II.12 – Ilustração dos termos do potencial intramolecular.

Figura II.13 – Ilustração das forças atrativas, repulsivas e potencial de Lennard-Jones.

Figura II.14 – Ilustração dos movimentos no *ensemble* grande canônico.(a,c) – Criação de moléculas, (b,d) – Extinção de moléculas.

Capítulo III

Figura III.1 – Dados de ELV da MEA simulado e experimental.

Figura III.2 – Representação da molécula de MEA antes das minimizações.

Figura III.3 – Representação da estrutura de CO₂: (a) – Modelo de 3 Centros, (b) – Modelo de 1 Centro.

Figura III.4 – Descrição dos sítios cristalográficos I, I', II e III para os cátions na janela.

Figura III.5 – Ilustrações das aberturas na estrutura da fajausita.

Figura III.6 – Representação molecular do carbono ativado.

Figura III.7 – Representação do tamanho do poro acessível para adsorção.

Figura III.8 – Ilustração da Superfície de Connolly.

Capítulo IV

Figura IV.1 – Representação espacial da estrutura da MEA após as otimizações (Branco – Hidrogênio; Azul escuro - Nitrogênio; Cinza - Carbono; Vermelho - Oxigênio).

Figura IV.2 – Representação da estrutura definitiva da MEA (Branco - Hidrogênio; Azul escuro - Nitrogênio; Cinza - Carbono; Vermelho - Oxigênio).

Figura IV.3 – Desvio do comprimento H-H na estrutura simulada e experimental.

Figura IV.4 – Ilustração do bloqueio dos sítios da faujasita. Amarelo - Silício; Vermelho - Oxigênio; Rosa - Alumínio; Azul claro - bloqueio; Roxo - Sódio (sítios I e II); Verde - Sódio (sítio III).

Figura IV.5 – Comparação entre dados simulados e experimentais de adsorção de CO₂ em faujasitas. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força: Definido pelas Tabelas III. 3 (CO₂) e IV.2 (FAU); *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.6 – Influência do valor de corte na adsorção de CO₂ em faujasitas. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força: Definido pela Tabela III. 3 (CO₂) e IV.2 (UFF); *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.7 – Ajuste do modelo faujasita/CO₂ a baixa pressão. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de Força – Definido pelas Tabelas III.3 (CO₂) e III.5 (FAU). *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.8 – Ocupação da *supercage* com a molécula de CO₂.

Figura IV.9 – Ajuste do modelo faujasita/CO₂ a alta pressão. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de Força – Definido pelas Tabelas III.3 (CO₂) e III.5 (FAU). *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.10 – Impregnação de MEA em faujasita. Dados: Temperatura – 25 °C; Pressão – 0,05 kPa; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.3 (CO₂) e III.5 (FAU); *Ensemble*: μ VT. Amarelo - Silício; Vermelho - Oxigênio; Rosa - Alumínio; Azul claro - bloqueio; Roxo - Sódio (sítios I e II); Verde - Sódio (sítio III); Cinza - Carbono; Azul escuro - Nitrogênio; Branco - Hidrogênio.

Figura IV.11 – Coleção de isotermas de adsorção de CO₂ simuladas nas proporções de 0-100% em massa de MEA na estrutura do cristal. (-■-) 0% MEA, (-◆-) 10% MEA, (-▲-) 20% MEA, (-▼-) 30% MEA, (-◀-) 40% MEA, (-▶-) 50% MEA, (-◆-) 60% MEA, (-●-) 70% MEA, (-●-) 80% MEA, (-*-) 90% MEA, (-●-) 100% MEA. Dados: Temperatura – 25

°C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.3 (CO₂) e III.5 (FAU);
Ensemble: μ VT.

Figura IV.12 – Comparação entre resultado teóricos e experimentais.

Figura IV.13 – Adsorção de CO₂ em faujasitas com diferentes valores de epsilon (ϵ) para a MEA. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.3 (CO₂), III.5 (FAU) e III.8 (MEA_v); *Ensemble*: μ VT. (a) – FAU-10%-MEA; (b) – FAU-40%-MEA; (c) – FAU-70%-MEA; (d) – FAU-100%-MEA.

Figura IV.14 – Representação de impregnação com MEA no poro de $H_c = 8,9$. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: NVT. (a) 1 molécula; (b) 30 moléculas; (c) 60 moléculas.

Figura IV.15 – Coleção de isotermas de CO₂ no poro 8,9 Å com/sem MEA. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.16 – Representação a baixa pressão do comportamento da adsorção no poro 8,9 Å. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.17 – Coleção de isotermas de CO₂ no poro 18,5 Å com/sem MEA. Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.18 – Coleção de isotermas de CO₂ no poro 30,9 Å com/sem MEA a alta pressão. Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.19 – Coleção de isotermas de CO₂ no poro 30,9 Å com/sem MEA a baixa pressão. Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.20 – Comparação entre resultados simulados com experimentais para adsorção de CO₂ em carbono ativado sem MEA. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT. (a) - Isoterma simulada a alta pressão; (b) – Isoterma simulada a baixa pressão.

Figura IV.21 – Coleção de isotermas de CO₂ em carbono ativado em diferentes concentrações de MEA. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT.

Figura IV.22 – Comparação dos resultados experimentais com simulados na PSD simplificada. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT. (a) - Isoterma simulada a alta pressão; (b) – Isoterma simulada a baixa pressão.

Figura IV.23 – Adsorção de CO₂ no poro de 8,9 com MEA_v. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.4 (CO₂), III.7 (C.A.) e III.8 (MEA_v); *Ensemble*: μ VT. (a) – Estrutura com 10 moléculas de MEA incorporada; (b) – Estrutura com 30 moléculas de MEA incorporada; (c) – Estrutura com 60 moléculas de MEA incorporada.

Figura IV.24 – Adsorção de CO₂ no poro de 18,5 com MEA_v. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.4 (CO₂), III.7 (C.A.) e III.8 (MEA_v); *Ensemble*: μ VT. (a) – Estrutura com 10 moléculas de MEA incorporada; (b) – Estrutura com 30 moléculas de MEA incorporada; (c) – Estrutura com 60 moléculas de MEA incorporada.

Figura IV.25 – Adsorção de CO₂ no poro de 30,9 com MEA_v. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.4 (CO₂), III.7 (C.A.) e III.8 (MEA_v); *Ensemble*: μ VT. (a) – Estrutura com 10 moléculas de MEA incorporada; (b) – Estrutura com 30 moléculas de MEA incorporada; (c) – Estrutura com 60 moléculas de MEA incorporada.

LISTA DE TABELAS

Capítulo II

Tabela II.1 – Informações de TR e FR dos principais GEE.

Tabela II.2 – Descrições das “Sete Cunhas”.

Tabela II.3 – Principais solventes industriais utilizados em Absorção Química.

Tabela II.4 – Principais solventes industriais utilizados em Absorção Física.

Tabela II.5 – Características de adsorção física e química.

Tabela II.6 – Características de adsorção física e química.

Tabela II.7 – Dados da literatura sobre adsorção de CO₂.

Tabela II.8 – Dados da literatura sobre adsorção de CO₂ utilizando suportes impregnados com amina.

Tabela II.9 – Dados da literatura sobre adsorção de CO₂ utilizando suportes enxertados com aminas.

Tabela II.10 – Descrição dos principais *ensembles* estatísticos.

Capítulo III

Tabela III.1 – Comparativo entre o comprimento das ligações na MEA.

Tabela III.2 – Parâmetros de Lennard-Jones e Cargas para MEA.

Tabela III.3 – Parâmetros de LJ12-6 para a molécula de CO₂ no modelo de 3 centros.

Tabela III.4 – Parâmetros de LJ12-6 para a molécula de CO₂ no modelo de 1 centro.

Tabela III.5 – Parâmetros de LJ12-6 e Cargas para FAU.

Tabela III.6 – Características do carbono ativado WV-1050.

Tabela III.7 – Parâmetros de LJ12-6 para o carbono ativado.

Tabela III.8 – Parâmetros de LJ12-6 e Cargas para MEA_v.

Capítulo IV

Tabela IV.1 – Comparação entre os resultados de angulação nos sítios da MEA.

Tabela IV.2 – Valores de campo de força e cargas UFF para faujasita.

Tabela IV.3 – Comparativo entre % MEA incorporada e % Massa ocupada.

Tabela IV.4 – Cálculo do Volume Livre em faujasitas pelo método de Connoly.

Tabela IV.5 – Estimativa do CO₂ consumido por reação química.

Tabela IV.6 – Estimativa do CO₂ consumido por quimissorção e fisissorção.

Tabela IV.7 – Cálculo do Volume Livre em carbono ativado pelo método de Connoly.

Tabela IV.8 – Adsorção de CO₂ fisissorção nos diferentes tamanhos de poros do carbono ativado.

NOMENCLATURA

k	Constante de Boltzmann (J/K)
N	Número de moléculas (adimensional)
V	Volume de controle (m ³ , cm ³)
μ	Potencial químico (J/mol)
T	Temperatura (K, °C)

P	Pressão (bar, atm)
σ	Parâmetro geométrico de interação (Å)
ε	Parâmetro energético de interação (kcal/mol)
q	Carga eletrostática (unidade elementar)
U	Energia potencial (J)
δE	Varição de energia potencial (J)
E	Campo elétrico (N/C)
P_r, P_{ij}, P_{ri}	Distribuições de probabilidades (adimensional)
H, H_c	Tamanho real do poro (Å), Tamanho do poro centro-a-centro (Å)
Δ	Tamanho de poro excluído (Å)
f_i	Fugacidade do componente i na fase gasosa (Pa)
r_{ij}, r_{eq}	Distancia entre átomos (Å), Distancia média entre átomos (Å)
Θ_{ij}, Θ_{eq}	Angulação (graus)
k_{al}	Constante de rigidez de ligação
k_{Θ}	Constante de rigidez de angulação
ψ	Ângulo diedro (graus)
γ	Mudança de fase na rotação do diedro (graus)
μ_p	Momento dipolo (D)
α_p	Polarização (Å ³)
TR	Tempo de residência (anos)
FR	Forçamento radioativo (W/m ²)

SIGLAS

MEA	Monoetanolamina
DEA	Dietanolamina
TEA	Trietanolamina
NMP	n-Metil-2-pirolidona
DMPEG	Éter dimetílico de Polietileno Glicol
DIPA	Diisopropilamina
MDEA	Metildietanolamina
IPA	Isopropanolamina
PEI	Polietilenoamina

TEPA	Tetraetilenopentamina
APTES	3-Aminopropiltriétoxissilano
AEAPS	3-Aminopropiltrimétoxissilano
APTS	3-Aminopropiltrimétoxissilano
DBU	Diazabiccicoundecano
DAEPTS	N-[3-(trimétoxissilil)propil]-diétilenotriamina
AEPTS	N-[3-(trimétoxissilil)propil]-étilenodiamina
VSA	<i>Vacuum Swing Adsorption</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
TSA	<i>Temperatura Swing Adsorption</i>
NTC	Nanotubos de Carbonos
PMC	Peneiras Moleculares de Carbono
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
ECBM	<i>Enhanced Coalbed Methane</i>
FAU	Faujasita
C.A.	Carbono Ativado
MOF	<i>Metal-organic Frameworks</i>
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
IPCC	<i>International Painel on Climage Change</i>
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
C.U.	Célula Unitária
LJ12-6	Potencial de Lennard-Jones (12-6)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
UFF	<i>Universal Force Field</i>
GCMC	<i>Grand Canonicial Monte Carlo</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
AU	Átomo Unitário
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
PSD	<i>Pore Size Distribution</i>
HF	Hatree-Fock

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	19
I.1 - Introdução	19
I.2 – Objetivos do trabalho	21
I.3 – Descrição dos conteúdos da dissertação.....	22
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
II.1 – Problemática.....	23
II.2 – Cenários tecnológicos de captura de CO ₂	26
II.2.1 – Oxi-Combustão	27
II.2.2 – Pré-Combustão	27
II.2.2 – Pós-Combustão	28
II.3 – Operações unitárias de separação do CO ₂	28
II.3.1 – Absorção	28
II.3.2 – Separação por membranas	31
II.3.3 – Destilação criogênica	32
II.3.4 – Adsorção	33
II.3.4.1 – Fundamentos	33
II.3.4.2 – Materiais adsorventes.....	36
II.3.4.2.1 – Zeolitas	36
II.3.4.2.2 – Carbonos ativados	37
II.3.4.3 – Adsorventes modificados	38
II.3.4.4 – Perspectiva econômica	40
II.4 – Fundamentos da simulação molecular	44
II.4.1 – Ensembles	44
II.4.2 – Campos de Força.....	45

II.4.2.1 – Potencial intramolecular.....	45
II.4.2.2 – Potencial intermolecular	46
II.4.3 – Monte Carlo	49
CAPÍTULO III – MODELOS E MÉTODOS.....	51
III.1 – Construção dos modelos moleculares.....	51
III.1.1 – Monoetanolamina	51
III.1.2 – Dióxido de carbono.....	54
III.1.3 – Faujasita	55
III.1.3.1 – Bloqueio de sítios não acessíveis	57
III.1.3.2 – Impregnação na faujasita	58
III.1.4 – Carbono ativado.....	59
III.1.4.1 – Impregnação no Carbono Ativado.....	62
III.2 – Cálculo do volume livre acessível	63
III.3 – Ensaio de adsorção com incrementos dos parâmetros energéticos da MEA	64
III.4 – Estimativa da quimissorção	65
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
IV.1 – Estrutura da monoetanolamina	67
IV.2 – Estudo de captura de CO ₂ na faujasita.....	69
IV.2.1 – Bloqueio de sítios	69
IV.2.2 – Teste de campo de força UFF e valores de truncamento.....	70
IV.2.3 – Determinação dos parâmetros de campo de força.....	72
IV.2.4 – Impregnação com MEA	75
IV.2.5 – Adsorção de CO ₂ em faujasitas modificadas.....	76
IV.2.6 – Ensaio com MEA_v em faujasitas	80
IV.2.7 – Estimativa da quimissorção	82
IV.3 – Estudo da captura de CO ₂ em carbonos ativados	84
IV.3.1 – Impregnação com MEA	84

IV.3.2 – Cálculo do volume livre acessível	85
IV.3.3 – Estudo nos poros de 8,9 Å, 18,547 Å e 30,963 Å	86
IV.3.4 – Cálculo de PSD e comparação com resultados experimentais	91
IV.3.5 – Ensaio com MEA_v em carbonos ativados	95
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	101
V.1 – Conclusões	101
V.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I.1 – Introdução

Nos últimos anos as questões ambientais passaram a ter maior visibilidade no cenário político, social e acadêmico. Essa tendência é apenas um reflexo da preocupação que a sociedade, como um todo, possui sobre tal temática. Na política viabilizam-se regras, acordos e protocolos, a nível mundial, com o intuito de controlar índices dos principais agentes poluidores. A sociedade cumpre sua parte capacitando pessoas no chamado “desenvolvimento sustentável”, onde a consciência de preservação e manutenção dos recursos naturais é, constantemente, discutida. Na academia, a pesquisa científica busca encontrar soluções para problemas que ela mesma ajudou a construir.

No contexto da problemática ambiental, um dos grandes vilões é, sem dúvidas, o dióxido de carbono. Principal responsável pelo efeito estufa e conseqüentemente aquecimento global, o CO₂ atualmente é alvo de inúmeras pesquisas, cujos objetivos direcionam-se para potencialização de processos eficientes para sua captura ou de transformação química.

A emissão de CO₂ está diretamente associada à queima de combustíveis fósseis, seja em automóveis, indústrias ou até mesmo nas residências. Sabe-se que o consumo energético é proporcional ao crescimento da população e, inevitavelmente, esta última só tende a crescer. Estima-se que tal consumo irá aumentar, aproximadamente, 53% até 2035 ([Abu-Zahra et al., 2007](#); [EIA, 2011](#)).

O IPCC (*International Panel on Climate Change*) prediz que, no ano de 2100, a atmosfera poderá conter até 570 ppmv de CO₂, provocando um aumento médio da temperatura global de 1,9 °C e elevação do nível do mar em 38 cm, promovendo assim a possível extinção de algumas espécies ([Stewart et al., 2005](#)).

Dois caminhos podem ser seguidos para mitigar esse problema: 1° - A obtenção de energia limpa (reduzindo assim emissões de CO₂) capaz de suprir as necessidades atuais vigentes da matriz energética mundial; 2° - Criação eficiente de tecnologias de captura dos gases de efeito estufa, em especial ao CO₂. As duas perspectivas estão em ascensão no âmbito científico, estando esta última com possibilidades de aplicações industriais com respostas mais rápidas.

De fato, processos conhecidos pela sigla genérica *Carbon Capture and Storage* (CCS) encontram-se em pleno desenvolvimento e objetivam capturar CO₂ em mistura com outros gases industriais (Figueroa *et al.*, 2008). A absorção de CO₂ utilizando aminas, por exemplo, é uma tecnologia madura e se mostra eficaz para tal finalidade apesar de ser limitada pelo alto custo e problemas operacionais, como a corrosão. Com isso, vários processos alternativos de captura vêm sendo estudados, sendo a adsorção uma das técnicas mais promissoras.

A adsorção é uma técnica que apresenta diversas aplicações industriais, entre elas a separação de gases. Nesta área, os avanços foram significativos principalmente com o desenvolvimento de novos materiais adsorventes e de novos processos de separação, como os ciclos PSA (*Pressure Swing Adsorption*).

As limitações na aplicação da adsorção para captura de CO₂ estão relacionadas à escolha do adsorvente. Identificar um material com alta capacidade de carregamento, baixo custo, grande área superficial, facilidade de regeneração e reversibilidade não é tarefa fácil. A busca intensa pelo melhor adsorvente para determinada aplicação acaba estimulando a síntese de novos materiais, como por exemplo as estruturas metalorgânicas (MOFs).

Outra estratégia é apresentada em estudos recentes, em que o foco é direcionado para modificações químicas de adsorventes já existentes introduzindo grupos aminados visando conferir maior capacidade de adsorção (Bezerra *et al.*, 2011, Chatti *et al.*, 2009, Aroua *et al.*, 2008, Son *et al.*, 2008 e Jadhav *et al.*, 2007). Essa abordagem atualmente busca otimizar condições experimentais de impregnação, de modo a conseguir maiores patamares de adsorção de CO₂, comparando-se com as matrizes originais.

A proposta de impregnação dos adsorventes é baseada nas possíveis interações existentes entre grupos moleculares de caráter básico, como aminas e a estrutura ácida da molécula de CO₂. Materiais como zeolitas, carbonos ativados e sílicas mesoporosas vem sendo modificados para tal propósito, porém, explicações fenomenológicas em nível atômico são, até então, desconhecidas.

Uma ferramenta capaz de ajudar no entendimento do referido fenômeno é a Simulação Molecular. Desde a contribuição feita por Lennard - Jonnes (1932) até o acoplamento dos *ensembles* da termodinâmica estatística, a simulação molecular, relacionada aos estudos de adsorção, tem alcançado crescente realismo em suas representações.

Na literatura, consegue-se encontrar alguns trabalhos teóricos que tratam da adsorção de CO₂ em faujasitas e carbonos ativados (também objeto de estudo dessa dissertação). Porém, ao se tratar de impregnações com MEA, nenhuma informação é evidenciada e algumas dúvidas sobre o fenômeno surgem, tais como: Existe uma composição ótima de monoetanolamina na estrutura da faujasita e carbono ativado que seja capaz de favorecer o carregamento de CO₂? Em que faixa de pressão o ganho de adsorção de CO₂ é favorecido nos materiais impregnados? O que difere, microscopicamente, na adsorção de estruturas com e sem impregnação? Existe uma sinergia ótima de adsorção / absorção capaz de elevar taxas de captura a níveis superiores que a matriz original? Alguns desses questionamentos podem ser elucidados com a utilização da simulação molecular e conclusões podem ser tiradas sobre a potencialidade da técnica de impregnação.

Esse estudo motiva-se na tentativa de propor modelos de zeolita/MEA/CO₂ e carbono ativado/MEA/CO₂ utilizando o método de Monte Carlo no ensemble grande canônico para levantar isotermas de CO₂ a temperatura de 25° C em diferentes concentrações de impregnação. Além disso, pretende-se gerar conhecimento teórico sobre como o processo de impregnação influencia na adsorção de CO₂ em faujasitas e carbonos ativados e se as técnicas de impregnação utilizando MEA são eficazes para captura de CO₂ por adsorção.

I.2 – Objetivos do trabalho

Esse trabalho tem como objetivo geral investigar, em nível atômico, a adsorção de CO₂ em adsorventes impregnados com monoetanolamina bem como os fenômenos físicos e químicos associados à natureza do processo. Para isso, propõem-se as seguintes etapas:

- i) Desenvolvimento dos modelos atômicos: Faujasitas; Carbonos ativados; Monoetanolamina; Dióxido de Carbono;
- ii) Otimização das estruturas;
- iii) Pesquisa e levantamento de dados experimentais;
- iv) Teste de campos de força existentes;
- v) Construção de novos campos de força para melhor representação do sistema físico real;

- vi) Ensaios de impregnação virtual em diversas concentrações de monoetanolamina em carbono ativado e faujasita;
- vii) Levantamento de isotermas de CO₂ via simulação molecular;
- viii) Confronto de resultados teóricos com experimentais;
- ix) Avaliação da potencialidade da técnica de impregnação nesses adsorventes.

I.3 – Descrição dos conteúdos da dissertação

O capítulo I desse trabalho mostrou a relevância e a motivação para realização do mesmo, assim como os objetivos almejados. O capítulo II aborda as questões associadas à problemática ambiental e aos danos e riscos na emissão atual dos Gases de Efeito Estufa (GEE), principalmente, o dióxido de carbono. Apresenta as tecnologias em ascensão responsáveis pela captura do referido gás e avança nos fundamentos da técnica de adsorção, dando ênfase à utilização da Simulação Molecular como ferramenta de investigação de muitos processos em nível atômico. No capítulo III são apresentados todos os procedimentos teóricos, desde os detalhes para a construção de modelos dos adsorventes, adsorbatos e agente impregnante até a obtenção de isotermas simuladas de CO₂, comparando-se sempre que possível com resultados experimentais. O capítulo IV mostra resultados e as discussões sobre os dados obtidos. As conclusões sobre a temática da captura de CO₂ em faujasitas e carbonos ativados impregnados com monoetanolamina, via simulação molecular, são enunciadas no Capítulo V desse trabalho.

CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Problemática

No século passado observou-se um rápido aumento na população mundial e com ela um crescente consumo energético. Estima-se que tal consumo irá aumentar, aproximadamente, 57% entre 2004 e 2030 (Yang *et al.*, 2008). Essa tendência reflete diretamente em mudanças climáticas que, atualmente, preocupam não somente aos ambientalistas, mas a sociedade em geral.

As questões associadas às problemáticas ambientais ocasionadas pelos elevados índices de emissões dos gases de efeito estufa (GEE) passaram a ter maior visibilidade nos últimos anos. O rápido crescimento demográfico atrelado ao consumo crescente de energia ocasiona um desequilíbrio natural, onde a velocidade de absorção dos GEE pela natureza é inferior à taxa de emissão dos mesmos, favorecendo assim ao efeito estufa e, conseqüentemente, aquecimento global.

Dentre os principais gases responsáveis pelo efeito estufa, tem-se: óxido nitroso (N₂O), metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂), esse último apresentando maior destaque tanto pela abundante emissão quanto pelo elevado valor de forçamento radioativo (FR). Essenhigh (2009) destaca o CO₂ como um grande responsável pelo efeito estufa devido a sua elevada capacidade de absorver e reemitir a radiação de onda longa, ou infravermelha, emitida pela superfície da terra, além de apresentarem elevado tempo de residência na atmosfera.

Tabela II.1– Informações de TR e FR dos principais GEE.

Gases	Tempo de Residência (anos)	FR médio (Wm ⁻²)
CO ₂	100	1,66
CH ₄	10	0,48
N ₂ O	150	0,16
Halocarbono	*	0,34

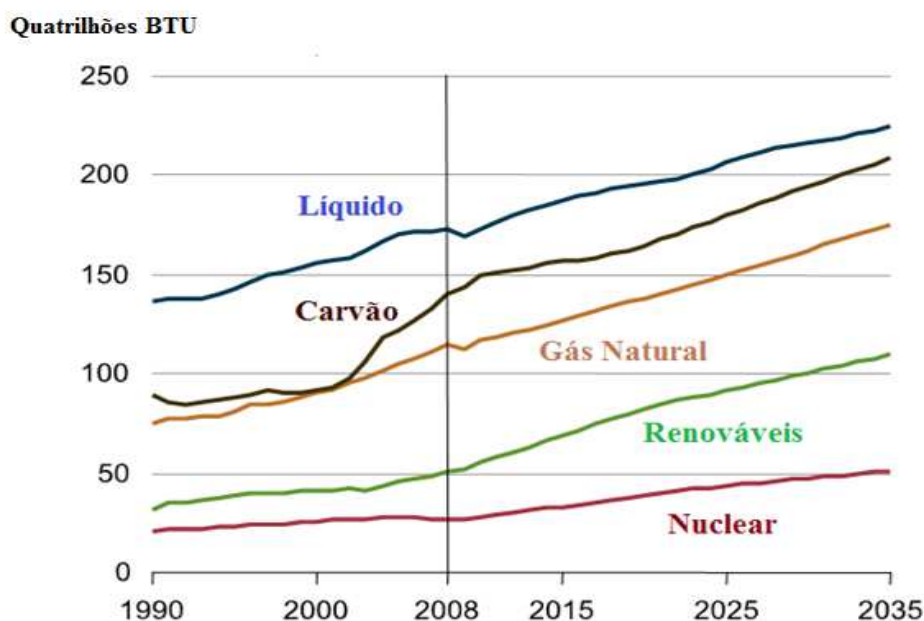
Fonte – Adaptado de IPCC, 2007. (*) - A depender do tipo de Halocarbono.

A emissão de CO₂ está associada, principalmente, à queima de combustíveis fósseis e, como esperado, o consumo inclina-se para o crescimento. A elevação dos índices de emissão de CO₂ é uma realidade, principalmente, pelo aumento da demanda de energia

primária no mundo. [Schaeffer et al. \(2009\)](#), afirma que em 2030 até 85% da demanda de energia primária serão oriundos dos combustíveis fósseis.

Na Figura II.1, observa-se uma perspectiva do consumo das principais fontes de energia com decorrer dos anos, onde se nota que fontes renováveis de energia apresentarão, em 2035, patamares bem inferiores em comparação às principais fontes energéticas poluidoras do mundo, reforçando a necessidade de mudanças no cenário energético mundial.

Figura II.1 – Estimativa do consumo mundial de energia (quatrilhões de BTU) entre 1990 – 2035.

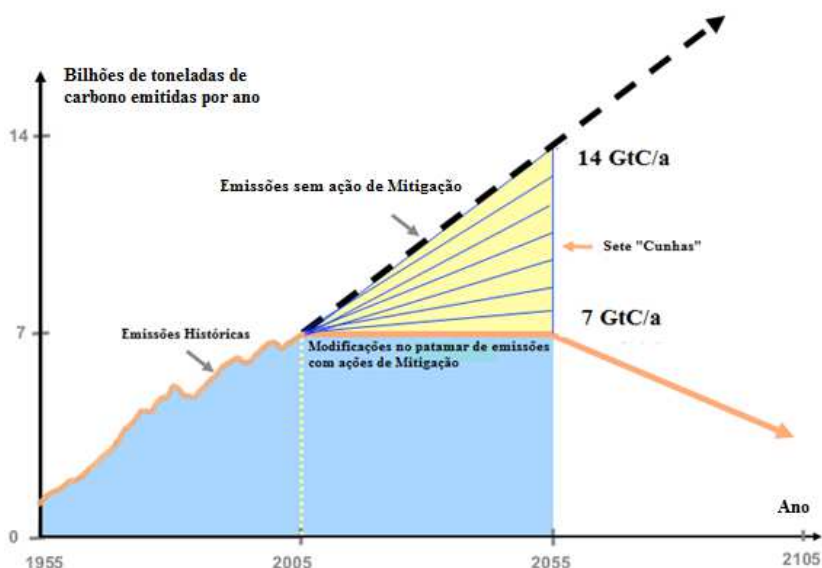


Fonte – Adaptado de [EIA \(2011\)](#).

[Monteiro \(2009\)](#), discutindo as questões ambientais ligadas à indústria petroquímica, relata que para manter o aumento da temperatura do planeta abaixo de 2°C, não poderá ser queimado mais do que um quarto das reservas já disponíveis de combustíveis fósseis até 2050. Ao analisar esses índices “paradoxais” de consumo de combustíveis fósseis (ver Figura II.1) e previsões de quantidades de emissões de CO₂ no futuro, observa-se a necessidade de mudanças rápidas, eficientes e permanentes para evitar maiores danos ao planeta.

[Pacala e Socolow \(2004\)](#) propuseram um conjunto de medidas para mitigação do aumento de emissão de CO₂. Tal proposta é conhecida como: Sete cunhas de Pacala e Socolow.

Figura II.2 – Ilustração das medidas mitigadoras de Pacala e Socolow.



Fonte – Adaptado de EIA, 2011.

Tabela II.2 – Descrições das “Sete Cunhas”.

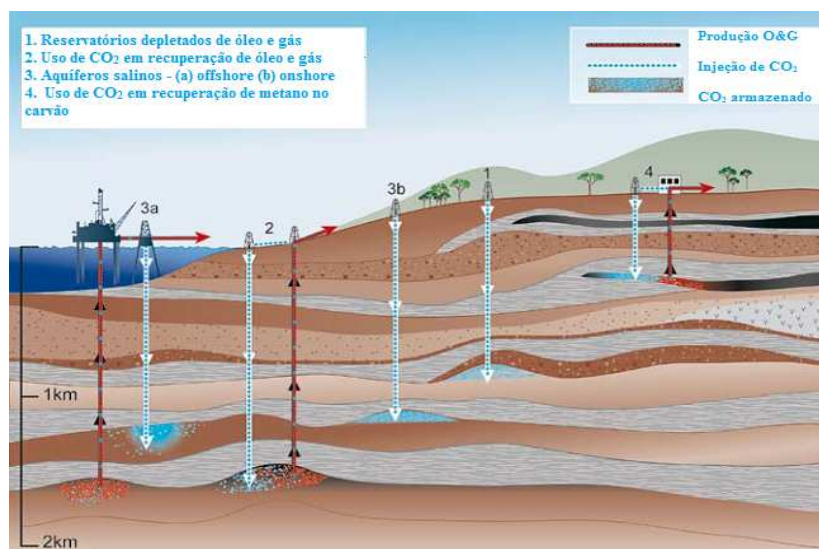
Grupo I	Grupo II
1. Eficiência Energética	6. Captura e Armazenamento de CO ₂ (captura direta)
2. Uso de energias renováveis	7. Reflorestamento (captura indireta)
3. Descarbonização de combustíveis fósseis	
4. Uso de Hidrogênio	
5. Energia Nuclear	

Cada medida proposta seria responsável pela redução de 1 GtC/ano no prazo compreendido entre 2005 e 2055. Para isso, pesquisas científicas vêm dedicando-se em cada uma dessas medidas e, quase sempre, direcionam-se para desenvolvimento e otimização de tecnologias já existentes, como por exemplo: Na temática da captura e armazenamento de carbono.

As técnicas de captura de CO₂ podem ser classificadas em dois grupos de captura: indireta e direta. Na captura indireta, o CO₂ é, principalmente, removido da atmosfera pelo processo natural através da absorção pelos vegetais nas etapas de fotossíntese e, sendo favorecido pelo florestamento. Esse método de mitigação, apesar de ter eficiência comprovada, limita-se pela grande quantidade de CO₂ emitido na atmosfera

atualmente. Paralelo a isso, os processos de captura direta de CO₂ surgem como uma solução. Neste último, o CO₂ capturado dos sistemas de geração de energia pode ser armazenado e/ou utilizado para diversas aplicações, como por exemplo, injeções em campos de petróleo, aquíferos salinos e em camadas de carvão como ilustrado na Figura II.3.

Figura II.3 – Opções de armazenamento geológico de CO₂.



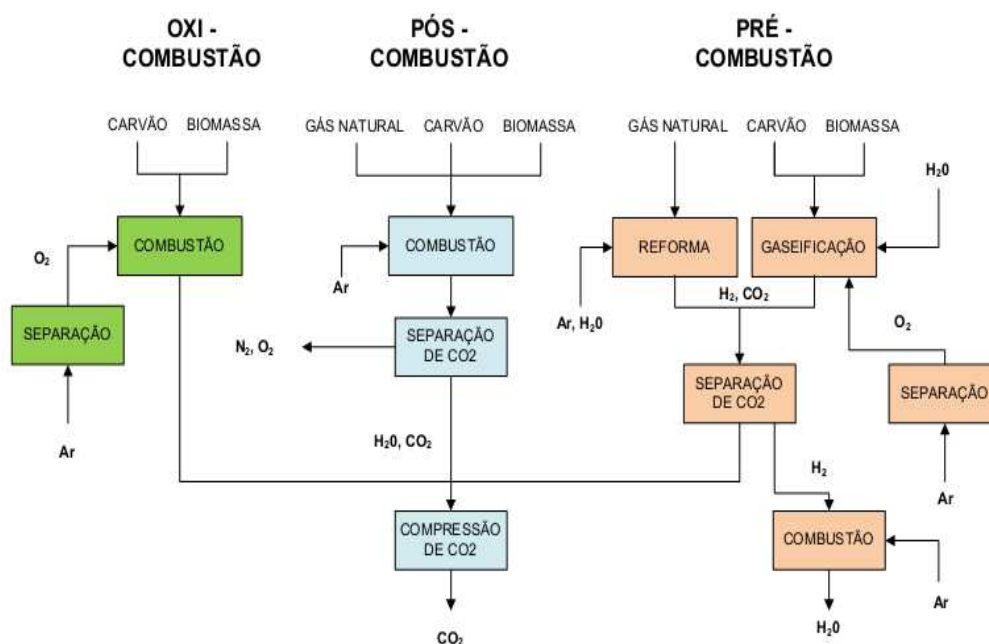
Fonte – Adaptado de IPCC (2005).

Dados fornecidos pelo EIA estimam que, aproximadamente, 1000 bilhões de toneladas de CO₂ possam ser estocados nos campos de petróleo do mundo inteiro. Nesse trabalho, o foco será direcionado para a etapa de captura de CO₂ utilizando a adsorção, abordando a utilização de adsorventes impregnados com monoetanolamina.

II.2 – Cenários tecnológicos de captura e separação

A captura de CO₂ oriundo de fluxos de gases de combustão, mostra-se um parâmetro importante para a gestão de carbono, principalmente relacionado a produção de energia elétrica, setor esse que mais emite CO₂ na atmosfera. (Lee *et al.*, 2002; Olajire, 2010). Para minimizar essa problemática, alguns estudos como Medeiros *et al.* (2008); Figueroa *et al.* (2008); Monteiro (2009); Kanniche *et al.* (2010) descrevem duas principais rotas de processos industriais para a captura de CO₂: Captura pós-combustão e Captura pré-combustão. Nesses trabalhos também é evidenciada uma terceira rota, conhecida como oxi-combustão.

Figura II.4 – Fluxograma ilustrativo das rotas de processos de combustão com possibilidades de captura de CO₂.



Fonte – Adaptado de [Medeiros et al. \(2008\)](#).

II.2.1 – Oxi-combustão

Na oxi-combustão, o combustível é queimado em uma corrente rica em oxigênio, usando separação criogênica, ou por membranas, contendo pouca quantidade de nitrogênio e, conseqüentemente, os produtos formados após a combustão são CO₂, em alta concentração, e vapor de água que podem ser separados por condensação. Os custos relacionados a esse processo referem-se, principalmente, à separação de O₂ e N₂ do ar por se utilizar destilação criogênica. Para reduzir esse gasto energético, [Burdyny e Struchtrup \(2010\)](#) propõem um sistema híbrido composto por membranas permeáveis O₂/N₂ na destilação criogênica. Como vantagens dessa técnica, as concentrações do CO₂ na corrente de saída chegam a valores acima de 80% v/v onde o processo de separação é facilitado e NO_x não são formados, diferente, por exemplo da pós-combustão ([Pfaff e Kather, 2009](#); [Zanganeh et al., 2009](#); [Kather e Scheffknecht, 2009](#)).

II.2.2 – Pré-combustão

Na captura de pré-combustão, o combustível é colocado para reagir com oxigênio ou ar convertendo-se, principalmente, em monóxido de carbono e hidrogênio (gás

de síntese). Esse processo é conhecido como gaseificação, oxidação parcial ou reforma. Posteriormente, a mistura é passada em um reator catalítico, onde o CO reage com o vapor e transformado total ou parcialmente em CO₂ e H₂. O dióxido de carbono separado segue para estocagem e o hidrogênio é utilizado adiante na combustão “limpa” originando como subproduto apenas o vapor de água (Figueroa *et al.*, 2008; Medeiros *et al.*, 2008; Kanniche *et al.*, 2010).

II.2.3 – Pós-combustão

O processo de captura pós-combustão localiza-se a jusante da queima dos combustíveis e assemelha-se, em muitos aspectos, ao processo de dessulfurização de gás utilizado para captura de SO₂ em usinas de carvão e óleo. A problemática existe na presença do CO₂ em baixa concentração (4 - 14% v/v) na corrente de combustão, baixa pressão parcial (abaixo de 0,15 atm) e temperaturas próximas a 100° C. Com isso, a força motriz termodinâmica para a captura de CO₂ dos gases de combustão é baixa, criando desafios tecnológicos para seu desenvolvimento, principalmente, no âmbito operacional. A captura de CO₂ pós-combustão é favorecida pela possibilidade de adaptação em usinas já existentes, responsáveis por 2/3 das emissões de CO₂ do setor de energia (Figueroa *et al.*, 2008; Zanganeh *et al.*, 2009; Kanniche *et al.*, 2010; Olajire, 2010).

II.3 – Operações unitárias de separação do CO₂

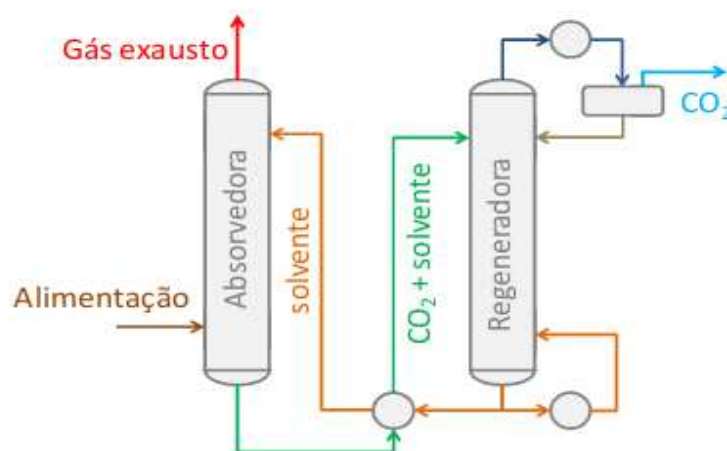
Alguns estudos na literatura, tais como os de Cavenati *et al.* (2004), Descamps *et al.* (2004), Van Loo *et al.* (2007), Hwang *et al.* (2008), Romeo *et al.* (2008), Ebner e Ritter, (2009), Garcia *et al.* (2011), discutem as principais técnicas utilizadas para a captura do CO₂ contida numa mistura de gases, possuindo destaque a Absorção Física, Absorção Química, Absorção Híbrida, Separação por Membranas, Destilação Criogênica e Adsorção. A seguir, as tecnologias disponíveis para captura de CO₂ são brevemente apresentadas. Uma discussão aprofundada sobre adsorção é apresentada na sequência (item II.3.4).

II.3.1 – Absorção

A grande maioria dos processos industriais de captura de CO₂, atualmente, ocorre por absorção utilizando aminas. A técnica, hoje conhecida como *Amine Scrubbing* foi inicialmente investigada por Booras e Smelser (1991) e tem similaridades com a proposta de dessulfuração de gases (Nonhebel, 1936) aplicadas em duas plantas químicas britânicas em 1936 como apresentado em Rochelle (2009).

A técnica de Absorção pode ser dividida em Absorção Química e Absorção Física diferindo, principalmente, os solventes utilizados e as condições de operação. Na Absorção Química, a corrente de gás após passar por tratamento para remoção de impurezas segue para uma torre de absorção onde entra em contato com o solvente. Em seguida, o composto formado é submetido a um aumento de temperatura promovendo a liberação de CO₂ e regeneração do solvente, em um processo cíclico (Costa, 2009). A Figura II.5 ilustra o processo simplificado de captura de CO₂ por absorção.

Figura II.5 – Diagrama ilustrativo do processo da captura de CO₂ por absorção.



Fonte – Adaptado de Monteiro (2009).

Dentre os solventes utilizados nos processos de absorção, as aminas tem destaque por apresentarem facilidade para reagir com o CO₂ nas correntes de exaustão a baixa pressão. Figueroa *et al.* (2008) destaca que apesar da eficiência de remoção de CO₂ nos gases ácidos utilizando aminas, melhorias na técnica ainda podem ser conseguidas com a inclusão de aditivos para modificar o desempenho do sistema, principalmente, em relação aos custos de regeneração. A Tabela II.4 mostra os principais solventes utilizados nessa técnica:

Tabela II.3 – Principais solventes industriais utilizados em Absorção Química.

Tipo de Solvente	Principais Reações	Eficiência	Referência
Soluções de Aminas (MEA, DEA, TEA, etc)	$\text{CO}_2 + 2\text{R}_1\text{R}_2\text{N} \leftrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+ + \text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-$	61%-90%	Kuntz e Aroonwilas (2009);
Solução de Amônia	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{CO}_2 \leftrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$	78%-98%	Bai e Yeh (1997); Li <i>et al.</i> (2003); Liu <i>et al.</i> (2009);
Solução Alcalina (NaOH, KOH, etc)	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	92%-99%	Lin <i>et al.</i> (2007); Aroonwilas <i>et al.</i> (2003); Stolaroff <i>et al.</i> (2008);

Fonte – Adaptado de Peng *et al.* (2012).

Aplicações com soluções de aminas apresentam as vantagens de ter baixa volatilidade, alta estabilidade do sistema e possibilidade de incorporação de aditivos. Como desvantagens apresentam alto consumo de energia para regeneração, corrosão de equipamentos e baixa eficiência. Soluções de amônia apresentam vantagens na alta capacidade de absorção e exigência de baixa energia para regeneração. Em contra partida, apresenta facilidade de volatilizar, instabilidade térmica dos produtos e alta capacidade corrosiva. Soluções alcalinas apesar de apresentarem alta eficiência na reação esbarram no alto custo do solvente e também dificuldades com a problemática da corrosão (Zhao *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2011).

Na absorção física, diferente da química, não há reação entre o solvente e o CO_2 e a capacidade de absorção do gás está relacionado pelo equilíbrio líquido-vapor da mistura, regulada pela pressão e temperatura do sistema. Em correntes de gases de exaustão rica em CO_2 , como por exemplo, em plantas de gaseificação, a utilização de absorção física é recomendada (Costa, 2009; Ebner e Ritter (2009); IPCC, 2005). A remoção do CO_2 nesse processo depende da solubilidade do mesmo no solvente que é favorecido por elevadas pressões parciais da corrente do gás a ser tratado (Olajire, 2010).

Tabela II.4 – Principais solventes industriais utilizados em Absorção Física.

Solvente	Nome Químico
Rectisol	Metanol
Purisol	N-Metil-2-pirolidona (NMP)
Selexol	Éter dimetílico de Polietileno Glicol (DMPEG)

Fonte – Adaptado de IPCC (2005).

Alguns trabalhos dedicam-se ao estudo da remoção de CO₂ utilizando solventes híbridos (absorção física e química) como, por exemplo, a utilização do Sufinol, mistura do solvente físico sulfolano com aminas DIPA ou MDEA, ou mesmo o Amisol, mistura de metanol com aminas secundárias (Olajire, 2010).

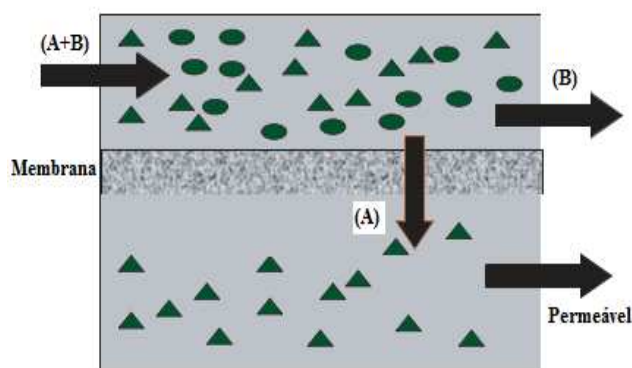
II.3.2 – Separação por membranas

A separação de CO₂ dos gases de combustão utilizando membranas é uma tecnologia de baixo custo, porém limitada pela baixa pureza nas correntes de gases. Essa tecnologia não necessita de um agente de separação e não envolve mudanças de fases. Além disso, sistemas de membranas necessitam de pouca manutenção em comparação com outras tecnologias (Pires *et al.*, 2011; Ebner e Ritter (2009)). No entanto, para tratamentos de altas vazões de gases, como por exemplo, emitidos em uma usina, uma grande área do sistema de separação por membranas deve ser instalado, dificultando a utilização dessa tecnologia em escala industrial (Pires *et al.*, 2011).

A primeira unidade comercial de membranas para remoção de CO₂ em gás natural foi implantada na década de 80 desenvolvido por Monsanto utilizando acetato de celulose (Baker, 2002; Baker, 2004). Atualmente, além de acetato de celulose outras membranas tem destaque, tais como poliamidas, poliaramidas e polímeros vítreos. (Ebner e Ritter, 2009).

As membranas atuam como barreiras semipermeáveis (ver Figura II.6) capazes de separar substâncias por vários mecanismos (solução/difusão, adsorção/difusão, peneira molecular e transporte iônico). Podem ser orgânicos (polimérico) ou inorgânicos (carbono, zeólito, cerâmica ou metálica) e também podem apresentar porosidade (Olajire, 2010).

Figura II.6 – Ilustração do processo da captura de CO₂ por membranas.



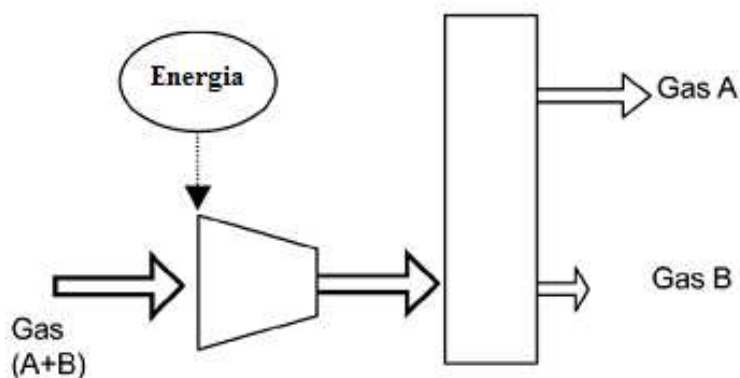
Fonte – Adaptado de Olajire (2010).

Maiores detalhes sobre a tecnologia de separação de gases por membranas podem ser encontrados nos trabalhos de [Ebner e Ritter \(2009\)](#); [Powell e Quiao \(2006\)](#); [Ho et al. \(2008\)](#) e [Zhao et al. \(2008\)](#).

II.3.3 – Destilação criogênica

A destilação criogênica é um processo de separação do ar onde os componentes gasosos de uma mistura são separados por condensação. A destilação a baixa temperatura é um processo comercial comumente utilizado para liquefazer e purificar o CO₂ com alta pureza (> 90%). A técnica envolve o arrefecimento dos gases a uma temperatura muito baixa (inferior a -73,3°C) de modo que o CO₂ possa ser liquefeito e separado (ver Figura II.7).

Figura II.7 – Ilustração do processo de separação por criogenia.



Fonte – Adaptado de [IPCC \(2005\)](#).

O processo tem a vantagem de permitir a recuperação do CO₂ puro e liquefeito, facilitando o transporte e aplicação do mesmo, por exemplo, em injeção de recuperação de óleo (EOR – *Enhanced Oil Recovery*) ou melhoramento de metano no leito do carvão (ECBM – *Enhanced Coalbed Methane*) ([Olajire, 2010](#); [Pfaff e Kather, 2009](#); [Pires et al., 2011](#)).

O processo criogênico também pode ser aplicado em captura pós-combustão, como relatado em [Tuinier et al., \(2010\)](#) na separação do CO₂ e H₂O dos gases de combustão, evitando o uso de solventes e pressões elevadas. [Hart e Gnanendran \(2009\)](#) relata ainda a utilização do processo criogênico para capturar CO₂ em gás natural evidenciando melhorias técnicas e estimando viabilidade econômica para grandes aplicações.

II.3.4 – Adsorção

II.3.4.1 – Fundamentos

A adsorção é um fenômeno termodinâmico espontâneo e exotérmico de interação entre as moléculas de um fluido na fase líquida ou gasosa (adsorbato) com uma matriz sólida (adsorvente). O processo é dito espontâneo devido às moléculas adsorvidas apresentarem menor energia interna do que no fluido livre, liberando energia na forma de calor no momento de transição de fase (fluida para adsorvida) caracterizando o processo como exotérmico (Ruthven, 1984; Rouquerol *et al.*, 1999).

Inúmeros processos físicos, químicos e biológicos ocorrem no limite entre duas fases. Embora muitas aplicações industriais envolvam processos de interface líquido-gás, líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-gás, os principais desenvolvimentos em escala industrial lidam, principalmente, com interface sólido-líquido e sólido-gás apresentando a adsorção como uma das tecnologias mais representativas (Dąbrowski, 2001).

A adsorção pode ser classificada em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) de acordo com o tipo de interação envolvida entre a superfície do adsorbato e do adsorvente (Castellan, 1978; Araújo, 2004).

Na fisissorção, novas ligações químicas não são formadas e as interações entre adsorbato-adsorvente são de caráter físico, representado principalmente por forças do tipo van der Waals e eletrostáticas. Na quimissorção, há formação de ligação química entre o adsorbato-adsorvente e um indicativo comum desse fenômeno é a elevada energia liberada no processo (Ruthven, 1984; Rouquerol *et al.*, 1999; Choi *et al.*, 2001). As energias liberadas na quimissorção são na faixa de 15-100 kcal/mol e na fisissorção encontram-se na faixa de 2-10 kcal/mol.

Os processos de separação e purificação por adsorção normalmente se baseiam na adsorção física, uma vez que este processo é reversível e, portanto, os componentes adsorvidos podem ser recuperados por dessorção. Já os processos que envolvem catálise heterogênea usualmente se baseiam na adsorção química (Araújo, 2004; Silva, 2011). As características de ambos os tipos de adsorção são resumidas na Tabela II.6.

Tabela II.5 – Características de adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
<p>Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)</p> <p>Não específica</p> <p>Significativa apenas a baixas temperaturas</p> <p>Ocorre tanto em mono como em multicamada</p> <p>Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização</p> <p>Rápida, pouco ativada e reversível</p> <p>Não há dissociação das espécies adsorvidas</p>	<p>Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)</p> <p>Altamente específica</p> <p>Possível sob grandes faixas de temperatura</p> <p>Somente monocamada</p> <p>Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície</p> <p>Ativada, pode ser lenta e irreversível</p> <p>Normalmente ocorre dissociação</p>

Fonte – Adaptado de [Ruthven \(1984\)](#).

Nos estudos de adsorção uma informação muito importante consiste na obtenção da isoterma de adsorção. Essa curva de equilíbrio descreve a capacidade de carregamento de adsorbato para cada ponto de pressão do sistema a uma dada temperatura de estudo. Brunauer, Deming, Deming e Teller ([Brunauer *et al.*, 1940](#)) classificaram as isotermas em cinco tipos. [Sing \(1982\)](#) identifica o sexto tipo de isoterma que, atualmente, compõem a classificação da IUPAC. A Figura II.8 apresenta os diferentes tipos de isotermas de adsorção e a Tabela II.7 define os mesmos.

Figura II.8 – Classificação das isotermas de adsorção.

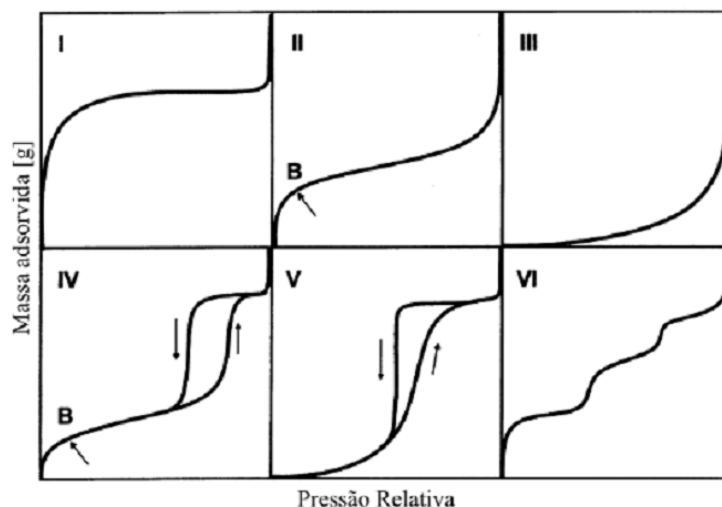


Tabela II.6 – Características de adsorção física e química.

Classificação	Resumo
Tipo I	Característico de adsorção de gases em sólidos microporosos
Tipo II	Característico de adsorção em multicamadas de sólidos com extensa variação de tamanho de poros, principalmente em intervalos de mesoporos ou macroporos. Característicos de sólidos macroporosos.
Tipo III	Ocorrem quando as interações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que interações adsorbato - superfície do adsorvente.
Tipo IV	Característico de adsorção em multicamadas com a existência da condensação capilar na região dos mesoporos.
Tipo V	Similar às características do Tipo III.
Tipo VI	Característico de adsorção de gases nobres em sólidos com superfície altamente uniforme.

Fonte – Adaptado de Araújo (2004) e Rios (2011).

A interpretação da Tabela II.7 tem a compreensão facilitada quando apresentado a definição de outro grupo característico no campo da adsorção: Classificação do tamanho de poros. A IUPAC define adsorventes em três faixas distintas de poros: micro, meso e macroporos.

- Microporos: Poros com tamanho médio menor que 2nm;
- Mesoporos: Poros com tamanho médio entre 2-50nm;
- Macroporos: Poroso com tamanho superior a 50nm.

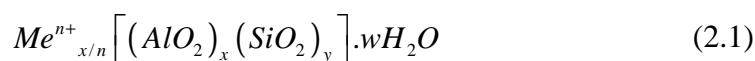
No contexto da adsorção de gases, em especial, na captura de CO₂, materiais adsorventes microporosos tem maior destaque, como por exemplo: zeolitas e carbonos ativados. Nos tópicos a seguir serão apresentadas algumas características importantes no cenário da captura de CO₂ dos principais adsorventes industriais.

II.3.4.2 – Materiais adsorventes

II.3.4.2.1 – Zeolitas

Zeolitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos com o arranjo estrutural composto por combinações tridimensionais de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , unidos através de átomos de oxigênio. Os átomos de Si e Al encontram-se no centro do tetraedro com cavidades, em sua estrutura, relativamente grandes capazes de acomodar diferentes cátions, tais como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Breck, 1974).

Dentre a infinidade de classes zeolíticas existentes na literatura, os materiais da classe X e Y tem maior notoriedade no campo da captura de CO_2 . Esses dois grupos são diferenciados pela razão Si/Al da estrutura, apresentando a faujasita X razão entre 1-1,5 e faujasita Y, maior que 1,5 (Yang, 2003). Assim, sua rede cristalina pode ser representada:



Onde:

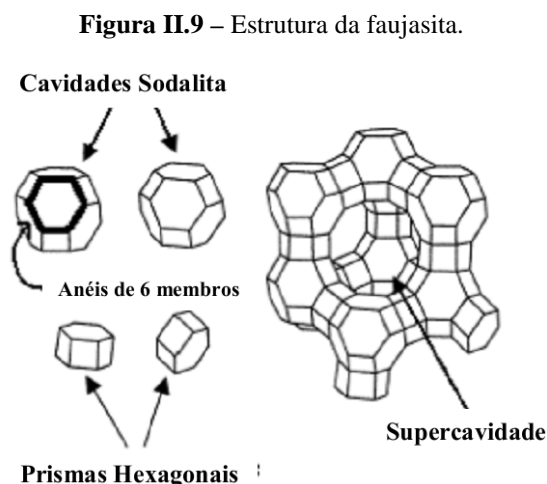
x, y – números de tetraedros de silício e alumínio, respectivamente ($x + y = 192$);

n – carga do cátion passível de troca;

Me^{n+} – cátion metálico;

w – número de moléculas de água de cada célula unitária.

A Figura II.9 mostra as unidades de formação da faujasita, indicando a abertura (supercavidade) e unidades sodalitas.



Fonte – Adaptado de Martins e Cardoso (2006).

Sólidos microporosos como zeolitas mostram-se promissores para aplicações em captura de CO₂ por adsorção, principalmente por apresentar elevada seletividade em relação aos demais gases de combustão (Siriwardane *et al.*, 2005).

Barrer e Gibbons (1965) estudaram adsorção de CO₂ em zeolita X com diferentes permutas de cátions (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ e Sr⁺). Walton *et al.* (2006) mostraram diferentes capacidades de adsorção de CO₂ utilizando zeolitas NaX e NaY mediante troca com cátions metálicos. Maurin *et al.* (2005a) realizaram um estudo experimental e teórico em faujasitas de diferentes razões Si/Al, constatando maior eficiência para zeolita 13X na adsorção de CO₂. Lee *et al.* (2002) mostraram que isoterma de adsorção de CO₂ em zeolitas 13X é mais favorável que a de Peneiras Moleculares de Carbono (PMC) analisada. Alguns outros estudos podem ser visualizados na Tabela II.8.

II.3.4.2.2 – Carbonos ativados

Devido sua grande disponibilidade, baixo custo e elevada estabilidade térmica, os carbonos ativados apresentam-se como a classe de adsorventes com maior de faixa de aplicação em processos industriais. Esses adsorventes são amorfos e possuem uma variedade muito grande de tamanho de poros, principalmente micro e mesoporos. Podem ser obtidos por diversas fontes (coque, biomassa entre outros), muitas vezes através de carbonização e ativação (Sayari *et al.*, 2011; Castello *et al.*, 2002).

Para captura de CO₂, Carbonos Ativados (CA), Nanotubos de Carbonos (NTC) e Peneiras Moleculares de Carbono (PMC) são os mais investigados. Os carbonos ativados podem ser considerados adequados para captura de CO₂ por apresentarem caráter hidrofóbico, alta capacidade de adsorção de CO₂ a pressão ambiente e facilidade de regeneração (Plaza *et al.*, 2009). Em geral, as capacidades de adsorção de CO₂ em carbonos ativados são menores do que em zeolitas a baixa pressão. No entanto, a elevadas pressões, a adsorção de CO₂ em carbonos ativados podem superar as zeolitas (Choi *et al.*, 2009; Siriwardane *et al.*, 2001).

Outra propriedade importante destes materiais são os baixos calores de adsorção, o que resulta em uma menor temperatura nas operações de regeneração, consequentemente, menor custo energético. Em carbonos ativados, os calores de adsorção são, aproximadamente, -30 kJ/mol, inferiores as zeolitas, apresentando -36 kJ/mol (Samanta *et al.*, 2012). Essa característica facilita a regeneração e torna possível a realização de múltiplos ciclos de adsorção/dessorção (Silva, 2011).

Quanto à seletividade, carbonos ativados tem preferência para o CO₂ em relação a outros gases (CH₄ e N₂), como apresentado nos estudos de [Rios *et al.* \(2011\)](#), [Choi *et al.* \(2009\)](#) e [Cui *et al.* \(2004\)](#). [Na *et al.* \(2001\)](#) estudaram adsorção seletiva de CO₂ na mistura de gases (CO₂ (17%), O₂ (4%) e N₂ (79%)) com um carbono ativado comercial no processo PSA, recuperando 34% de dióxido de carbono com pureza de 99,8% e com capacidade máxima de adsorção igual a 3,2 mmol/g a 25° C e 1 atm.

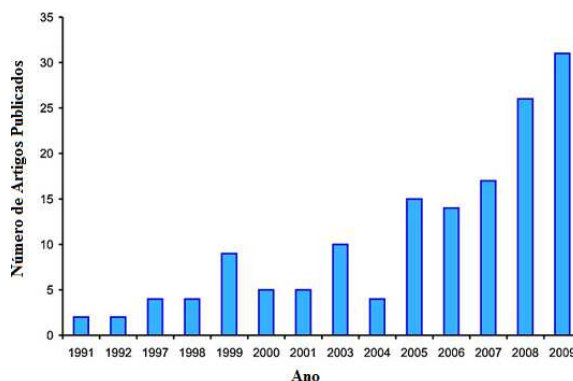
[Himeno *et al.* \(2005\)](#) mostraram que a capacidade de adsorção de CO₂ em um carvão ativado Maxsorb apresentou valor igual a 25,7 mmol/g e seletividade CO₂/N₂ igual a 14, a 30 bar e à 25° C. [Cinke *et al.* \(2003\)](#) descobriram que a capacidade de adsorção de CO₂ em nanotubos com parede única de carbono (SWCNT) a 308 K é o dobro do carbono ativado nas mesmas condições de temperatura e pressão, porém a temperatura de 25° C esse mesmo material apresentou capacidade de adsorção de CO₂ bem inferior aos carbonos ativados.

II.3.4.3 – Adsorventes modificados

Nos últimos anos, um grande esforço científico tem sido realizado no estudo de adsorventes funcionalizados com grupos aminados visando captura de CO₂ por adsorção. A proposta de impregnações dos adsorventes é baseada nas interações existentes com grupos moleculares de caráter básico, como aminas, com a estrutura ácida da molécula de CO₂.

Na captura de CO₂ utilizando adsorventes funcionalizados com aminas uma capacidade de adsorção entre 2-4 mmol/g é necessária para competir com as tecnologias de absorção vigentes no cenário da pós-combustão ([Gray *et al.*, 2008](#); [Ho *et al.*, 2008](#)). Nesse contexto, o processo de funcionalização com aminas pode ser dividido em dois grupos: Impregnação e Enxertia. Modificação por impregnação envolve interações entre o grupo amina e o material adsorvente por ligações não tão fortes, diferente dos processos de enxertia, em que ocorrem ligações covalentes entre a amina e o suporte que, na maioria dos casos, se tratam de silicatos ([Sayari *et al.*, 2011](#)).

Figura II.10 – Número de artigos publicados relacionados a captura de CO₂ utilizando adsorventes funcionalizados com aminas.



Fonte – Adaptado de [Sayari et al. \(2011\)](#).

[Jadhav et al. \(2007\)](#) estudaram adsorção de CO₂ e N₂ em zeolita 13X impregnada com diferentes concentrações de MEA, observando que o adsorvente com melhor capacidade de adsorção a baixa temperatura (35°C) continha 2,9% em peso de MEA, enquanto em temperatura elevada (75°C) continha 25% em peso de MEA. [Chatti et al. \(2009\)](#) encontraram melhorias na capacidade de adsorção de CO₂ a temperatura elevada (75°C) utilizando zeolita 13X impregnada com MEA e IPA. Já nos estudos de [Bezerra et al. \(2011\)](#) e [Silva et al. \(2012a\)](#) utilizando o mesmo adsorvente tratados com diferentes soluções de MEA, os resultados de adsorção de CO₂ foram superiores para matrizes sem impregnação.

[Xu et al. \(2002\)](#) introduziram o termo “Cesta Molecular” no estudo de adsorção de CO₂ utilizando MCM-41 impregnado com PEI conseguindo uma melhoria na capacidade do material mesoporoso 24 vezes maior que a matriz sem impregnação e 2 vezes maior que a amina pura. [Son et al. \(2008\)](#) investigaram uma série de sílicas mesoporosas impregnadas com PEI (50% em massa) mostrando que a capacidade de adsorção de CO₂ a 75°C obedece a seguinte ordem: KIT-6 > SBA-16 ~ SBA-15 > MCM-48 > MCM-41.

[Arstad et al. \(2008\)](#) estudaram adsorção de CO₂ em estruturas metalorgânicas com e sem modificação com aminas. Os autores mostraram potencialidade na captura de CO₂ dessa classe de adsorvente apenas na utilização em elevadas pressões (aproximadamente 25 bar), conseguindo 60% em massa do gás adsorvido no material híbrido.

No estudo comparativo entre os adsorventes (sem modificação) utilizados para a captura de CO₂, as zeolitas 13X são os materiais com maiores capacidade de adsorção nas condições de operação de pós-combustão, seguidos de carbonos ativados e sílicas. Ao funcionalizar esses materiais as estruturas mesoporosas, como SBA's e MCM's, na maioria dos estudos apresentam melhorias nas capacidades de adsorção de CO₂ pós-modificação química. Nos materiais microporosos, como faujasitas e alguns carbonos ativados, a incorporação de grupos aminas nem sempre favorece o carregamento de CO₂. Os principais estudos de captura de CO₂ utilizando adsorventes modificados podem ser observados nas Tabelas II.9 e II.10.

II.3.4.4 – Perspectiva econômica

A descoberta de um adsorvente sólido com características superiores é um passo importante para viabilizar uma tecnologia de captura de adsorção. No entanto avaliações econômicas de tecnologias de adsorção devem também mostrar viabilidade frente às tecnologias concorrentes.

[Tarka et al. \(2006\)](#) mostraram que os custos associados à regeneração do processo convencional de absorção (solução aquosa de 30% Aminas) e um adsorvente sólido funcionalizado com amina geraram gasto de 4498 kJ (Kg CO₂) e 1442 kJ (Kg CO₂), respectivamente.

[Sjostom e Krutta \(2010\)](#) estudaram 24 diferentes materiais adsorventes em processo de captura cíclico TSA/regeneração. Os resultados mostraram que 10 adsorventes funcionalizados com aminas apresentaram menor gasto de energia em relação aos valores de referência na indústria.

[Ho et al. \(2008\)](#) examinaram a viabilidade econômica de PSA para captura de CO₂ utilizando zeolita 13X e relataram que a utilização do vácuo na dessorção é capaz de reduzir o custo de 57 dólares para 51 dólares por tonelada de CO₂ capturado. [Zhang et al \(2008\)](#), ao estudarem a captura de CO₂ em um processo VSA utilizando zeolita 13X afirmam que o custo do processo pode variar significativamente com a configuração do processo e parâmetros operacionais.

Tabela II.7 – Dados da literatura sobre adsorção de CO₂.

Adsorvente	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Capacidade de Adsorção (mmol/g)	Referência
Zeolita 13X	20	0,15	2,63	Calleja et al. (1994)
Zeolita 13X	22	1,00	4,61	Harlick e Tezel (2004)
Zeolita 13X	25	1,00	4,66	Cavenati et al. (2004)
NaX	32	1,00	5,71	Choudharay et al (1995)
NaY	32	1,00	5,5	Choudharay et al (1995)
NaY	22	1,00	4,06	Harlick e Tezel (2004)
Silicato	30	0,15	0,48	Dunne et al. (1996)
Na-ZSM-5	30	1,00	0,75	Katoh et al. (2000)
ZSM-5	40	0,10	0,32	Harlick e Tezel (2003)
Li-MCM	40	0,10 - 0,40	0,70 - 1,50	Harlick e Tezel (2002)
C.A.	25	1,00	2,07	Kikkinides e Yang (1993)
C.A.	25	1,00	2,45	Chue et al. (1995)
C.A.	25	0,20	0,75	Do e Wang (1998)
C.A.	25	1,00	3,33	Na et al. (2001)
C.A.	25	1,00	2,61	Siriwardane et al. (2001)
C.A. (Norit RB1)	21	1,00	2,46	Vaart et al. (2000)
C.A. (Norit RB1)	40	0,15	0,50	Foeth et al. (1994)
SWCNT	35	1,00	2,07	Cinke et al. (2003)
CMS	30	1,00	2,43	Burchell et al. (1997)
MOF-508	50	0,10 - 0,40	0,70	Bastin et al. (2008)
Cu-BTC	25	0,10 - 0,40	0,50 – 2,00	Yang et al. (2007)
MIL-53	30	0,10 - 0,40	0,50 – 1,15	Finsy et al. (2009)
Mg-MOF-74	23	0,10 - 0,40	5,36 – 6,80	Brit et al. (2009) / Caskey et al. (2008)

Fonte: Adaptado de [Samanta et al. \(2012\)](#).

Tabela II.8 – Dados da literatura sobre adsorção de CO₂ utilizando suportes impregnados com amina.

Adsorvente	Amina	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Capacidade de Adsorção de CO ₂ (mmol/g)	Amina (% massa)	Referência
MCM-41	PEI	75	1,00	3,02	75	Xu et al. (2002)
MCM-41	PEI	75	0,10	2,05	50	Xu et al. (2002)
PE-MCM-41	DEA	25	0,05	2,93	77	Franchi et al. (2005)
PE-MCM-41	DEA	25	0,05	2,81	73	Franchi et al. (2005)
MCM-41	PEI	75	0,13	3,08	50	Xu et al. (2005)
MCM-41	TEPA	75	0,05	4,54	50	Yue et al. (2008a)
SBA-15	TEPA	75	0,05	3,23	50	Yue et al. (2006)
SBA-15	DEA+TEPA	75	0,05	3,61	50	Yue et al. (2008b)
SBA-15	PEI	75	0,15	3,18	50	Ma et al. (2009)
SBA-15	PEI	75	0,12	1,36	50	Dasgupta et al. (2009)
SBA-15	APTES	25	0,10	2,01	-	Gray et al. (2005)
KIT-6	PEI	75	0,05	1,95	50	Son et al. (2008)
Monólito	PEI	75	0,05	3,75	65	Chen et al. (2009)
Sílica mesoporosa	PEI	75	1,00	2,40	40	Drage et al. (2008)
MC400/10	TEPA	75	0,10	5,57	83	Qi et al. (2011)
PMMA	DBU	25	0,10	3,00	29	Gray et al. (2008)
PMMA	DBU	65	0,10	2,34	29	Gray et al. (2008)
PMMA	PEI	45	0,10	2,40	40	Gray et al. (2009)
SiO ₂	PEI	45	0,10	2,55	40	Gray et al. (2009)
Zeolite 13X	MEA	30	0,15	1,00	10	Jadhav et al. (2007)
Zeolite Y60	TEPA	60	0,15	4,27	50	Su et al. (2010)
Zeolite-beta	TEPA	30	0,10	2,08	38	Fisher et al. (2009)

Fonte: Adaptado de [Samanta et al. \(2012\)](#).

Tabela II.9 – Dados da literatura sobre adsorção de CO₂ utilizando suportes enxertados com aminas.

Adsorvente	Amina	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Capacidade de Adsorção de CO ₂ (mmol/g)	Amina (mmol/g)	Referência
SBA-15	APTES	60	0,15	0,52	2,70	Hiyoshi et al. (2004)
SBA-15	AEAPS	60	0,15	0,87	4,20	Hiyoshi et al. (2004)
SBA-15	DAEATPS	60	0,15	1,10	5,10	Hiyoshi et al. (2004)
SBA-15	APTES	60	0,15	0,66	2,61	Hiyoshi et al. (2005)
SBA-15	AEAPS	60	0,15	1,36	4,61	Hiyoshi et al. (2005)
SBA-15	DAEAPTS	60	0,15	1,58	5,80	Hiyoshi et al. (2005)
SBA-15	AEAPTS	25	0,15	0,45	-	Zheng et al. (2005)
SBA-15	AEAPTS	22	1,00	1,95	-	Zheng et al. (2005)
SBA-15	APTES	25	0,04	0,40	-	Chang et al. (2003)
SBA-15	APTES	25	0,10	1,53	2,72	Zelenak et al. (2008)
SBA-16	AEAPTS	27	1,00	1,40	0,76	Knofel et al. (2007)
SBA-12	APTES	25	0,10	1,04	2,76	Zelenak et al. (2008)
MCM-41	APTES	25	0,10	0,57	3,00	Zelenak et al. (2008)
PE-MCM-41	DAEAPTS	25	0,05	2,65	7,95	Harlick e Sayari (2007)
PE-MCM-41	DAEAPTS	70	0,05	2,28	7,80	Serna-Guerrero et al. (2010)
MCM-48	APTES	25	1,00	2,05	2,30	Huang et al. (2003)
MCM-48	APTES	25	0,05	1,14	2,30	Huang et al. (2003)
HMS	APTS	20	0,90	1,59	2,29	Knoweles et al. (2005)
HMS	DAEAPTS	20	0,90	1,34	4,57	Knoweles et al. (2006)
MSP	AEAPTS	60	0,10	0,73	-	Lu et al. (2009)
Silica gel	APTES	50	1,00	0,89	1,26	Leal et al. (1995)
CNTs	APTES	20	0,15	1,32	-	Hsu et al. (2010)
CNTs	AEAPTS	20	0,50	2,59	-	Su et al. (2009)

Fonte: Adaptado de [Samanta et al. \(2012\)](#).

II.4 – Fundamentos da simulação molecular

Para a utilização da simulação molecular como ferramenta investigativa do processo de adsorção, algumas definições sobre o método merecem ser introduzidas, facilitando o entendimento em suas aplicações. Com isso, recorre-se aos trabalhos de [Frenkel e Smit \(2002\)](#) e [Allen e Tildesley \(1987\)](#) para introduzir alguns conceitos importantes no estudo da simulação molecular.

II.4.1 – Ensembles

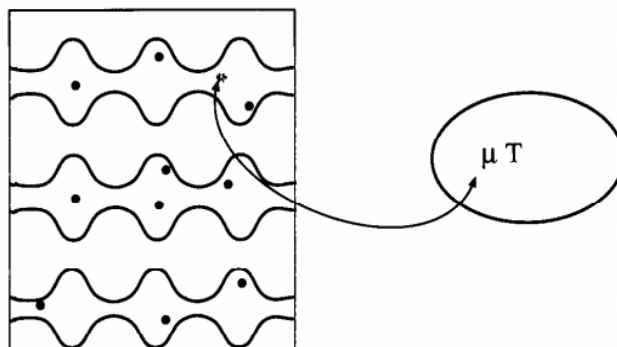
As informações principais extraídas da termodinâmica estatística e seus postulados são as regras e formas de obtenção de uma propriedade macroscópica diante do sistema microscópico em equilíbrio. A análise temporal de uma propriedade macroscópica, aparentemente não exhibe flutuações, diferente da análise na escala micro desse mesmo sistema. Tais flutuações necessitam ser amostradas para obtenção de propriedades médias significativas. Uma grande coleção de sistemas microscópicos idênticos onde se pode obter uma média das propriedades do sistema macroscópico real é definido como *ensemble*. A ideia foi lançada por Boltzmann e o termo *ensemble* foi sugerido por Gibbs.

Para obter-se um ensemble estatístico que represente o sistema real é necessária a ocorrência de uma distribuição de probabilidades apropriada, dentre os principais conjuntos, tem-se: Microcanônico (NVE), Canônico (NVT) e Grande Canônico (μ VT). Para estudos de adsorção, utiliza-se o *ensemble* Grande Canônico. Nesse conjunto o potencial químico, volume e temperatura do sistema são parâmetros fixos, flutuando-se apenas o número de moléculas em relação a pressão do sistema. A Figura II.11 ilustra esse tipo de *ensemble*.

Tabela II.10 – Descrição dos principais *ensembles* estatísticos.

<i>Ensemble</i>	Variáveis impostas	Densidade de probabilidade	Aplicações
Canônico	NVT	$\exp(-\beta E)$	Propriedades da fase (P, H, C_v , μ ...).
Grande Canônico	μ VT	$\exp\left(-\beta E + \beta \sum_i \sum_j \mu_j N_j\right)$	Isoterma de adsorção, seletividade.

Fonte – Adaptado de [Ungerer et al. \(2007\)](#).

Figura II.11 – Ilustração da *ensemble* grande canônico.

Fonte – Frenkel e Smit (2002).

Especificar o potencial químico é equivalente a especificar as pressões parciais recorrentes a fase gasosa em equilíbrio com o adsorvente. A probabilidade de amostragem do potencial químico de cada estado do sistema no ensemble grande canônico é definida como:

$$P_r = \exp(-\beta E_r + \beta N_1 \mu_1 + \beta N_2 \mu_2 \dots) \quad (2.2)$$

Onde $\beta = 1/kT$ (k = constante de Boltzmann), E_j a energia total do sistema, μ o potencial químico de cada estado acessível do conjunto e N o número de moléculas.

Nas simulações de adsorção, o resultado principal é o número médio de moléculas do sistema para cada espécie, representado moléculas adsorvidas.

II.4.2 – Campos de Força

O potencial total (U_{total}) associada ao sistema no estado de equilíbrio pode ser definido pelo somatório de todas as contribuições energéticas, tanto por externas (U_{inter}), quanto internas (U_{intra}), definidas também como intermoleculares e intramoleculares, respectivamente.

$$U_{total} = U_{intra} + U_{inter} \quad (2.3)$$

II.4.2.1 – Potencial intramolecular

Para as contribuições intramoleculares, diferentes formas de energia podem ser computadas para o cálculo do potencial total, dessa forma (Marginn e Elliott, 2009):

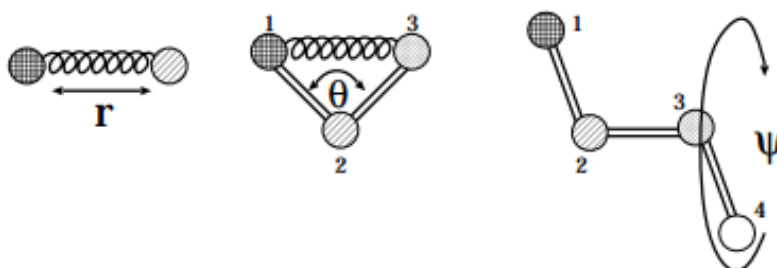
$$U_{\text{intra}}(r) = \overbrace{\sum_{\text{lig.}} k_{al} (r_{ij} - r_{eq})^2}^{E_{\text{lig}}} + \overbrace{\sum_{\text{ang.}} k_{\theta} (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2}^{E_{\text{ang}}} + \overbrace{\sum_{\text{diedro}} \frac{k_n}{2} (1 + \cos(n\psi_{ij} - \gamma))}^{E_{\text{diedro}}} \quad (2.4)$$

Energia de ligação (E_{lig}) está associada à variação de comprimento de ligação em torno de um valor médio (r_{eq}) envolvendo dois átomos vizinhos. Caracteriza-se como um potencial harmônico apresentando um parâmetro de rigidez de ligação (k_{al}).

A energia de angulação (E_{ang}) está associada com a angulação entre duas ligações sucessivas envolvendo três átomos. É tratado, geralmente, como um potencial harmônico, apresentando θ_{eq} como um valor de angulação média, o parâmetro k_{θ} definido como constante de rigidez.

Energia de diedro (E_{diedro}) está relacionada com o ângulo diedro (ψ), definido a partir das coordenadas de quatro átomos sucessivos, onde os parâmetros n e γ representam a periodicidade e mudança de fase do potencial em toda gama de rotação. A Figura II.12 ilustra os termos que representam o potencial intramolecular.

Figura II.12 – Ilustração dos termos do potencial intramolecular.



Fonte – Adaptado de Coutinho (2000).

II.4.2.2 – Potencial intermolecular

Mediante distribuição de cargas eletrônicas das moléculas que interagem no sistema, a contribuição do potencial intermolecular pode ser dividida em quatro termos:

$$U_{\text{inter}} = U_{el} + U_{pol} + U_{disp} + U_{rep} \quad (2.5)$$

Para moléculas polares, o potencial eletrostático (U_{el}) frequentemente contribui consideravelmente para o valor do potencial intermolecular total e não pode ser desprezado. Este potencial contabiliza a energia do sistema estimulado pelo campo elétrico e momento polar (dipolo, quadrupolo e outros) formado de moléculas com distintas distribuições de cargas. A localização dessas cargas pode coincidir com os núcleos atômicos das moléculas (moléculas simples) ou mesmo assumir cargas parciais em localizações descentralizadas (em moléculas mais complexas). Usando cargas discretas, o potencial eletrostático é calculado com base na lei de Coulomb:

$$U_{el} = \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

O potencial de polarização (U_{pol}) raramente é considerado nos cálculos de simulação molecular. Apenas sistemas fortemente carregados contribuem significativamente com este potencial. Sabe-se que ao inserir uma molécula no interior de um campo eletrostático (E) criado por outras moléculas no sistema, a sua distribuição de carga irá ser alterada de modo que um momento dipolo (μ_p) induzido é criado ou adicionado, como mostra a equação 2.7.

$$\mu_p = \alpha_p E \quad (2.7)$$

A energia de interação do momento dipolo induzido com o campo eletrostático fornece a energia de polarização, definido pela equação 2.8.

$$U_{pol} = -\frac{1}{2} \alpha_p E^2 \quad (2.8)$$

O conjunto de interações dispersão-repulsão ($U_{dis} - U_{rep}$) na maioria dos casos tem maior contribuição para o cálculo da energia potencial do sistema. Para cálculos de adsorção em sólidos porosos essa forma de energia é considerada dominante.

Essa forma de energia é oriunda das interações entre os campos elétricos dos elétrons e dos núcleos positivos a partir dos quais os átomos e moléculas são formados,

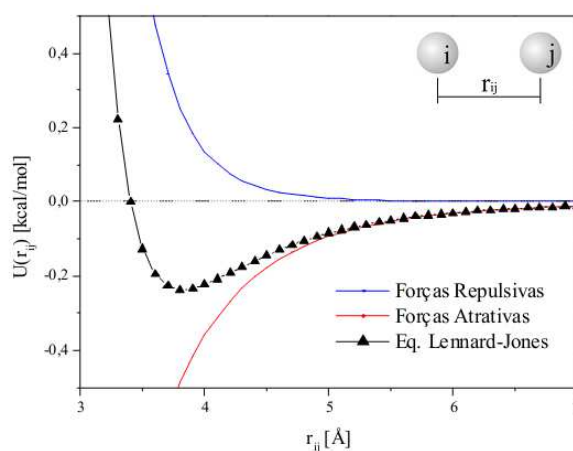
existem forças de interação entre quaisquer pares de átomos ou moléculas, mesmo neutras. Estas forças dependem da natureza e da distância que as separa (Lucena, 2006).

O potencial descrito por Lennard-Jones (1932) é o modelo mais utilizado para representações das interações intermoleculares. O modelo (ver equação 2.9) generalizado mostra a energia repulsiva e atrativa variando, respectivamente a potência 12 e 6.

$$U_{LJ} = U_{rep} + U_{disp} = \sum_{i,j} 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.9)$$

O parâmetro ϵ_{ij} se refere à energia de interação entre as moléculas e σ_{ij} representa o parâmetro geométrico da interação de modo a anular o potencial U_{LJ} . Pela Figura II.13 observa-se a forma das interações desse potencial ao colocar duas moléculas (i e j) separadas por uma distância (r_{ij}). O termo atrativo, de longo alcance, é promovido por correlações entre as nuvens eletrônicas dos átomos. O termo repulsivo, de curto alcance, é causado pela repulsão eletrostática entre os átomos (Coutinho, 2000).

Figura II.13 – Ilustração das forças atrativas, repulsivas e potencial de Lennard-Jones.



Fonte – Adaptado de Silvano (2011).

Os parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} , geralmente são ajustados para o par átomo-átomo puro, necessitando de alguma regra de combinação ao se trabalhar com interações entre átomos distintos. A combinação de Lorentz-Berthelot é bastante utilizada (ver equações 2.10 e 2.11).

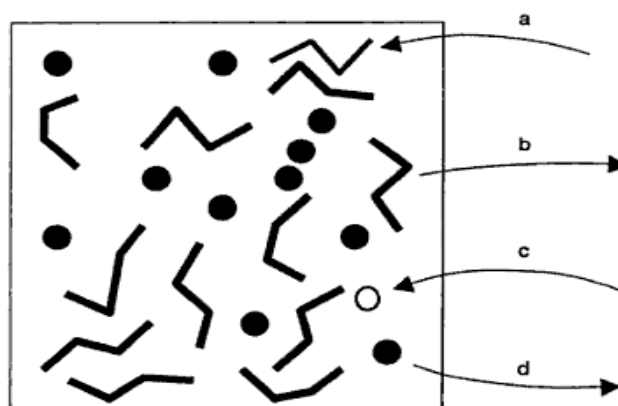
$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.11)$$

II.4.3 – Monte Carlo

Nas simulações de Monte Carlo as velocidades são desconsideradas, importando apenas posições. Isso implica que as contribuições energéticas cinéticas são negligenciadas, como mostrado nas contribuições energéticas do tópico II.4.2. Esse método consiste em gerar configurações aleatórias do sistema em estudo com base na termodinâmica estatística utilizando quatro movimentos moleculares (rotação, translação, criação e extinção) para aceitar ou rejeitar cada estado gerado. Essa metodologia é conhecida como GCMC (*Grand Canonical Monte Carlo*).

Figura II.14 – Ilustração dos movimentos no *ensemble* grande canônico. (a,c) – Criação de moléculas, (b,d) – Extinção de moléculas.



Fonte – Adaptado de Ungerer *et al.* (2007).

Metropolis *et al.*, 1953 definem em seu algoritmo os movimentos e suas razões de probabilidades. A probabilidade de uma molécula está no estado acessível r de energia E_r é definido pela equação 2.12. Ao proceder aos movimentos de criação e extinção (ver Figura II.14) na caixa de simulação aleatoriamente, a razão de probabilidade é definida pela equação 2.13 e 2.14.

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta (\delta E_{ji}) \quad (2.12)$$

$$\frac{P_{ij}}{P_{ri}} = \exp - \beta \left(\delta E_{ji} - \ln \frac{N+1}{\beta f_i V} \right) \quad (2.13)$$

$$\frac{P_{ij}}{P_{ri}} = \exp - \beta \left(\delta E_{ji} + \ln \frac{N+1}{\beta f_i V} \right) \quad (2.14)$$

Onde $\beta = 1/kT$ ($k =$ constante de Boltzmann), δE_{ji} a diferença de energia entre as configurações (atual e antiga), N o número de moléculas, f_i a fugacidade do componente i na fase gasosa e V o volume de controle da caixa de simulação.

O critério de aceitação de uma configuração inicial i (antiga) para uma gerada j (nova), está associada ao cálculo da variação da energia potencial (δE_{ji}) do sistema. Se a variação for negativa, $E_j < E_i$, o potencial novo será mais baixo, com isso a probabilidade da nova configuração é maior do que a da anterior e, portanto, o novo movimento é aceito. Se a variação for positiva, $E_j > E_i$, o movimento será aceito se após o cálculo da razão de probabilidade esse valor for maior que um número escolhido aleatoriamente entre 0 e 1. Ao contrário, a nova configuração é rejeitada.

CAPÍTULO III - MODELOS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos todos os procedimentos e modelos científicos adotados para os cálculos teóricos no estudo da adsorção de CO₂ em zeolitas e carbonos ativados modificados com MEA. Embora a literatura seja escassa de trabalhos que trate desta temática, em específico a nível teórico, esse estudo tentará nortear-se sempre que possível com comparações a resultados experimentais. Para isso, utiliza-se a abordagem definida por [Alejandre et al. \(2000\)](#) e [Button et al. \(1996\)](#) na construção da molécula de monoetanolamina. Os dados cristalográficos reportados por [Zhu e Seff \(1999\)](#) são utilizados como base para a representação cristalina da faujasita com algumas modificações. Utiliza-se a metodologia 1 centro e 3 centros, posposta por [Neimark et al. \(1999\)](#), para representar a molécula de CO₂ nos ensaios de adsorção. O modelo de fendas paralelas de folhas de grafeno (*slit pore*) definido por [Tan e Gubbins \(1992\)](#) é o escolhido para a representação dos poros do carbono ativado em estudo. Os detalhes para construção de cada modelo serão apresentados nos tópicos a seguir.

III.1 – Construção dos modelos moleculares

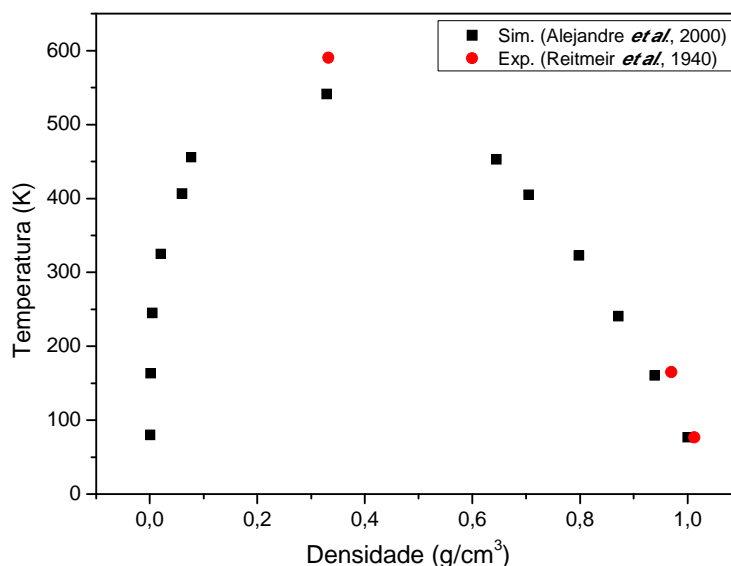
III.1.1 – Monoetanolamina

Inicialmente, tentou-se a construção espacial da MEA como uma molécula em forma de átomo unitário (AU), que seja capaz de representar bem o comportamento termodinâmico, com o intuito de simplificar o sistema adsorvente / impregnante e reduzir o tempo computacional para os cálculos posteriormente. Essa estratégia logo foi descartada por não conseguir bons ajustes na curva de equilíbrio líquido-vapor (ELV), motivada possivelmente pela existência dos distintos grupos (hidroxila e amina) presentes na estrutura da MEA (CH₂(NH₂)CH₂OH), fisicamente incapaz de ter boa representação com um único sítio atômico em forma unitária.

Com o insucesso de modelos AU, esse estudo passa a utilizar modelos de MEA onde a maioria dos átomos são explicitamente representados. Recorreu-se aos trabalhos propostos por [Button et al. \(1996\)](#) e [Alejandre et al. \(2000\)](#) para a criação do modelo de MEA. Nesses estudos, os autores definem um campo de força capaz de representar o

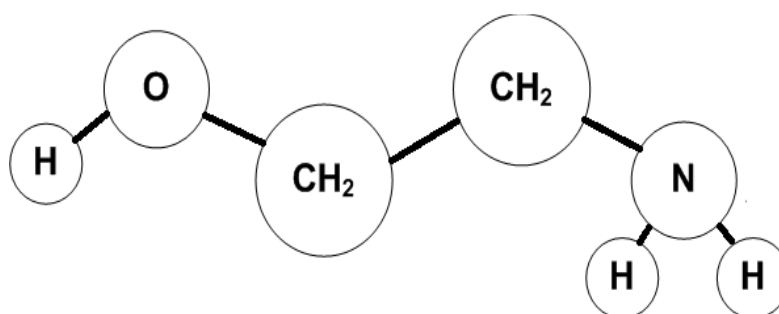
comportamento ELV (ver Figura III.1) da MEA através de cálculos *ab initio* e dinâmica molecular.

Figura III.1- Dados de ELV da MEA simulado e experimental.



Para a construção da molécula definiram-se, inicialmente, os comprimentos de cada ligação no arranjo molecular (ver Figura III.2) antes de qualquer otimização em sua estrutura.

Figura III.2 – Representação da molécula de MEA antes das minimizações.



Para isso, utilizou-se nesse trabalho os dados de comprimento de ligação reportados por [Alejandre et al. \(2000\)](#) similares aos resultados experimentais obtidos por espectroscopia, apresentados por [Mootz et al. \(1984\)](#) como mostrado na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Comparativo entre o comprimento das ligações na MEA.

Comprimento de Ligação (Å)		
Sítio	Alejandro <i>et al.</i> (2000) (Simulado)	Mootz <i>et al.</i> (1984) (Experimental)
H – N	1,00	1,02
N – C	1,44	1,45
C – C	1,54	1,53
C – O	1,42	1,42
O – H	0,96	0,95

A geometria foi obtida inicialmente utilizando o método quântico AM1 (Dewar *et al.*, 1985). Em seguida, otimizou-se a estrutura recorrendo-se ao pacote *Gaussian* no modelo HF/STO-3G. Para assegurar que se tratava de um mínimo global, procedeu-se uma nova otimização, mais precisa, utilizando o modelo HF/6-311+G (2d,p). A molécula foi modelada contendo dois pseudo-átomos de CH₂, três hidrogênios, um oxigênio e um nitrogênio.

Os parâmetros de carga e campo de força são utilizados como mostrados na Tabela III.2 e serão utilizados para as simulações de impregnações e adsorção de CO₂.

Tabela III.2 – Parâmetros de Lennard-Jones e Cargas para MEA.

Sítio	σ_{ff} (Å)	ϵ_{ff} (kcal/mol)	q
HN			+0,347 ^b
N	3,250 ^a	0,169 ^a	-0,938 ^b
CH ₂	3,905 ^a	0,118 ^a	+0,257 ^b
O _{mea}	3,070 ^a	0,169 ^a	-0,644 ^b
HO			+0,374 ^b

a – Button *et al.* (1996); b - Alejandro *et al.* (2000)

III.1.2 – Dióxido de carbono

Para a estrutura do CO₂, dois modelos confiáveis estão disponíveis na literatura: Modelo de 1 centro e de 3 centros. Nesse estudo, utilizou-se o modelo 3 centros para os ensaios de adsorção com a faujasita e modelo 1 centro, para o carbono ativado.

A escolha do modelo de 3 centros para ensaios de adsorção de CO₂ na faujasita é motivado pela elevada contribuição na adsorção das interações eletrostáticas ao se tratar materiais zeolíticos, principalmente pela elevada densidade catiônica na estrutura do cristal, como relatado em Masel (1996). Com isso, o modelo torna-se mais representativo ao considerar todos os sítios do adsorbato, embora exija maior tempo computacional para os cálculos.

Isso é feito nesse estudo e a representação do campo de força utilizado nos ensaios de adsorção das faujasitas, segue os valores como mostrados na Tabela III.3.

Tabela III.3 – Parâmetros de LJ12-6 para a molécula de CO₂ no modelo de 3 centros.

Sítio	σ_{ff} (Å)	ϵ_{ff} (kcal/mol)	q
C _c	2,757 ^a	0,055 ^a	+0,6512 ^a
O _c	3,033 ^a	0,159 ^a	-0,3256 ^a

a – Neimark *et al.* (1999)

Ao contrário das zeolitas, em carbonos ativados a adsorção é dominada por forças representadas pelos potenciais de atração e repulsão (Yang (2003)). Portanto, o modelo 1 centro já se mostra eficiente para a representação real do sistema carbono / CO₂ haja vista as contribuições eletrostáticas serem desprezíveis.

A representação do campo de força é feita pelo potencial de LJ12-6 e os valores utilizados nos ensaios de adsorção dos carbonos ativados encontram-se na Tabela III.4.

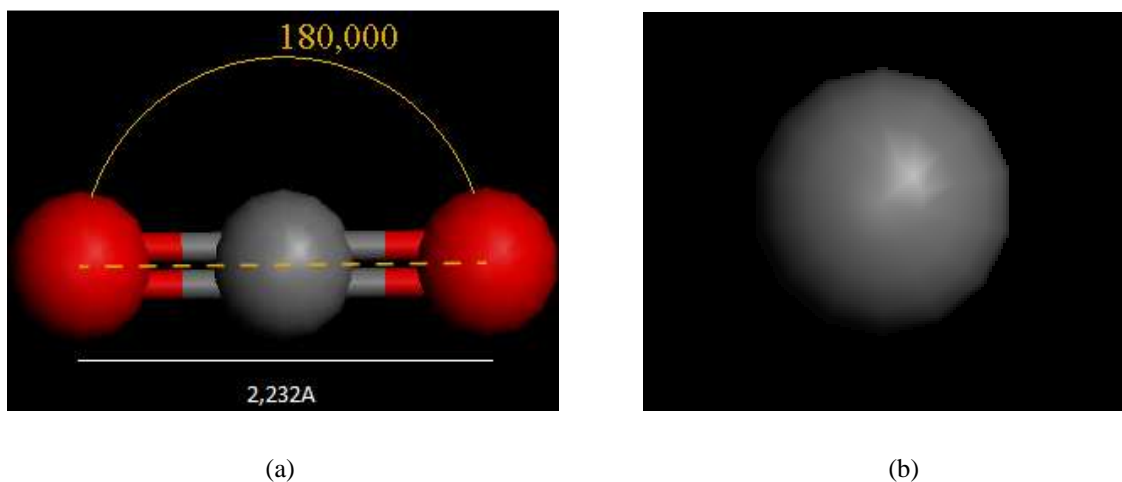
Tabela III.4 – Parâmetros de LJ12-6 para a molécula de CO₂ no modelo de 1 centro.

σ_{ff} (Å)	ϵ_{ff} (kcal/mol)
3,648 ^a	0,488 ^a

a – Neimark *et al.* (1999)

A representação espacial da estrutura da molécula pode ser visualizada na Figura III.3.

Figura III.3 – Representação da estrutura de CO₂: (a) – Modelo de 3 Centros, (b) – Modelo de 1 Centro.



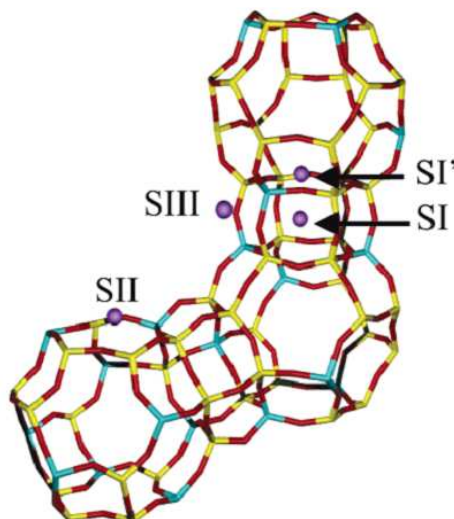
III.1.3 – Faujasita

O modelo de simulação da estrutura da NaX foi elaborado com base nos dados de refinamento publicados por [Zhu e Seff \(1999\)](#). Construiu-se a célula unitária em uma caixa de simulação com grupamento espacial Fd3m com $a = b = c = 25,077 \text{ \AA}$ e rede estrutural cúbica. A célula unitária foi construída com uma alternância ordenada de átomos de alumínio e silício de acordo com a regra de Lowenstein evitando ligação Al-O-Al ([Lowenstein \(1954\)](#)) e a estrutura da zeolita foi assumida rígida durante os ensaios de adsorção com condições de contorno periódicas em todas as direções. Neste modelo adotou-se inicialmente a seguinte distribuição de cátions: 32 Na⁺ no sítio I localizado dentro da gaiola sodalita em frente a janela de 6 membros ligada ao prisma hexagonal, 32 Na⁺ no sítio II em frente aos 6 anéis dentro da supercavidade, 22 Na⁺ no sítio III também na supercavidade próximo aos 4 anéis da gaiola sodalita, razão Si/Al = 1,23 com cargas e parâmetros de Lennard-Jones mostrados na Tabela III.5.

Parte dos parâmetros de simulação das interações sólido – sólido e cargas foram extraídos do campo de força UFF (*Universal Force Field* - [Rappé et al. \(1993\)](#)). Novos valores para os parâmetros ϵ do Si, Al e O_z e carga do Na no sítio III foram atribuídos neste trabalho para permitir um melhor acordo entre as isotermas simulada e experimental. Para efeito de comparação o conjunto de cargas proposto por [Mortier et al.](#)

(1992) foi testado com objetivo de avaliar a influência desse parâmetros para ensaios de adsorção de CO₂ em faujasitas.

Figura III.4 – Descrição dos sítios cristalográficos I, I', II e III para os cátions na janela.



Fonte: Adaptado de Maurin *et al.* (2005a).

A energia total (E) da caixa simulação com as moléculas de CO₂ adsorvidas é definida como o somatório da energia de interação entre o adsorbato/zeolita (E_{A-Z}) e adsorbato/adsorbato (E_{A-A}), como segue pela equação 3.1.

$$E = E_{A-Z} + E_{A-A} \quad (3.1)$$

Onde E_{A-Z} e E_{A-A} são preditos pelas contribuições eletrostáticas e dispersão-repulsão, como apresentado nas equações 2.6 e 2.9. Para o cálculo dos parâmetros cruzados (sólido-fluido) utiliza-se a regra de combinação simples de Lorentz-Berthelot, como mostra as equações 2.10 e 2.11.

Testes preliminares de adsorção de CO₂ foram realizados com o levantamento de isotermas a 25° C, utilizando campo de força UFF e confrontados com dados reportados por Walton *et al.* (2006). Com os resultados prévios, observam-se taxas de adsorção de CO₂ bem acima dos resultados experimentais.

Como não se obteve resultados satisfatórios com uso de campo de força genérico (UFF), novos parâmetros de campo de força foram desenvolvidos considerando como base os trabalhos de Kiselev *et al.* (1981) e Watanabe *et al.* (1995). Quanto as

cargas, foram testadas o conjunto proposto por [Mortier et al. \(1992\)](#), e um novo conjunto baseado nos trabalhos de [Takahashi et al. \(2002\)](#) e [Kiselev et al. \(1981\)](#). Uma característica peculiar deste novo conjunto é a redução em 15,4 % das cargas dos cátions presentes no sítio III.

Tabela III.5 – Parâmetros de LJ12-6 e Cargas para FAU.

Sítio	σ_{ss} (Å)	ϵ_{ss} (kcal/mol)	Q
Si	3,827 ^a	0,12 ^b	+1,208 ^a
			+1,168 ^c
Al	4,008 ^a	0,10 ^b	+1,200 ^a
			+1,127 ^c
O _z	3,118 ^a	0,07 ^b	-0,720 ^a
			-0,848 ^c
Na	2,575 ^a	0,03 ^a	+0,65 ^b – SIII
			+0,768 ^a – SI, SII
			+1,000 ^c

a – UFF; b – Esse trabalho; c – [Mortier et al. \(1992\)](#).

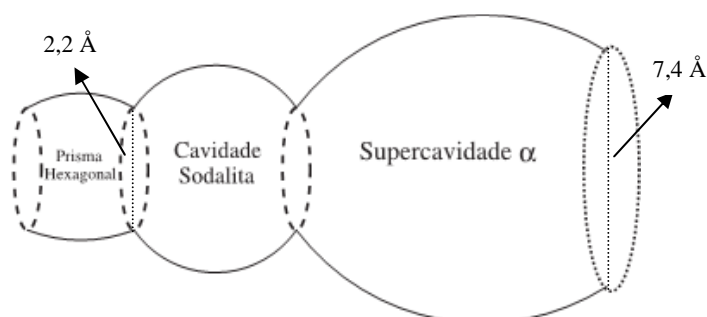
A estrutura de NaX investigada tem 32 íons Na⁺ no sítio I, 32 Na⁺ no sítio II e 22 Na⁺ no sítio III com os cátions desse último sítio assumindo valores de cargas iguais a +0,65 e fórmula nominal da célula unitária igual a Na₈₆Al₈₆Si₁₀₆O₃₈₄.

III.1.3.1 – Bloqueio de sítios não acessíveis

[Ruthven \(1984\)](#) afirma que somente moléculas muito pequenas conseguem entrar na região da sodalita, tais como H₂O (comprimento H-O = 0,96 Å) NH₃ (comprimento N-H = 1,01 Å). As aberturas, na zeolita X, formadas pela cavidade sodalita com a supercavidade e prismas hexagonais apresentam, respectivamente, 7,4 e 2,2 Å ([Baerlocher et al., 2001](#), [Giannetto \(1989\)](#)), evidenciando a impossibilidade da entrada na

sodalita da molécula de monoetanolamina, no processo de impregnação e de CO₂, posteriormente, nos ensaios de adsorção.

Figura III.5 – Ilustração das aberturas na estrutura da faujasita.



Fonte: Adaptado de [Braga e Morgon \(2007\)](#).

Para evitar esses problemas, recorre-se ao bloqueio dos sítios de sodalita dentro da faujasita. O bloqueio é realizado com uma molécula grande, inerte e com potenciais desprezíveis, promovendo apenas o impedimento físico. Essa abordagem de bloqueio de sítio pode ser observada também em alguns estudos na literatura como, por exemplo, em [Maurin *et al.* \(2005a\)](#) no estudo de adsorção de CO₂ em faujasitas NaX, NaY e DaY, [Pillai *et al.* \(2012\)](#) ao estudar adsorção de CO₂ e N₂ em faujasitas – X com troca de cátions e [Rodrigues *et al.* \(2009\)](#) no estudo teórico da adsorção de isobutano em MOF CuBTC.

III.1.3.2 – Impregnação na faujasita

A etapa de impregnação da faujasita com MEA é realizada após a construção e otimização dos dois modelos de moléculas, como discutidos nos tópicos acima. Para representar o fenômeno físico de incorporação da MEA na matriz do adsorvente original, observados nos trabalhos experimentais, as estratégias de impregnações virtuais que são propostas nesse trabalho são inéditas.

As simulações de impregnações foram realizadas a pressão fixa de 0,05 kPa e temperatura de 298,15 K, condições abaixo da saturação da mesma, utilizando o ensemble grande canônico (sistema μ VT) com o método de Monte Carlo, com 2×10^6 interações, 5×10^5 passos de equilíbrio e *cutoff* igual a 12,5 Å. Nessa etapa, a molécula de MEA foi considerada como um adsorbato em contato com o adsorvente NaX, onde as forças atuantes no processo de adsorção são de natureza atrativas e repulsivas (definidas pelo

modelo LJ12-6) e eletrostática promovidas pelo potencial de cargas dos sítios de adsorção da zeolita e da MEA.

O potencial energético capaz de fazer com que as moléculas de MEA sejam adsorvidas (fisissorção) na estrutura da zeolita nas simulações é considerado similar ao processo de incorporação convencional adotado nos procedimentos experimentais, abordados, por exemplo: [Bezerra et al. \(2011\)](#), [Chatti et al. \(2009\)](#) e [Jadhav et al. \(2007\)](#).

Ao fim da simulação de impregnação, convencionou-se utilizar a quantidade de moléculas de MEA adsorvidas como sendo concentração máxima impregnada (100%) na estrutura do adsorvente. Em seguida, procede a remoções sucessivas e aleatórias, das moléculas de MEA em concentrações decrescentes: 90%, 80%, 70% até a concentração mínima de 10%. Para o cálculo do percentual de MEA incorporado na estrutura do sólido, estima-se a massa do adsorvente sem MEA e após os tratamentos com as concentrações como mostra a equação 3.2. Esse gradiente de massa associada a cada ensaio pode ser comparados com valores estimados experimentalmente por técnicas analíticas, como observado no estudo de [Chatti et al. \(2009\)](#).

$$\%MEA = \left[\frac{(Massa_Ads_Conc_MEA) - (Massa_Ads)}{(Massa_Ads)} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

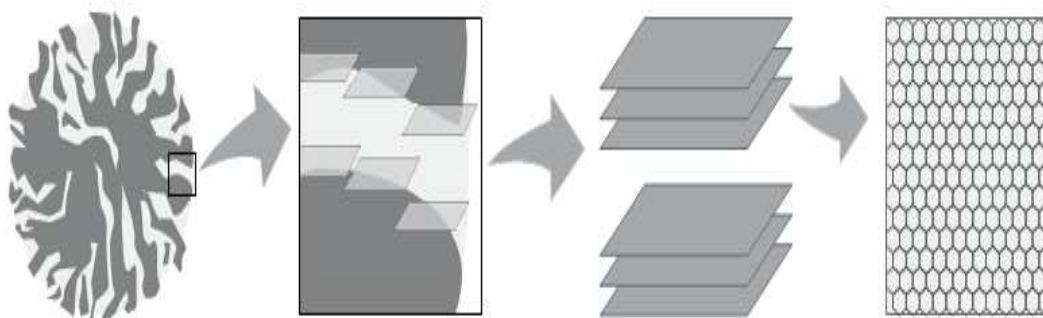
Onde:

Massa_Ads_Conc_MEA – Massa do adsorvente impregnado;

Massa_Ads – Massa do adsorvente sem impregnação.

III.1.4 – Carbono ativado

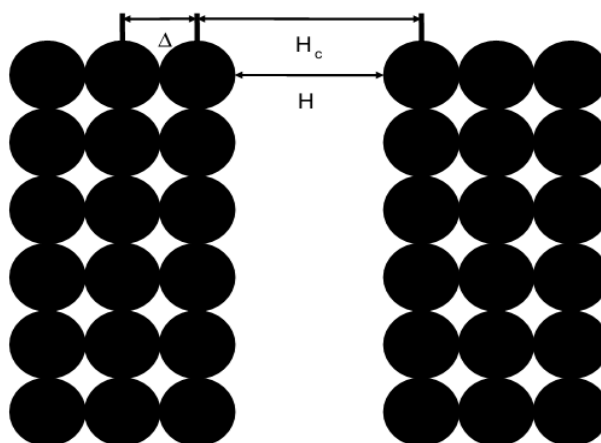
Dos modelos disponíveis na literatura para a representação de materiais carbonosos, optou-se pela escolha do modelo de geometria paralela em camadas de grafeno, constituída de átomos de carbono proposto por [Tan e Gubbins \(1992\)](#). A caixa de simulação é definida por uma célula de tamanho 40 x 40 Å e poros de fendas feitas em três camadas como pode ser observado na Figura III.6.

Figura III.6 – Representação molecular do carbono ativado.

Fonte: Adaptado de [Silvino *et al.* 2011](#).

Para representar o tamanho acessível do poro a adsorção, utiliza-se a mesma estratégia abordada nos estudos de [Lucena *et al.* \(2010\)](#); [Schindler e LeVan \(2008\)](#); [Ravikovitch *et al.* \(2000\)](#); [Dombrowski *et al.* \(2000\)](#) entre outros.

A distância H_c é o comprimento de centro a centro entre os átomos de carbono das placas e definido como $H = H_c - \Delta$. Simulações iniciais de adsorção de CO_2 apontam que o CO_2 é adsorvido em poros com H_c superior 6 Å. Com isso, nesse comprimento de H_c , a distância H é definido como o diâmetro da molécula de CO_2 , tratado como uma esfera rígida de σ_{ff} igual a 3,648 Å, encontrando assim $\Delta = 2,352$ Å. Valores similares de tamanho de poros excluídos são citados em [Lucena *et al.* \(2010\)](#), [Schindler e LeVan \(2008\)](#) e [Gusev e O'Brien \(1997\)](#) no estudo de adsorção de metano em carbonos ativados.

Figura III.7 – Representação do tamanho de poro acessível para adsorção.

Fonte: Adaptado de [Schindler e LeVan \(2008\)](#).

O modelo utilizado para o cálculo das interações fluido-fluido e sólido-fluido é representado pelo potencial LJ12-6. Ao contrário das zeolitas, o potencial eletrostático promovido pelas cargas pontuais das moléculas com a superfície do poro é desconsiderada. Com isso, o campo de força que representa os ensaios em carbonos ativados é definido pela equação 2.9.

Como os carbonos ativados não apresentam rede cristalina em sua estrutura, como as zeolitas, uma representação do material é definida por uma distribuição de tamanho de poros (PSD – *Pore Size Distribution*). A representação da PSD é extremamente importante, pois afeta muitas propriedades físicas dos adsorventes, bem como a adsorção física do adsorbato através de forças dispersivas (Nguyen e Do (1999)). Por isso, o estudo em carbonos ativados, mesmo que na perspectiva teórica, deve ter aproximação com características físicas de carbonos reais, como por exemplo: PSD, volume total de poros, área superficial.

As características físicas do carbono WV-1050, produzido por *Meadwestvaco Commercial*, foram utilizadas nesse estudo. Esse material foi impregnado com MEA e utilizado recentemente no estudo de captura de CO₂ por Bezerra *et al.* (2011) e caracterizado via simulação molecular no trabalho de Lucena *et al.* (2010). A Tabela III.6 mostra algumas características do referido adsorvente.

Tabela III.6 – Características do carbono ativado WV-1050.

Material	Área Superficial (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)
WV – 1050	1615 ^a	1,03 ^a

a – *Meadwestvaco Commercial*;

Nesse trabalho, terá ênfase o estudo nos poros com tamanho de H_c iguais a 8,9, 18,5 e 30,9 Å por representarem duas faixas distintas de adsorção (microporos e mesoporos) e, também, por gerarem uma faixa maior de poros na vizinhança dos tamanhos destacados acima, em concordância com a representação da PSD do carvão WV-1050 como observado no trabalho de Silvino *et al.* (2011) e Lucena *et al.* (2010). Essa estratégia de aproximação da PSD em uma faixa média de poros já foi evidenciada no trabalho de Do *et al.* (2007) ao representar os carbonos ativados S600H (representado pelos poros de 7 Å, 8 Å e 16 Å) e S84 (representado pelos poros de 8 Å, 9 Å, 12 Å e 16 Å) no levantamento de

isotermas de adsorção de água. As isotermas de água foram comparadas com dados experimentais de [Pierce *et al.* \(1949\)](#) e [Kaneco *et al.* \(1999\)](#).

Para a representação do campo de força utilizado nos ensaios de adsorção do carbono ativado nesse trabalho, seguem os dados expostos na Tabela III.7.

Tabela III.7 – Parâmetros de LJ12-6 para o carbono ativado.

σ_{ss} (Å)	ϵ_{ss} (kcal/mol)
3,2099 ^a	0,0669 ^b

a – [Neimark *et al.* \(1999\)](#); b – [Gonçalves *et al.* \(2011\)](#).

III.1.4.1 – Impregnação no carbono ativado

Para a incorporação da MEA na estrutura dos poros do carbono ativado utilizou-se, inicialmente, a mesma estratégia da impregnação na zeólita, porém o potencial energético associado ao sistema MEA/Carbono não foi suficiente para a impregnação de MEA nos poros nas condições de T e P abaixo da saturação da mesma. Com isso, adota-se o *ensemble* canônico (NVT), onde a temperatura, o número de moléculas de MEA e o volume do sistema são parâmetros fixos, flutuando-se apenas o potencial químico e pressão de CO₂ do sistema.

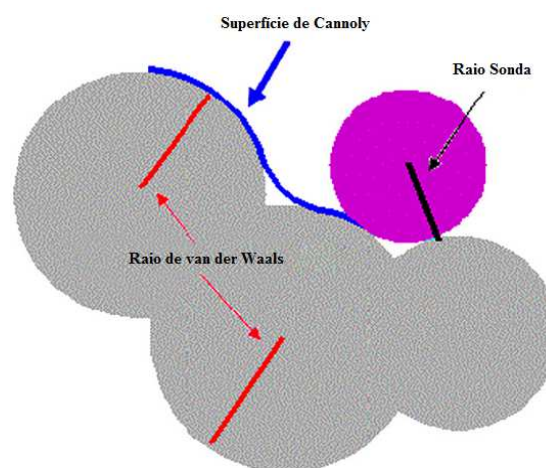
Uma informação precisa para a aplicação desse sistema seria a quantificação experimental dos valores de MEA incorporado na estrutura do carbono ativado, pós-tratamento com as soluções aquosas impregnantes. Como não há evidências dessa informação na literatura, a estratégia é adotar concentrações crescentes de MEA nos poros do carbono e avaliar esse impacto com levantamentos de novas curvas de adsorção de CO₂. Com isso, a busca será definir uma concentração ótima de MEA (se houver) para favorecer a captura de CO₂.

Utilizam-se incorporações de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 moléculas de MEA no interior dos poros do carbono com o método de Monte Carlo, com 2×10^6 interações, 5×10^5 passos de equilíbrio e *cutoff* igual a 18,3 Å.

III.2 – Cálculo do volume livre acessível

Uma análise também importante nesse estudo é o cálculo de volume livre no interior dos sólidos mediante adição de monoetanolamina. Sabe-se que o agente impregnante utilizado nesse trabalho possui um elevado volume espacial e, quando impregnado nos adsorventes, reduz o volume, antes acessível à adsorção no material poroso. Com isso, é possível avaliar o grau de ocupação do agente impregnante no adsorvente e relacioná-los, futuramente, com os valores de adsorção nas diversas concentrações de tratamento.

Figura III.8 – Ilustração da Superfície de Connolly.



Fonte: Adaptado de [Pan et al. \(2007\)](#).

Para o cálculo do volume livre na zeolita e carbono ativado recorre-se à abordagem de [Connolly \(1983\)](#) utilizando a molécula de CO₂ como sonda em forma esférica e rígida com raio de van der Waals igual a $\sigma_{ss}/2$. O método consiste no contato da molécula sonda “rolando” tangente aos átomos existentes na estrutura em diversas direções de modo a descrever a superfície do sistema em estudo com base na área da superfície de van der Waals. A Figura III.8 ilustra o método.

[Snurr et al. \(2007\)](#) afirmam que o método mais popular para caracterização de superfícies de sólidos porosos é o da área da superfície de Connolly, sendo encontrado na maioria dos softwares comerciais, como por exemplo no *Materials Studio* e *Cerius 2*, utilizados nesse estudo. Muitos trabalhos utilizam essa estratégia para avaliação de volume acessível, principalmente em estudo de carbonos ativados, como nos trabalhos de [Thomson e Gubbins \(2000\)](#), [Do e Do \(2006\)](#), [Gelb e Gubbins \(1999\)](#), mas também em faujasitas, como [Foster et al. \(2004\)](#) e [Matthieu e Thompson \(2005\)](#).

III.3 – Ensaio de adsorção com incrementos dos parâmetros energéticos da MEA

Na tentativa de avançar ainda mais no entendimento do fenômeno de adsorção em materiais impregnados, modificaram-se os parâmetros de interação energética da molécula da MEA, de modo a construir um sítio de adsorção mais forte vislumbrando as possibilidades de maiores quantidades de CO₂ capturado. Fica evidenciado que a estratégia de modificar tais parâmetros descaracteriza o modelo físico da molécula de MEA e, propositalmente, constitui o modelo molecular de uma estrutura impregnante inexistente. Esta monoetanolamina será denominada MEA virtual (MEA_v).

A importância no estudo da impregnação dos adsorventes com a MEA_v é motivada, principalmente, pela identificação da possibilidade de aumento expressivo nas taxas adsorvidas de CO₂ no material impregnado. Numa perspectiva positiva desta análise, poderá ser identificada a eficiência de materiais impregnantes, porém com propriedades diferentes da MEA. Daí, a estratégia seria encontrar, experimentalmente, esse novo agente impregnante.

Como procedimento teórico, utilizam-se quantidades crescentes de ϵ até 100% do valor definido para a MEA conforme exposto da Tabela III.2. As demais propriedades de cargas, tamanhos das ligações entre átomos e angulação entre os sítios permanecem inalterados. Os procedimentos de impregnações são os mesmos utilizados nos tópicos citados acima. A Tabela III.8 resume os valores que serão adotados para os ensaios com a MEA_v. Este estudo será realizado tanto em zeolitas quanto em carbonos ativados.

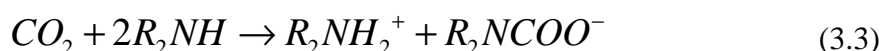
Tabela III.8 – Parâmetros de LJ12-6 e Cargas para MEA_v.

Sítio	σ_{ff} (Å)	+25% / ϵ_{ff} (kcal/mol)	+50% / ϵ_{ff} (kcal/mol)	+75% / ϵ_{ff} (kcal/mol)	+100% / ϵ_{ff} (kcal/mol)	q
HN						+0,347 ^b
N	3,250 ^a	0,212 ^c	0,254 ^c	0,297 ^c	0,339 ^c	-0,938 ^b
C	3,905 ^a	0,147 ^c	0,177 ^c	0,206 ^c	0,236 ^c	+0,257 ^b
O _{mea}	3,070 ^a	0,212 ^c	0,254 ^c	0,297 ^c	0,339 ^c	-0,644 ^b
HO						+0,374 ^b

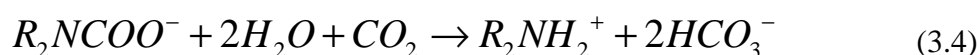
a – Button *et al.* (1996); b - Alejandre *et al.* (2000); c – Esse estudo

III.4 – Estimativa da quimissorção

A proposta de impregnação com MEA em matrizes porosas é reforçada pelas possibilidades de aumento de afinidade com o adsorbato, nesse caso com propriedades ácidas, com a estrutura do adsorvente potencialmente básico pós-processo de impregnação e também o efeito da quimissorção. De fato, muitos trabalhos na literatura justificam a utilização do processo de impregnação vislumbrando aumento na capacidade adsortiva, principalmente em temperaturas elevadas onde se representa condições de exaustão dos principais GEE, entre eles o CO₂. Nos trabalhos de [Satyapal *et al.* \(2001\)](#), [Xu *et al.* \(2002\)](#), [Jadhav *et al.* \(2007\)](#), [Chatti *et al.* \(2009\)](#), [Su *et al.* \(2010\)](#) entre outros, cita-se que o principal mecanismo reacional, sem a presença de umidade, para remoção de CO₂ com aminas é realizado com a produção de carbamatos, como observado abaixo:



Pela estequiometria da reação percebe-se que para cada mol de amina, é removido 1/2 mol de dióxido de carbono. No entanto, quando há presença de água no meio reacional a relação estequiométrica passa a ser 1:1 com formação de bicarbonato, como mostra abaixo:



Nos estudos experimentais, uma das etapas no processo de impregnação de aminas em matrizes sólidas é o tratamento térmico antes e após modificação. Com isso, assegura-se, primeiro, a total remoção de umidade do interior do material poroso e também remoção de demais contaminantes, propiciando teoricamente apenas a presença do grupo amina na estrutura do material. Consequentemente, é razoável assumir que o principal mecanismo existente no processo de captura de CO₂ por adsorção é o explorado pela equação 3.3.

Nos diversos estudos experimentais que recorrem à impregnação de adsorventes industriais com aminas, a presença da quimissorção no processo de captura de CO₂ é sugerida, principalmente, nos estudos de adsorção a temperaturas elevadas. Embora esse estudo trate a adsorção de CO₂ a temperatura ambiente (25° C), o cálculo teórico do possível efeito da quimissorção será realizado considerando algumas simplificações tais como: Rendimento máximo da reação; Não ocorrência de reações paralelas; Toda a MEA impregnada reage com o CO₂.

O resultado dessa abordagem tentará evidenciar o efeito da quimissorção na captura de CO₂ em zeolitas impregnadas com monoetanolamina, estimando valores na contribuição para adsorção tanto pela adsorção física quanto pela adsorção química. Infelizmente, esse estudo terá cunho apenas teórico, haja vista a inexistência de estudos na literatura com os quais se possa estabelecer uma relação comparativa.

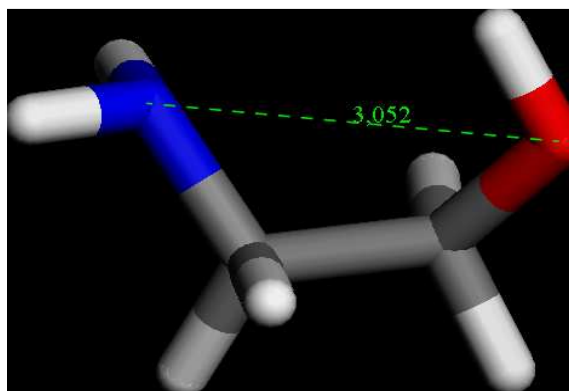
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 – Estrutura da monoetanolamina

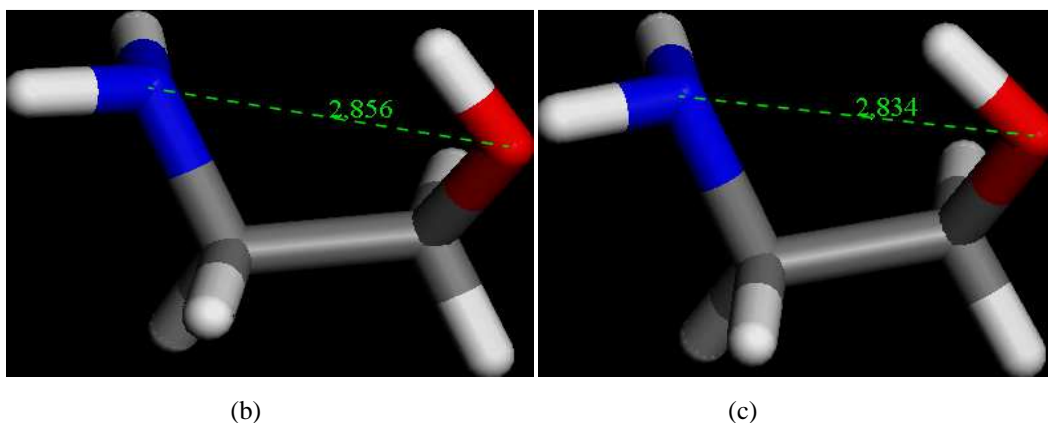
Utilizando os procedimentos citados no tópico III.1.1 deste trabalho, consegue-se obter ao final uma boa representação molecular da estrutura da MEA. Inicialmente, utiliza-se o modelo quântico AM1, considerando o arranjo molecular como mostrado na Figura III.2 desse trabalho. Já nesse primeiro ensaio (ver Figura IV.1a), encontra-se um arranjo espacial da MEA similar aos reportados na literatura encontrando-se um valor de distanciamento N-O igual a 3,052 Å. Procede-se novas otimizações aplicando os métodos Hatree-Fock e obtém-se arranjos como mostrados nas Figuras IV.1b e IV.1c com distanciamentos N-O iguais a 2,856 Å e 2,834 Å, respectivamente, similares ao valor reportado por [Burgess *et al.* \(1976\)](#), igual a 2,81 Å.

Como o campo de força utilizado nesse estudo recorre ao ajuste de ϵ e σ de LJ12-6 considerando os pseudo-átomos de CH₂ de forma condensada, assumindo-se à exclusão dos 4 hidrogênios presentes na moléculas de MEA (ver Figura IV.2) encontrada ao final das simulações.

Figura IV.1 – Representação espacial da estrutura da MEA após as otimizações (Branco – Hidrogênio; Azul escuro - Nitrogênio; Cinza - Carbono; Vermelho - Oxigênio).

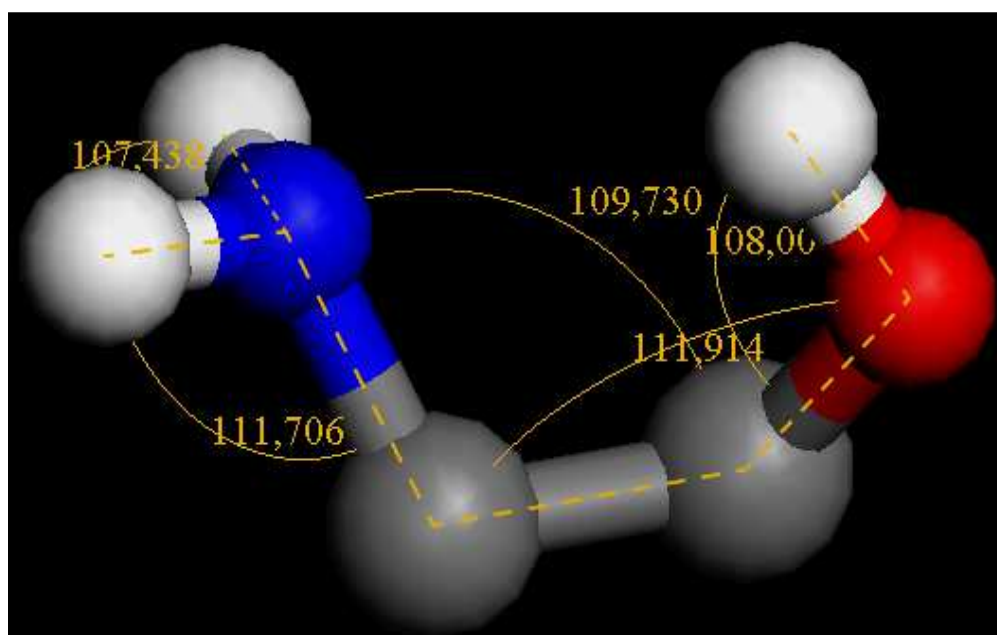


(a)



Após a obtenção da estrutura final obtida pelas otimizações, removeram-se os hidrogênios ligados aos carbonos e observam-se similaridades entre a estrutura encontrada nesse trabalho com as reportadas por [Alejandre *et al.* \(2000\)](#) e [Button *et al.* \(1996\)](#), avaliando-se a possibilidade do uso confiável dos parâmetros expostos na Tabela III.2.

Figura IV.2 – Representação da estrutura definitiva da MEA (Branco - Hidrogênio; Azul escuro - Nitrogênio; Cinza - Carbono; Vermelho - Oxigênio).

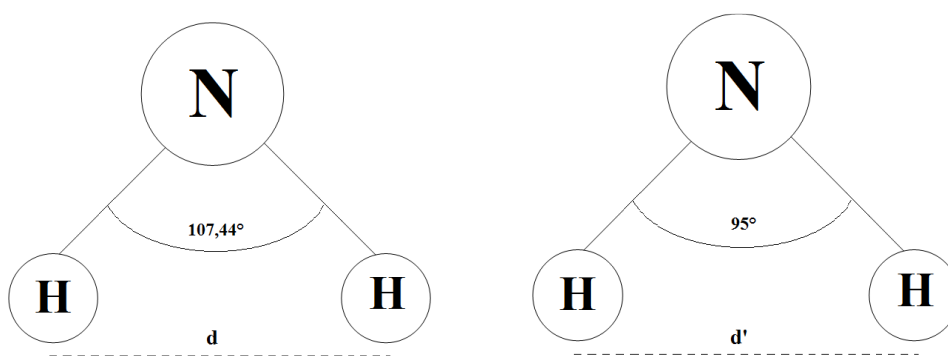


Em comparação com os resultados experimentais de angulação nos sítios da molécula apresentados por [Mootz *et al.* \(1954\)](#) e simulados por [Alejandre *et al.* \(2000\)](#) e [Burgess *et al.* \(1976\)](#), percebe-se um bom ajuste da estrutura otimizada.

Tabela IV.1 – Comparação entre os resultados de angulação nos sítios da MEA.

Angulação	<i>Mootz et al.</i> (1954)	<i>Alejandre et al.</i> (2000)	<i>Burgess et al.</i> (1976)	Esse estudo
H – N – H	95,00°	108,48°	106,70°	107,44°
H – N – C	106,00°	110,35°	112,00°	111,71°
N – C – C	-----	116,68°	112,00°	109,73°
C – C – O	-----	107,30°	112,00°	111,90°
C – O – H	118,00°	106,00°	111,00°	108,00°

Pela Tabela IV.1 observam-se desvios de angulação dos sítios da estrutura otimizada nesse trabalho em comparação com os dados experimentais. No sítio H-N-H encontra-se as maiores diferenças, estimando-se, aproximadamente, 13,1%. Esse valor, embora elevado, não acarreta em um aumento da distância H-H (hidrogênios ligados ao nitrogênio) consideravelmente, como observado na Figura IV.3. Os comprimentos d e d' , encontrados pela lei dos cossenos, assumem os valores de 1,612 Å e 1,504 Å, respectivamente. Ressalva-se que as angulações dos sítios NCC e CCO não são evidenciadas no trabalho de *Mootz et al. (1954)*, porém ao comparar-se com os dados de *Alejandre et al. (2000)* observam-se pequenos desvios.

Figura IV.3 – Desvio do comprimento H-H na estrutura simulada e experimental.

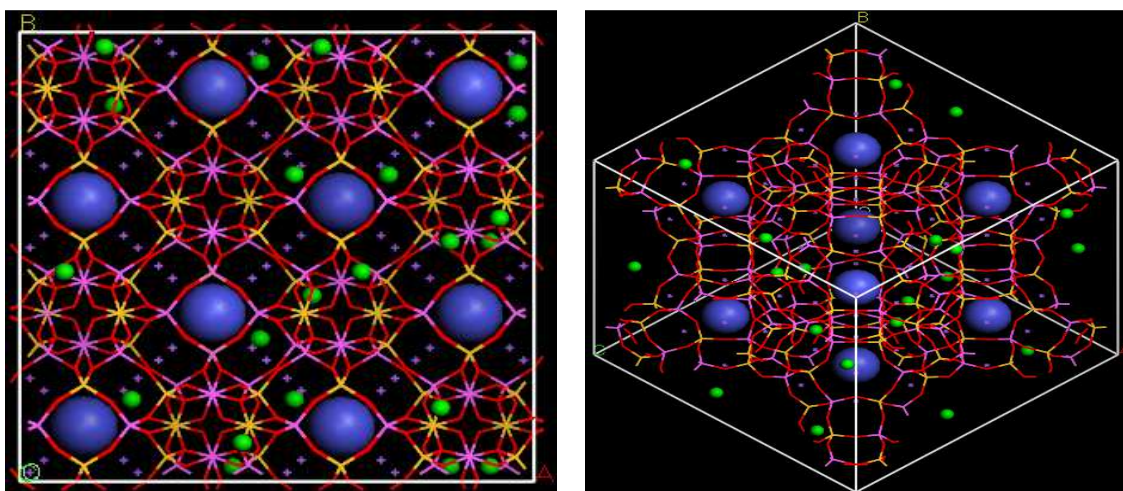
IV.2 – Estudo de captura de CO₂ na faujasita

IV.2.1 – Bloqueio de sítios

Inicialmente, ao realizar ensaios de adsorção de CO₂ na estrutura do adsorvente, observa-se a entrada do adsorbato na região da sodalita. A ausência de

bloqueio dessa região pode gerar um resultado de adsorção incoerente com o sistema real, principalmente superestimando as quantidades de adsorção na faujasita. Para isso, constrói-se uma molécula unitária de raio atômico elevado e parâmetros energéticos desprezíveis, de modo a fazer com que o “agente bloqueador” não contribua para o cálculo energético de adsorção, ficando estabelecida apenas a função da ocupação física do espaço. A Figura IV.4 ilustra as regiões de bloqueio da zeolita.

Figura IV.4 – Ilustração do bloqueio dos sítios da faujasita. Amarelo – Silício; Vermelho – Oxigênio; Rosa – Alumínio; Azul claro – bloqueio; Roxo – Sódio (sítios I e II); Verde – Sódio (sítio III).



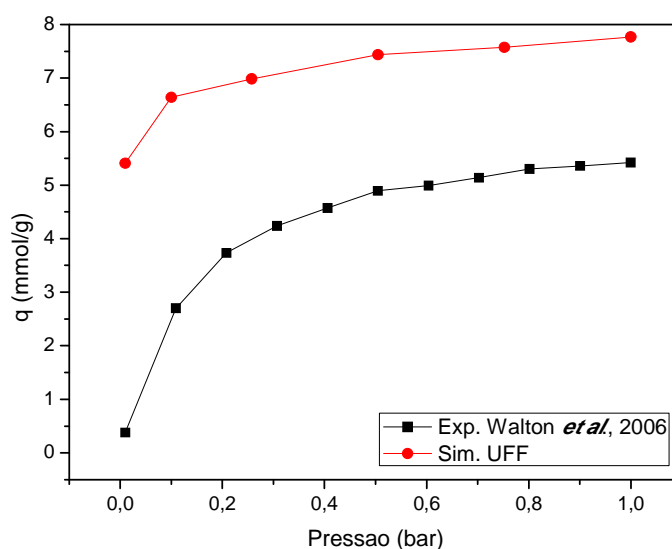
IV.2.2 – Teste de campo de força UFF e valores de truncamento

Partindo dos dados do campo de força universal (UFF) propostos por [Rappé et al. \(1993\)](#), realizou-se preliminarmente o levantamento de isotermas de CO₂. A Tabela IV.2 mostra os valores definidos pelo campo de força UFF testados nesse estudo.

Os resultados de adsorção de CO₂ utilizando esse conjunto de dados podem ser observados pela Figura IV.5. Observam-se discrepâncias entre valores simulados comparados com os dados experimentais levantados no estudo de [Walton et al. \(2006\)](#). Foi esta discrepância que nos levou a desenvolver um novo campo de força para a peneira NaX.

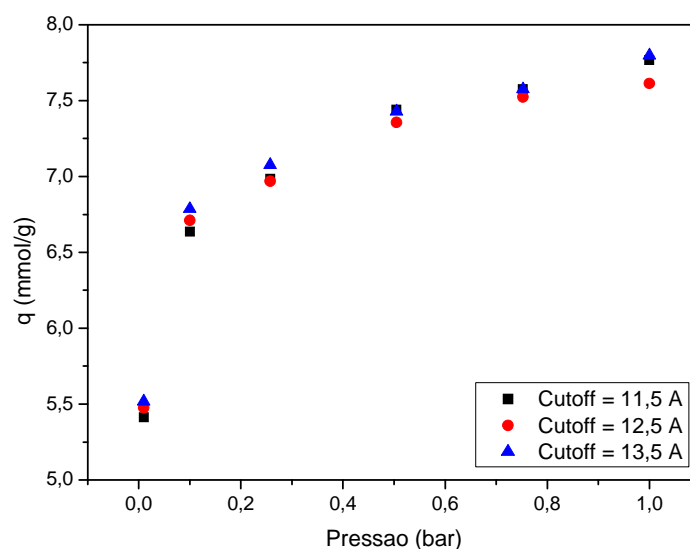
Tabela IV.2 – Valores de campo de força e cargas UFF para faujasita.

Sítio	σ_{ss} (Å)	ϵ_{ss} (kcal/mol)	q
Si	3,827	0,402	+1,200
Al	4,088	0,505	+1,208
O _z	3,118	0,060	-0,720
Na	2,578	0,030	+0,768

Figura IV.5 – Comparação entre dados simulados e experimentais de adsorção de CO₂ em faujasitas. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força: Definido pelas Tabelas III. 3 (CO₂) e IV.2 (FAU); *Ensemble*: μ VT.

Outro estudo preliminar é avaliação dos diferentes valores de truncamento (*cutoff*) para a função de interações coulômbicas e de van der Waals. Alguns estudos em faujasitas utilizam valores de corte igual a 12 Å, como Maurin *et al.* (2005a) e Maurin *et al.* (2005b) e também 12,5 Å como apresentado por Pillai *et al.* (2012). Com intuito de verificar os desvios associados a modificação desse valor de corte, procedeu-se o estudo com 3 valores de *cutoff*, variando-se o valor de 11,5 a 13,5 Å. No entanto, os resultados (ver Figura IV.6) mostram pequenos desvios ao trabalhar com esse parâmetro nessa faixa, com isso, adota-se, para os cálculos posteriores a utilização do valor de 12,5 Å.

Figura IV.6 – Influência do valor de corte na adsorção de CO₂ em faujasitas. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força: Definido pela Tabela III. 3 (CO₂) e IV.2 (UFF); *Ensemble*: μ VT.



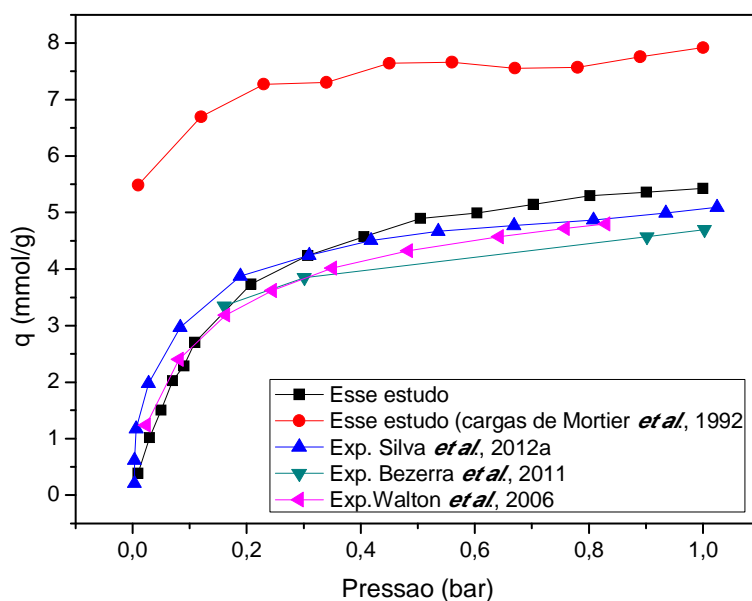
IV.2.3 – Determinação dos parâmetros de campo de força

A estratégia para otimização da estrutura foi a mesma utilizada nos estudos de [Kiselev *et al.* \(1981\)](#) e [Watanabe *et al.* \(1995\)](#), reduzindo as cargas dos cátions do sítio III para +0,65. Posteriormente, realizaram-se os ajustes nos parâmetros energéticos do UFF de modo a encontrar-se melhor concordância com os dados experimentais. A validação do campo de força da zeolita NaX foi realizado com o levantamento de curva de adsorção simulada de CO₂ e comparação com os dados experimentais reportados por [Walton *et al.* \(2006\)](#); [Bezerra *et al.* \(2011\)](#) e [Silva *et al.* \(2012a\)](#) para baixas pressões (<1 bar) como pode ser observado pela Figura IV.7.

Pela análise dos resultados, observa-se bom ajuste para o modelo faujasita/CO₂. A redução das cargas desses cátions remanescentes mostrou-se como uma boa estratégia para esse ajuste. Pelos resultados, os erros não ultrapassam 10% em comparação com os resultados experimentais. Por outro lado, os resultados do modelo desenvolvido nesse trabalho acoplado com as cargas propostas por [Mortier *et al.* \(1992\)](#) resultaram em grandes desvios. A explicação para a elevada taxa de adsorção nesses resultados se deve, principalmente, às elevadas cargas do O_z e Na⁺ (sítio I, II e III) apresentado por [Mortier *et al.* \(1992\)](#) (ver Tabela III.5), conseqüentemente, forte atração pelo adsorbato, mesmo a baixa pressão. Estima-se 17,7% de diferença entre as cargas de

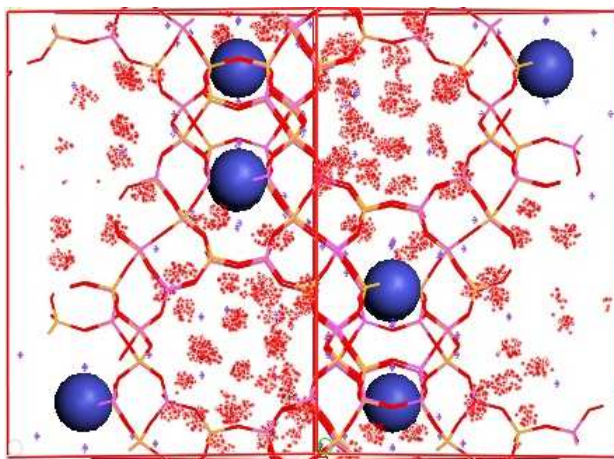
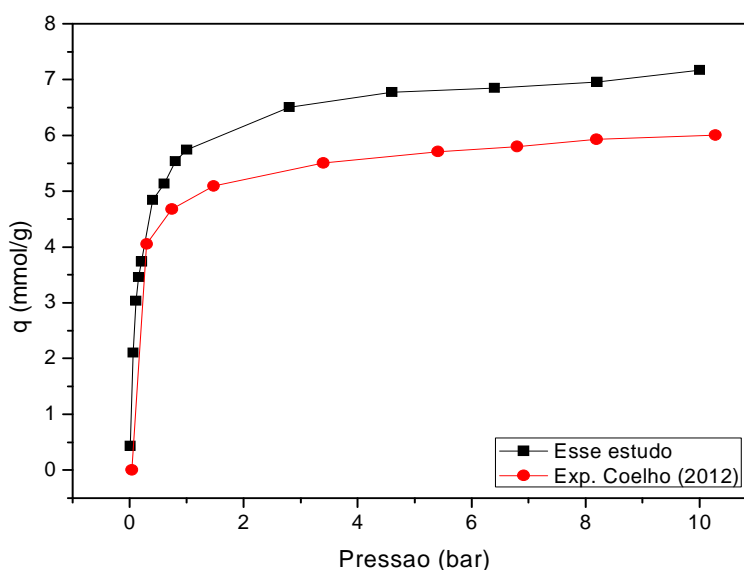
O_z, 30,2% entre os Na⁺ dos sítios I e II e 53,8% do sítio III em comparação aos valores definidos pelo modelo definitivo desse estudo.

Figura IV.7 – Ajuste do modelo faujasita/CO₂ a baixa pressão. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de Força – Definido pelas Tabelas III.3 (CO₂) e III.5 (FAU). *Ensemble*: μVT.



No estudo de [Maurin et al. \(2005a\)](#) é evidenciado que a adsorção de CO₂ na zeolita X é predominante na região em contato com os cátions do sítio III e II, justificando esses desvios. As baixas pressões, o CO₂ vai ocupando toda a região da *supercage* próxima aos cátions do sítio III. À medida que a pressão vai sendo elevada, ocorre o preenchimento dessa região e a interação passa a ser predominante com os cátions localizados na região II. A Figura IV.8 ilustra bem a ocupação da *supercage* com a molécula de CO₂.

Como os resultados as baixas pressões apresentam concordância com os dados experimentais, adota-se essa estrutura com esse mesmo campo de força para avaliação a elevadas pressões. O comportamento do modelo para elevadas pressões (<10 bar) é comparado com os resultados experimentais reportados por [Coelho \(2012\)](#).

Figura IV.8 – Ocupação da *supercage* com a molécula de CO₂.**Figura IV.9** – Ajuste do modelo faujasita/CO₂ a alta pressão. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de Força – Definido pelas Tabelas III.3 (CO₂) e III.5 (FAU). *Ensemble*: μ VT.

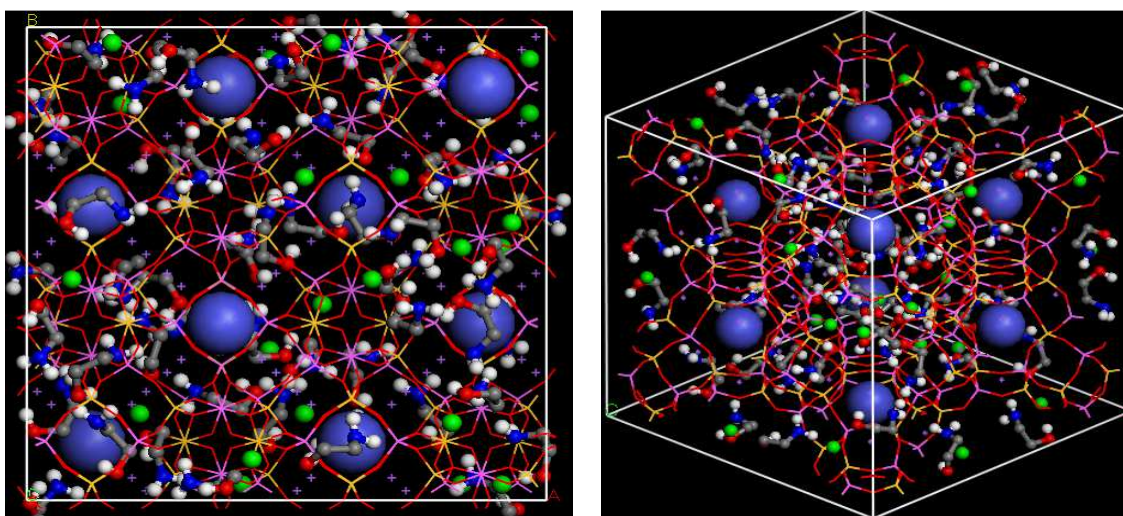
Discrepâncias entre dados simulados e dados experimentais são normalmente atribuídas à idealidade dos cristais considerada nos modelos que não possuem defeitos, o que os diferencia dos materiais reais. Embora a idealidade seja assumida, observam-se, pela análise do gráfico da Figura IV.9, bons resultados em comparação com os dados experimentais apresentados por Coelho (2012) onde os erros não ultrapassam 17%.

Com isso, consegue-se construir um modelo confiável que possa ser utilizado para os procedimentos que estarão por vir: Impregnação com MEA e levantamento de novas curvas de adsorção de CO₂.

IV.2.4 – Impregnação com MEA

Após a otimização da estrutura da MEA e o ajuste de campos de força da faujasita (baixa e alta pressão) para adsorção de CO₂, procede-se às etapas de impregnação. Estudos de impregnação utilizando simulação molecular são raros na literatura. Relacionado ao presente estudo, apenas identificamos o trabalho proposto por [Pellenq et al. \(2010\)](#) em que se investiga (experimento e simulação) adsorventes híbridos. Ressalva-se que os referidos autores trabalham com alumina, como adsorvente, e carbonato de propileno e N – Metil – 2 – pirrolidona como agentes impregnantes, materiais diversos dos abordados nesse estudo.

Figura IV.10 – Impregnação de MEA em faujasita. Dados: Temperatura – 25 °C; Pressão – 0,05 kPa; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.3 (CO₂) e III.5 (FAU); *Ensemble*: μ VT. Amarelo – Silício; Vermelho – Oxigênio; Rosa – Alumínio; Azul claro – bloqueio; Roxo – Sódio (sítios I e II); Verde – Sódio (sítio III); Cinza – Carbono; Azul escuro – Nitrogênio; Branco - Hidrogênio.



Para a faujasita, adota-se a molécula de MEA como o adsorbato e utiliza-se o método de Monte Carlo no *ensemble* grande canônico, a uma pressão de 0,05 kPa e temperatura de 25°C, condições abaixo da saturação da mesma, haja vista o código foi dimensionado para tratar a adsorção apenas na fase gasosa. A Figura IV.10 mostra a quantidade máxima de MEA impregnada no adsorvente. A representação de campos de força é feita com a combinação dos dados apresentados nas Tabelas III.2 e III.5.

Como resultado, obtiveram-se 54 moléculas impregnadas na estrutura da faujasita e, posteriormente, procedeu-se a remoções aleatórias de moléculas de MEA, de modo a obter concentrações (massa MEA/massa FAU) distintas. Para isso, recorreu-se a equação 3.1 para o cálculo do percentual de MEA incorporado no material, ficando estabelecido como 54 moléculas de MEA o equivalente a uma concentração mássica de 100%. A Tabela IV.3 relaciona a percentagem de MEA na zeolita (extraído da impregnação de 100%) com a percentagem de massa no material.

Tabela IV.3 – Comparativo entre % MEA incorporada e % Mássica.

Nome	% MEA incorporado	% Mássica
FAU-100%-MEA	100% (54 moléculas)	19,76%
FAU-90%-MEA	90% (48 moléculas)	17,95%
FAU-80%-MEA	80% (43 moléculas)	16,39%
FAU-70%-MEA	70% (38 moléculas)	14,77%
FAU-60%-MEA	60% (32 moléculas)	12,73%
FAU-50%-MEA	50% (27 moléculas)	10,96%
FAU-40%-MEA	40% (21 moléculas)	8,74%
FAU-30%-MEA	30% (16 moléculas)	6,80%
FAU-20%-MEA	20% (11 moléculas)	4,78%
FAU-10%-MEA	10% (5 moléculas)	2,23%
Matriz	0% (0 moléculas)	0%

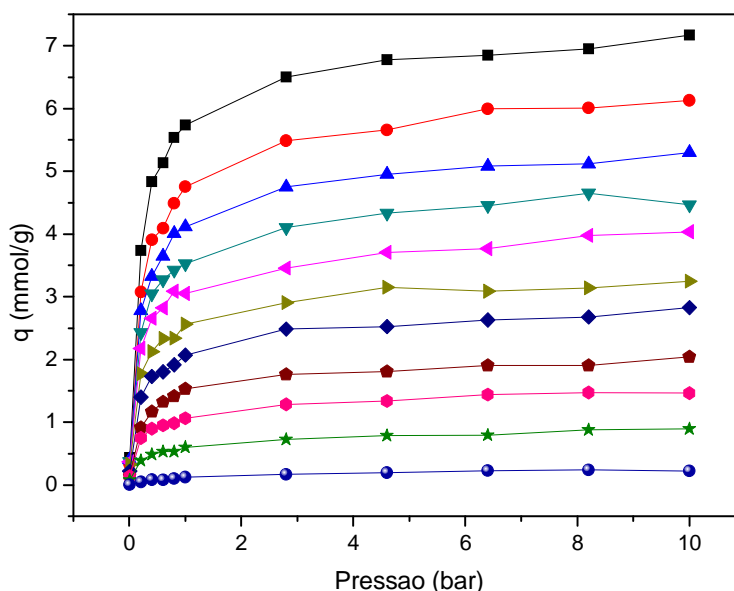
Essa estratégia é motivada para possibilitar a comparação entre dados simulados neste estudo e dados experimentais de impregnações relatados na literatura. Nesse caso, as impregnações, em sua maioria, ocorrem em meio aquoso, com concentrações (volume/volume), porém a etapa de quantificação de MEA no material poroso é expressa, geralmente, em forma mássica. Com isso, será possível a comparação de resultados teóricos de adsorção confrontados com a quantidade de massa de MEA retida no material adsorvente.

Ao final desse procedimento, construímos 10 estruturas de faujasitas impregnadas com MEA em concentrações mássicas diferentes mais a matriz original. Os ensaios de adsorção de CO₂ serão realizados e mostrados nos tópicos a seguir.

IV.2.5 – Adsorção de CO₂ em faujasitas modificadas

As Tabelas III.2, III.3 e III.5 foram condensadas em um único campo de força de modo a levantar uma coleção de isotermas de adsorção de CO₂ nas estruturas de faujasitas construídas. Pela análise das curvas da Figura IV.11 não se observa incrementos nas taxas de adsorção com a incorporação de MEA no cristal, ao contrário, enxerga-se um perfil de decaimento de adsorção de CO₂ com o aumento de massa do agente impregnante no interior do sólido poroso. Ao observar os patamares de carregamento de CO₂ encontrados pela matriz original, percebe-se a contribuição negativa para adsorção da incorporação do impregnante na estrutura do sólido poroso. Esse perfil de decaimento de adsorção de CO₂ com a incorporação de MEA em zeolita X já foi evidenciado em alguns trabalhos na literatura como [Silva et al. \(2012a\)](#) e [Bezerra et al. \(2011\)](#).

Figura IV.11 – Coleção de isotermas de adsorção de CO₂ simuladas nas proporções de 0-100% em massa de MEA na estrutura do cristal. (-■-) 0% MEA, (-◆-) 10% MEA, (-▲-) 20% MEA, (-▼-) 30% MEA, (-◄-) 40% MEA, (-►-) 50% MEA, (-◇-) 60% MEA, (-●-) 70% MEA, (-◐-) 80% MEA, (-*-) 90% MEA, (-○-) 100% MEA. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.3 (CO₂) e III.5 (FAU); Ensemble: μ VT.



Calcula-se uma redução de adsorção de, aproximadamente, 96,3% ao compararem-se as curvas com menor e maior concentração, 10% e 100% de MEA incorporado, com ensaios de adsorção até a pressão de 10 bar.

A explicação para esse perfil de adsorção nas faujasitas modificadas se deve, possivelmente, a redução de volume acessível. Na medida em que se trata a estrutura do adsorvente com a monoetanolamina, esta última tende a ocupar um maior espaço no adsorvente, que seria disponível para adsorção. Embora esse comportamento seja esperado, a tentativa nesse estudo seria encontrar uma condição de concentração onde houvesse uma sinergia ótima entre a ocupação de volume acessível x melhoria no carregamento de CO₂, possibilitado pela existência de sítio de adsorção mais fortes, entre as moléculas de MEA e do CO₂. A Tabela IV.4 resume o cálculo de percentual da redução do volume livre nas estruturas tratadas.

Tabela IV.4 – Cálculo do Volume Livre em faujasitas pelo método de Connoly.

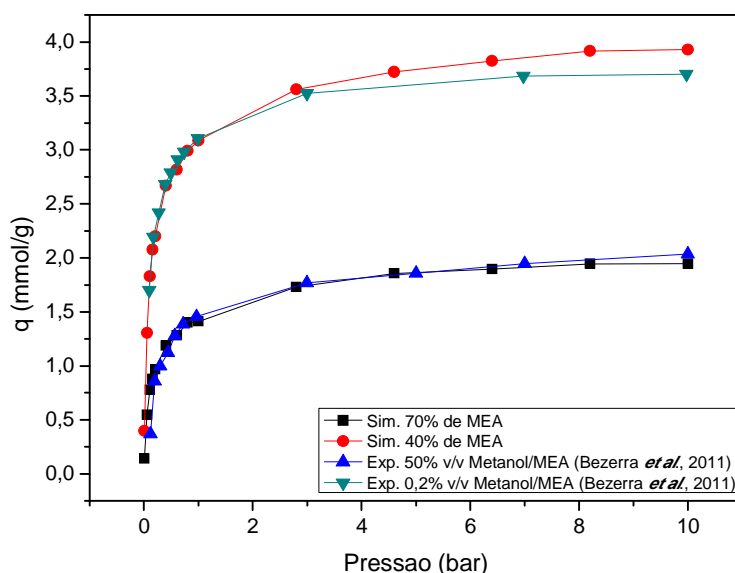
	SEM MEA	10% MEA	20% MEA	30% MEA	40% MEA	50% MEA
Volume Livre (Å ³)	5901,65	5449,86	4962,77	4460,44	3917,98	3349,04
Redução (%)	-----	7,66	15,91	24,42	33,61	43,25
	60% MEA	70% MEA	80% MEA	90% MEA	100% MEA	
Volume Livre (Å ³)	2833,06	2219,19	1712,03	1169,58	546,87	
Redução (%)	51,99	62,39	70,99	80,18	90,73	

Pela Tabela IV.4, observa-se que mesmo a baixa concentração mássica de MEA (10% incorporado) uma grande redução de volume livre é evidenciada, chegando-se a 7,66% do volume total disponível. Ao analisar concentrações mais elevadas (maiores que 60% de impregnação) observa-se que mais da metade do volume livre disponível para adsorção é reduzido pela ocupação do agente impregnante.

Confrontando as isotermas teóricas desse trabalho expostas na Figura IV.11 com os dados experimentais levantados por [Bezerra et al. \(2011\)](#) consegue-se encontrar similaridades, como mostrado na Figura IV.12. Dessa forma, consegue-se estabelecer uma relação entre os dados teóricos com dados experimentais, de modo a estimar desvios e/ou singularidades entre o modelo teórico de impregnação e adsorção de CO₂. Nessa comparação, observou-se concordância entre os dados experimentais de adsorção de CO₂

em NaX impregnadas com soluções MEA / Metanol em concentrações volumétricas de 0,2% e 50%, proposto por [Bezerra *et al.* \(2011\)](#), com as curvas de 70% e 40%, respectivamente.

Figura IV.12 – Comparação entre resultado teóricos e experimentais.



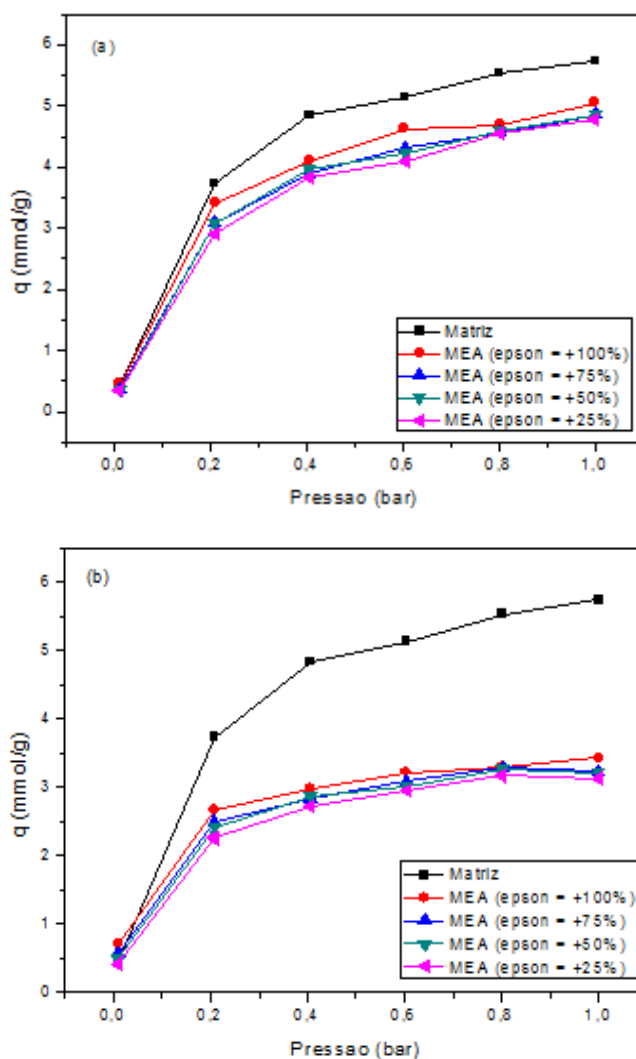
Com isso, estima-se que 14,77% e 8,74% em massa de MEA (ver Tabela IV.3) encontravam-se, respectivamente, impregnados no adsorvente tratado experimentalmente com soluções de 50% e 0,2% em volume de MEA. A quantificação de MEA retida no interior do sólido é uma informação fundamental na elaboração dos modelos de simulação molecular. Infelizmente, no estudo de [Bezerra *et al.* \(2011\)](#), esses valores não são reportados. No entanto, [Chatti *et al.* \(2009\)](#) ao tratar o zeolito NaX com uma solução 50% v/v MEA/Metanol estimou que 18,69% (em massa) de MEA ficou retida na estrutura da faujasita, o que é próximo aos 14,77% encontrados pós simulação nesse estudo.

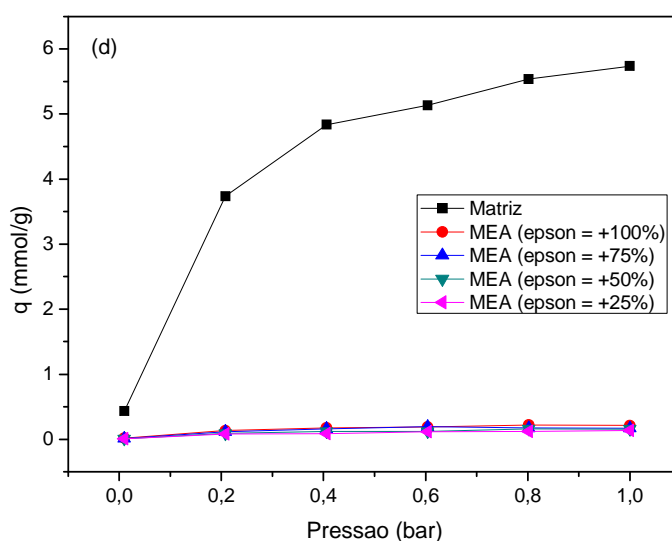
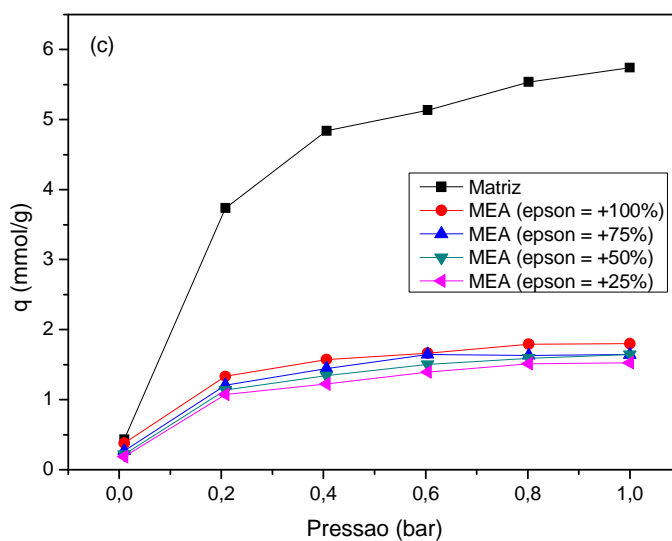
As correlações encontradas entre resultados experimentais e simulados são um bom indicativo que o modelo de impregnação virtual consegue representar o sistema real de impregnação com MEA. Além disso, a construção do campo força condensado pelas Tabelas III.2, III.3 e III.5 mostrou-se eficaz para representar a natureza física real do sistema de adsorção faujasita/MEA/CO₂.

IV.2.6 – Ensaios com MEA_v em faujasitas

Na tentativa de se encontrar alguma condição em que a incorporação da monoetanolamina na estrutura da faujasita favoreça o carregamento de CO₂, procede-se um estudo teórico, onde se maximiza parâmetros energéticos da equação de LJ12-6 de modo a criar um sítio de adsorção com maior potencial de interação MEA/CO₂. Utilizando as estruturas modificadas como apresentados no tópico IV.2.4 deste trabalho com valores de campo de força pré-definidos como mostrado na Tabela III.8, procede-se o levantamento de novas isotermas utilizando GCMC a temperatura de 25° C.

Figura IV.13 – Adsorção de CO₂ em faujasitas com diferentes valores de epsilon (ϵ) para a MEA. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.3 (CO₂) , III.5 (FAU) e III.8 (MEA_v); Ensemble: μ VT. (a) – FAU-10%-MEA; (b) – FAU-40%-MEA; (c) – FAU-70%-MEA; (d) – FAU-100%-MEA.





Nas Figuras IV.13a, b, c e d é evidenciado que a adsorção de CO_2 é favorecida pelo incremento dos valores de ϵ para o agente impregnante, porém o efeito negativo promovido pela ocupação da MEA no material poroso ainda assim prevalece na adsorção. Ao comparar-se os valores de adsorção de CO_2 nos ensaios com o aumento de ϵ em 100% de seu valor original (ver curvas vermelhas da Figura IV.13), estima-se a adsorção, aproximadamente, 5,04 mmol/g, 3,43 mmol/g, 1,80 mmol/g e 0,21 mmol/g. A explicação para essa redução pode estar associada a criação de um sítio de adsorção que não é forte o suficiente para compensar a perda de volume promovida pela fisissorção, haja vista o perfil de decaimento com a inclusão de grupos amina dentro do adsorvente.

Com esse estudo, observa-se que a proposta de impregnação com grupos amina, oriundos de aminas primárias, como monoetanolamina, se mostra ineficaz para a captura de CO₂ por adsorção nas condições de temperatura ambiente. Mesmo em materiais com capacidades energéticas superiores à monoetanolamina, como o caso da MEA_v, incrementos nas taxas de carregamento de CO₂ não são encontrados, reforçando a justificativa que em zeolitas 13X a melhor escolha para a captura de CO₂ é a utilização da matriz sem modificações.

IV.2.7 – Estimativa da quimissorção

Para estimativa teórica das possíveis quantidades de remoção de CO₂ por quimissorção se faz necessário, inicialmente, quantificar valores de amina incorporada na estrutura do sólido. [Chatti et al. \(2009\)](#) compara os microporos da faujasita com microreatores, capazes de acomodar grupos amina para a reação com o CO₂ posteriormente adsorvido. Com isso, pode-se estimar um valor limite para essa incorporação de MEA, por exemplo, definido nesse trabalho pelo volume de microporos do adsorvente.

Nessa avaliação, define-se como base uma amostragem igual a 1 g do zeolito 13X com volume de microporos igual a 0,298 cm³/g, como reportado por [Bezerra et al. \(2011\)](#). Calcula-se, com base nos percentuais de MEA incorporados da Tabela IV.3 os valores, em massa, de MEA presentes nos 1 g de massa de adsorvente definido. Em seguida, utiliza-se a estequiometria apresentada pela equação balanceada 3.3 considerando corrente de CO₂ em excesso, de modo a fazer reagir toda a massa de MEA incorporado na faujasita.

Para os resultados mostrados na Tabela IV.5 terem validade, as seguintes hipóteses foram consideradas:

- Toda a massa de MEA incorporada é convertida para a reação com o CO₂;
- Conversão da reação de 100%;
- Não existência de reações paralelas;

Das considerações relacionadas acima, possivelmente a menos provável de ocorrer é a primeira, haja vista a temperatura ambiente a fisissorção ser predominante nesse sistema. Infelizmente, não há relatos na literatura que seja possível realizar uma comparação com os dados estimados de reação química nesse estudo, porém a quantidade máxima de massa de MEA que pode ser incorporado no adsorvente já foi calculado no

trabalho de [Xu et al. \(2002\)](#), [Filburn et al. \(2005\)](#) e [Jadhav et al. \(2007\)](#). Para isso, recorre-se a equação 4.1:

$$\%MEA_{max} = \frac{(Massa_{NaX} \times V_p \times d_{MEA})}{Massa_{NaX} + (Massa_{NaX} \times V_p \times d_{MEA})} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

Massa_{NaX} - Massa do adsorvente utilizado para impregnação (g)

V_p - Volume total de poros (cm³/g)

d_{MEA} – Densidade da monoetanolamina líquida (g/cm³)

Assumindo d_{MEA} igual a 1,0117g/cm³ e V_p e Massa_{NaX} com os valores já definidos anteriormente, encontra-se, aproximadamente, %MEA_{ideal} = 23,16% de massa incorporada, similar ao valor encontrar por [Jadhav et al. \(2007\)](#), 23,28%. Esse valor é superior a máxima quantidade impregnada nesse estudo teórico assim como no estudo experimental apresentado por [Bezerra et al. \(2011\)](#).

Tabela IV.5 – Estimativa do CO₂ consumido por reação química.

MEA incorporado na faujasita	% Massa incorporado	Massa (g) de MEA	Massa (g) de CO ₂ consumido	Massa (mmol) de CO ₂ consumido
100% (54 moléculas)	19,76%	0,1976	0,1423	3,235
90% (48 moléculas)	17,95%	0,1795	0,1293	2,939
80% (43 moléculas)	16,39%	0,1639	0,1181	2,683
70% (38 moléculas)	14,77%	0,1477	0,1064	2,418
60% (32 moléculas)	12,73%	0,1273	0,0917	2,084
50% (27 moléculas)	10,96%	0,1096	0,0789	1,794
40% (21 moléculas)	8,74%	0,0874	0,0629	1,431
30% (16 moléculas)	6,80%	0,0680	0,0489	1,113
20% (11 moléculas)	4,78%	0,0478	0,0344	0,783
10% (5 moléculas)	2,23%	0,0223	0,0161	0,365

Em uma suposição grosseira em que na temperatura de 25° C e pressão de 10 bar ocorresse a quimissorção e toda a MEA impregnada reagisse para a remoção de CO₂, a

concentração de 70% de impregnação (38 moléculas), por exemplo, seria capaz de remover 2,418 mmol de CO₂ / g adsorvente. Pela Figura IV.12 (curva preta) observa-se adsorção física de CO₂ equivalente a 1,947 mmol CO₂ / g adsorvente. Com isso, o processo de captura de CO₂ nesse sistema removeria 4,365 mmol CO₂ / g adsorvente, considerando o efeito da fisissorção e quimissorção, ainda inferior a matriz original, igual, aproximadamente a 7,169 mmol CO₂ / g adsorvente. Com isso, se evidencia que mesmo existindo o fenômeno de quimissorção nesse sistema, os valores de remoção da corrente de CO₂ ainda estão inferiores em comparação com o adsorvente sem modificações. A Tabela IV.6 resume as quantidades removidas de CO₂ considerando o efeito de quimissorção e fisissorção em diferentes condições de operação.

Tabela IV.6 – Estimativa do CO₂ consumido por quimissorção e fisissorção. Dados: Temperatura – 25 °C; Pressão – 1 bar.

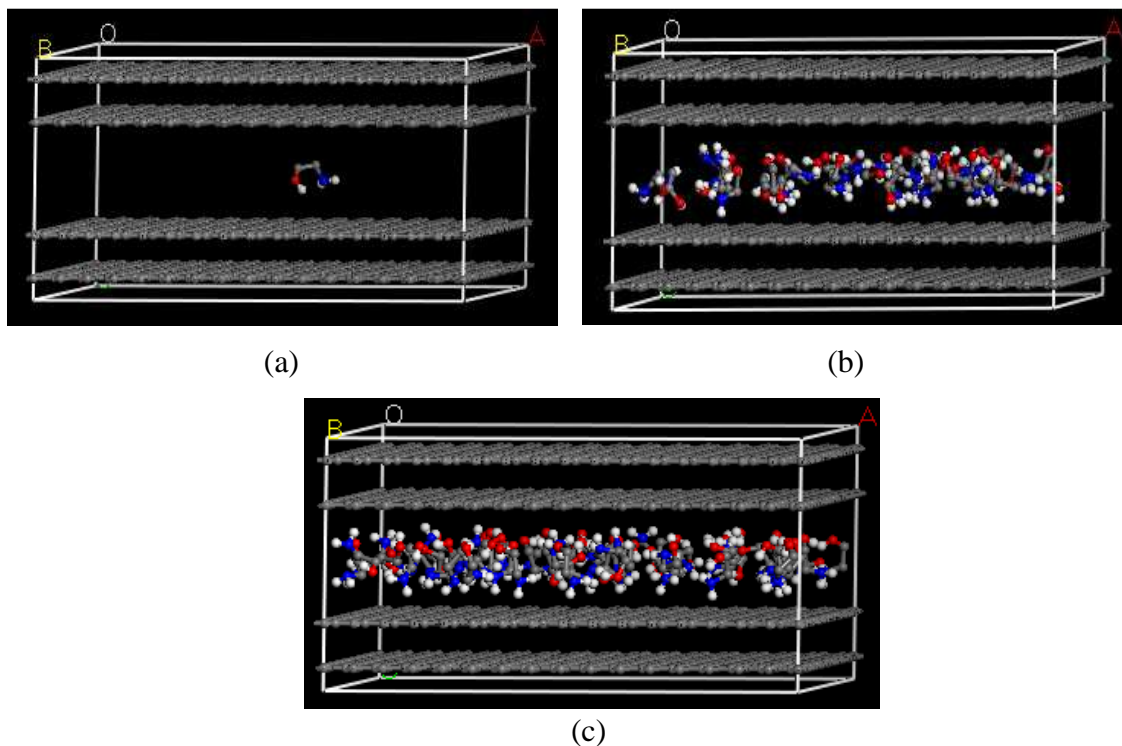
Adsorvente	Adsorção física (mmol/g)	Adsorção química (mmol/g)	Captura de CO ₂ (mmol/g)
100% (54 moléculas)	0,125	3,235	3,360
90% (48 moléculas)	0,602	2,939	3,541
80% (43 moléculas)	1,065	2,683	3,748
70% (38 moléculas)	1,411	2,418	3,829
60% (32 moléculas)	2,071	2,084	4,155
50% (27 moléculas)	2,562	1,794	4,356
40% (21 moléculas)	3,087	1,431	4,518
30% (16 moléculas)	3,529	1,113	4,642
20% (11 moléculas)	4,117	0,783	4,900
10% (5 moléculas)	4,754	0,365	5,119
Matriz	5,739	-----	5,739

IV.3 – Estudo da captura de CO₂ em carbono ativado

IV.3.1 – Impregnação com MEA

Como descrito anteriormente, utilizou-se o ensemble canônico para simular impregnações de monoetanolamina na estrutura do carvão. Como concentrações, realizou-se preenchimento com 1, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 moléculas de MEA nos poros de H_c iguais a 8,9, 18,5 e 30,9 Å.

Figura IV.14 – Representação de impregnação com MEA no poro de $H_c = 8,9$. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: NVT (a) 1 molécula; (b) 30 moléculas; (c) 60 moléculas.



IV.3.2 – Cálculo do volume livre acessível

Posteriormente, avaliou-se a redução de volume acessível no carvão com o aumento da taxa de concentração de MEA. Recorreu-se a abordagem de [Conolly \(1983\)](#) para o cálculo de volume da célula de simulação utilizando a molécula de CO_2 (modelo AU) como sonda em forma esférica e rígida com raio de van der Waals igual a $\sigma_{ss}/2$. O perfil de decaimento do volume com a inserção de MEA nos poros do carbono pode ser observado na Tabela VI.7.

Pela tabela IV.7, observa-se o impacto da redução de volume livre no interior de cada poro do carbono, apresentando elevado grau de “entupimento” no poro menor, encontrando-se, aproximadamente 94,1% de redução de volume. Nos poros maiores (18,5 e 30,9 Å) a redução de volume é evidenciada, como esperado, porém com patamares bem menores, apresentando 28,5% e 16,63% de redução, respectivamente.

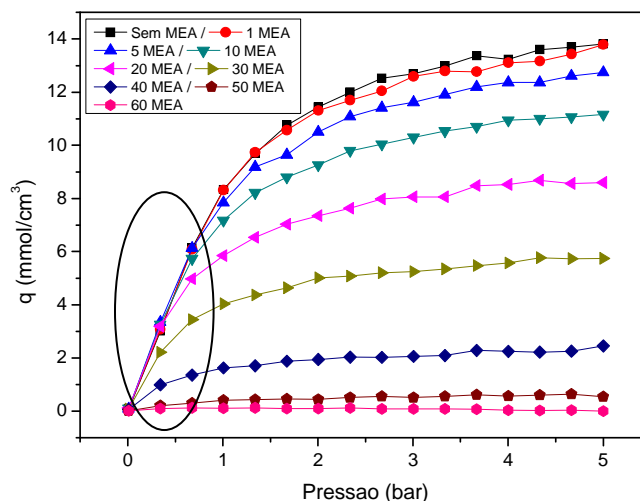
Tabela IV.7 – Cálculo do Volume Livre em carbono ativado pelo método de Connoly.

Volume Livre (Å ³)	SEM MEA	1 MEA	5 MEA	10 MEA	20 MEA	30 MEA	40 MEA	50 MEA	60 MEA
Poros H _c = 8,9	7358,14	7241,65	6814,29	6172,54	4979,93	3568,37	2029,44	1001,04	434,38
Redução (%)	-----	1,58	7,39	16,1	32,3	51,5	72,4	86,4	94,1
Poros H _c = 18,547	20334,28	20255,42	19915,68	19447,09	18510,61	17569,9	16527,1	15708,56	14523,88
Redução (%)	-----	0,39	2,06	4,36	8,97	13,59	18,72	22,7	28,5
Poros H _c = 30,983	37640	37544,51	37144,67	36642,9	35599,31	34631,19	33494,61	32389,51	31382,04
Redução (%)	-----	0,25	1,32	2,65	5,42	7,99	11,01	13,95	16,63

IV.3.3 – Estudo nos poros de 8,9 Å, 18,5 Å e 30,9 Å

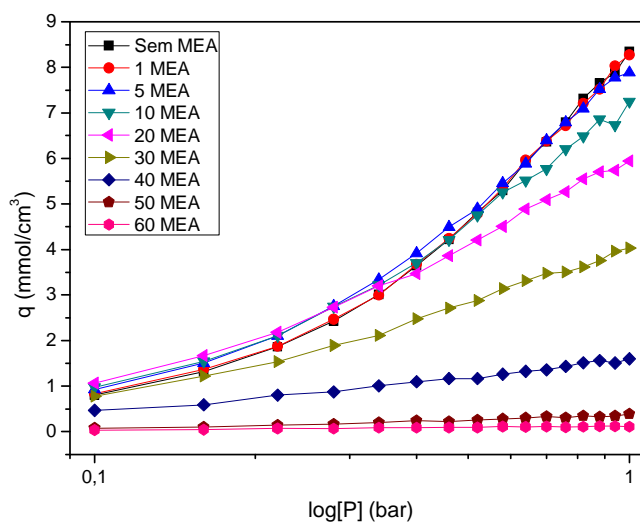
O acentuado grau de redução de volume acessível, dentro do poro, dificulta o processo de adsorção do CO₂, haja vista, a temperatura ambiente ser predominante adsorção física nesse sistema. Ao avaliar-se o comportamento das isotermas simuladas (Figura IV.15 e IV.16), observa-se que no poro menor (8,9 Å) o crescente aumento da concentração de MEA desfavorece o processo de adsorção, principalmente, em pressões mais elevadas (>1 bar) comparando-se com a isoterma do carbono puro. Para baixas pressões e concentrações de MEA (1, 5, 10 e 20 moléculas) é evidenciado ganho em adsorção (ver Figura IV.16). Essa sinergia de perda de volume livre x afinidade da MEA/CO₂ é observada e percebe-se ganhos em carregamentos de CO₂. O aumento da concentração de MEA no interior do poro contribui para a redução de volume que vai de 1,58% (1 molécula impregnada) até 94,1% (60 moléculas impregnadas). Comparando-se essas duas concentrações de MEA, estima-se uma redução de adsorção de CO₂ próximo a 99%, prevendo-se possíveis problemas experimentais com entupimento dos microporos ao tratar esses materiais em concentrações elevadas de MEA.

Figura IV.15 – Coleção de isotermas de CO₂ no poro 8,9 Å com/sem MEA. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μVT.



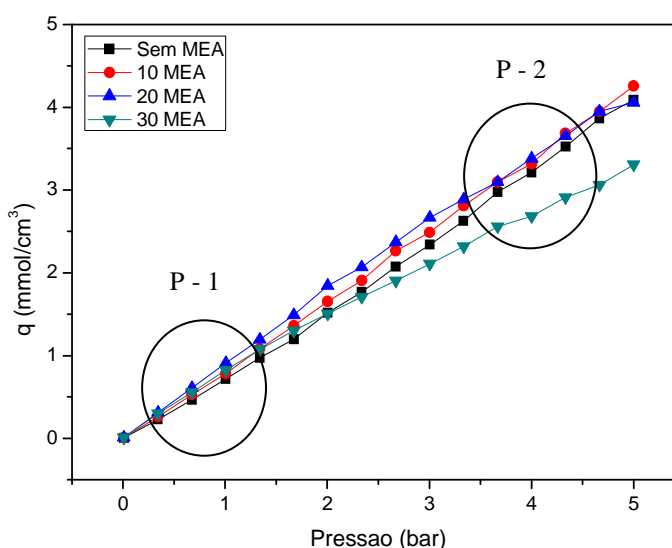
Pela análise ainda da Figura IV.16, se observa um decréscimo na adsorção, em comparação com a isoterma do carvão puro, das estruturas concentradas entre 5 e 10 moléculas próximas a região de 1 bar. Esse decréscimo de adsorção é quantificado em, aproximadamente, 8%, muito diferente das concentrações acima de 10 moléculas impregnadas, reforçando a justificativa de que no poro de 8,9 a adsorção é extremamente afetada quando a MEA ocupa volumes superiores a 16% do volume disponível do carbono.

Figura IV.16 – Representação a baixa pressão do comportamento da adsorção no poro 8,9 Å. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μVT.



No poro de 18,5 Å, espera-se um maior efeito positivo na adsorção pela presença de MEA, principalmente, por ter observado (Tabela IV.7) que as concentrações tratadas nesse estudo pouco afetaram o volume livre nesse poro do carbono. Com isso, é possível que os sítios de adsorção dentro do poro possuam um maior potencial energético, haja vista as interações sólido-fluido dos materiais impregnados são mais atuantes na influência da taxa de adsorção de CO₂ que a contribuição negativa pela redução de volume.

Figura IV.17 – Coleção de isotermas de CO₂ no poro 18,5 Å com/sem MEA. Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT.



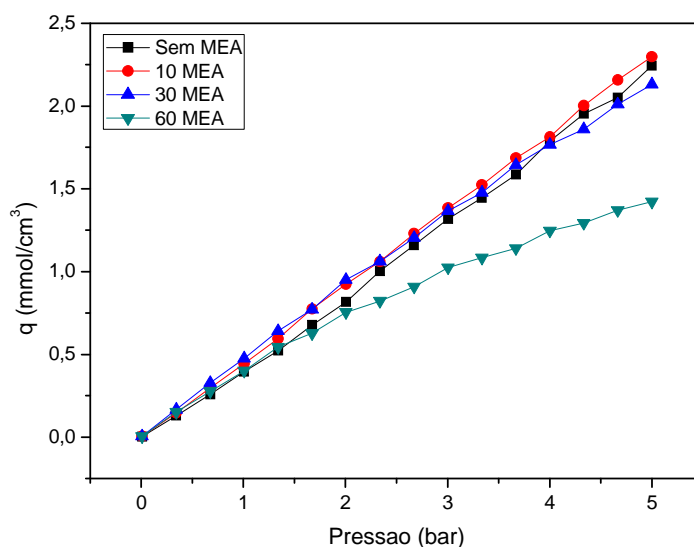
Na região definida como P-1 na figura acima se observa que até, aproximadamente, 1 bar, maiores concentrações de MEA incorporadas no material favorecem a adsorção de CO₂, onde no poro sem MEA consegue-se uma taxa de adsorção de 0,72 mmol/cm^3 , no poro com 60 moléculas de MEA impregnadas chega-se a 0,83 mmol/cm^3 , aumento de 13,3% na adsorção. Na faixa de pressão definida como P – 2, a influência do volume ocupado é mais representativa, observando quedas nas taxas de adsorção das estruturas com concentrações maiores de MEA. Nos resultados das impregnações com 30 e 10 moléculas de MEA (curvas em vermelho e verde da Figura IV.17) observa-se influência positiva na adsorção de CO₂ comparando-se com o poro puro (sem MEA).

Isso pode ser explicado por uma elevação no potencial energético de interação entre a MEA/CO₂, MEA / Carbono e Carbono/CO₂ existente no sítio de adsorção desse poro e, como observado pela Tabela IV.7, os volumes ocupados por essas concentrações

não ultrapassam os 16% de redução, valor já definido como limite para queda de adsorção no poro menor. Na pressão próxima a 4 bar, nota-se redução acentuada na adsorção do poro impregnado com 60 moléculas, possivelmente pelo efeito negativo da redução de volume disponível, ocupado pelas moléculas de MEA.

No poro de 30,9 Å a análise de adsorção de CO₂ nos revela uma tendência que diferenciada em relação aos outros dois poros em estudo. Em poros mais largos, característicos de mesoporos, evidencia de melhorias na capacidade de adsorção são encontradas, embora com patamares inferiores aos valores encontrados para os poros de 8,9 e 18,5 Å. Pela Figura IV.18 se observa que em pressões elevadas o poro carregado com 10 moléculas de monoetanolamina consegue adsorver maiores quantidades de CO₂, apresentando 2,30 mmol/cm³, maior até que a estrutura em sua forma natural (sem MEA), 2,24 mmol/cm³. No poro carregado com 60 moléculas de MEA (curva azul da Figura IV.18) o impacto negativo na adsorção é maior, mais uma vez, por essa concentração de tratamento o volume ocupado pelo impregnante ultrapassar os 16% do volume acessível, como observado na Tabela IV.7.

Figura IV.18 – Coleção de isotermas de CO₂ no poro 30,9 Å com/sem MEA a alta pressão. Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT.



Ao realizar o estudo no poro de 30,9 em uma faixa de pressão menor (<1 bar), observa-se que todos os ensaios do poro tratado com MEA existem ganhos na adsorção de CO₂. No poro impregnado com 30 moléculas esse ganho é mais acentuado, conseguindo

0,47 mmol/cm³ enquanto o poro sem MEA chega-se 0,37 mmol/cm³ de CO₂, aumento de, aproximadamente, 21,3%.

Dessa forma, fica evidenciado o impacto da presença da MEA no interior do carbono ativado, mostrando valores limites de volume ocupado e faixa de pressão onde se obtém incrementos de adsorção. A Tabela IV.8 resume as condições de operação e o impacto na adsorção de CO₂ para cada poro.

Figura IV.19 – Coleção de isotermas de CO₂ no poro 30,9 Å com/sem MEA a baixa pressão. Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); Ensemble: μVT.

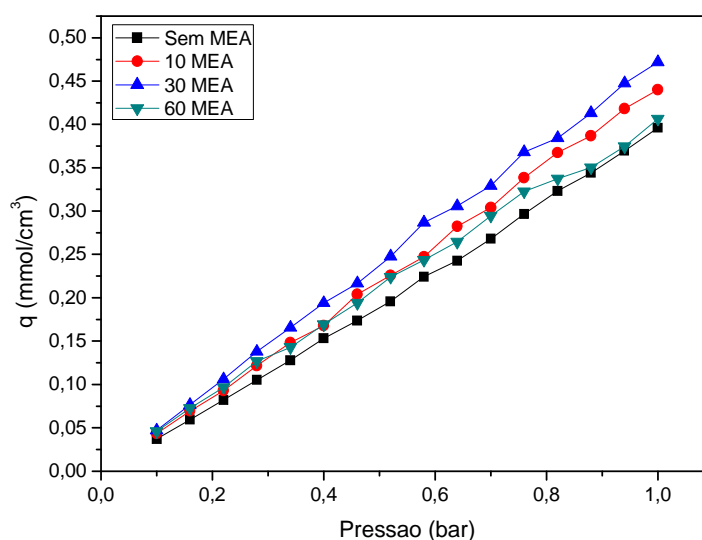


Tabela IV.8 – Adsorção de CO₂ fisissorção nos diferentes tamanhos de poros do carbono ativado.

Tamanho do Poro (H _c)	Impregnação (n° de moléculas de MEA)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Adsorção de CO ₂ por fisissorção (mmol/cm ³)
8,9	---	25	1	8,35
8,9	10	25	1	7,25
8,9	30	25	1	4,03
8,9	60	25	1	0,11
18,5	---	25	1	0,71
18,5	10	25	1	0,76
18,5	30	25	1	0,89
18,5	60	25	1	0,80

Continuação da Tabela IV.8.

30,9	---	25	1	0,40
30,9	10	25	1	0,44
30,9	30	25	1	0,47
30,9	60	25	1	0,41

IV.3.4 – Cálculo de PSD e comparação com resultados experimentais

Embora algumas simplificações tenham sido feitas no estudo realizado em carbonos ativados, como por exemplo: a representação do adsorvente ser aproximada a um número limitado de tamanhos de poros, a comparação com dados experimentais faz-se necessária para a observação de quão adequadas estão às simplificações adotadas. Para isso, recorre-se aos dados apresentados nos estudos teóricos de [Lucena et al. \(2010\)](#) e [Silvino et al. \(2011\)](#) como justificativa na utilização de dois poros característicos para representar o estudo no carvão WV-1050 e também o estudo experimental apresentado por [Silva et al. \(2012b\)](#) para comparação de ensaios experimentais de adsorção de CO₂ em materiais com/sem impregnação com MEA.

Assim, no carbono ativado teórico, são utilizados os dois poros característicos de 8,9 Å e 18,5 Å. Nessa representação, utiliza-se o percentual na distribuição da PSD simplificada com 15% do poro de 8,9 Å e 85% do poro de 18,5 Å. Baseado na metodologia de [Davis e Seaton \(1998\)](#), como mostra a equação abaixo:

$$[KERNEL(8,9/18,5)]_{mmol/g} \cdot [PSD(15\%/85\%)]_{cm^3/g} = [ISOTERMA]_{mmol/g} \quad (4.2)$$

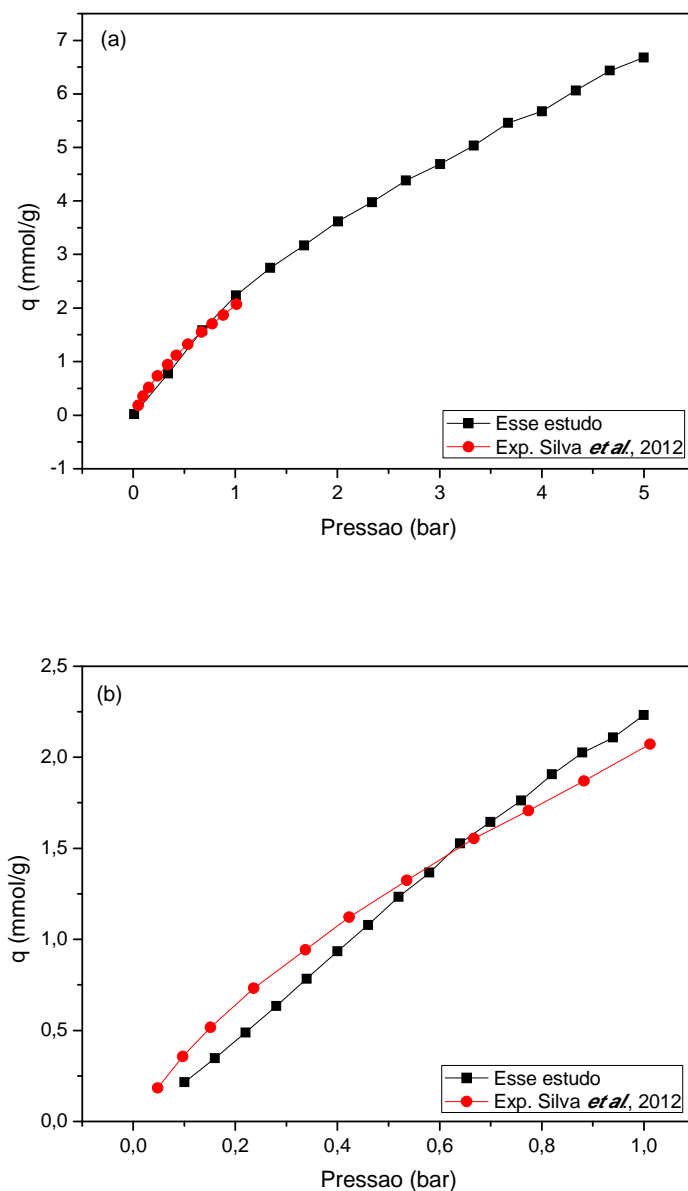
Onde:

KERNEL: É uma matriz coluna com os resultados simulados de adsorção de CO₂ nos poros de 8,9 Å e 18,5 Å;

PSD: É uma matriz linha do percentual de 15% e 85% multiplicados pelo volume de poros experimental do referido carvão;

ISOTERMA: É a matriz resultado para cada ponto da isoterma simulada.

Figura IV.20 – Comparação entre resultados simulados com experimentais para adsorção de CO₂ em carbono ativado sem MEA. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT. (a) - Isoterma simulada a alta pressão; (b) – Isoterma simulada a baixa pressão.



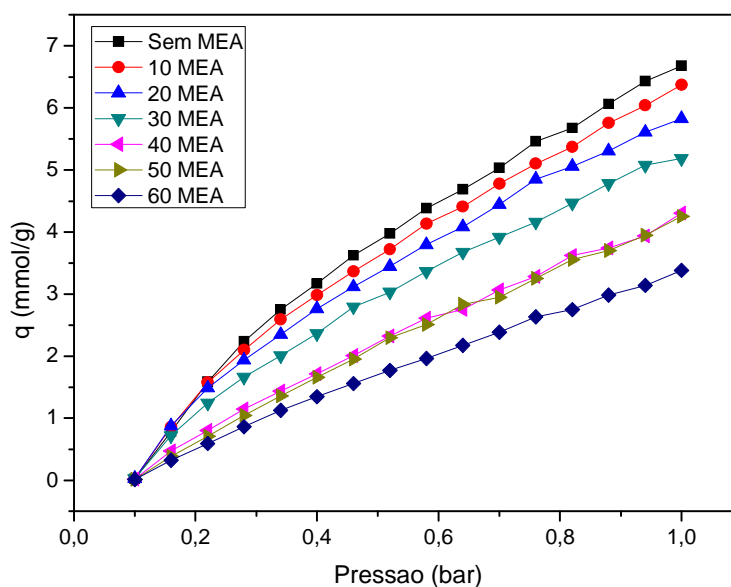
A Figura IV.20 mostra os comparativos dos dados simulados utilizando os campos de forças apresentados nas Tabelas III.2, III.4 e III.7 com os resultados apresentados por [Silva et al. \(2012b\)](#). O perfil de adsorção de CO₂ apresentado nesse estudo está em concordância com os dados apresentados por [Silva et al. \(2012b\)](#), assegurando um bom ajuste e confiabilidade na estratégia de escolha de dois poros para representar a PSD do referido carvão em estudo. Em uma análise mais refinada, a baixa

pressão, observa-se desvios na ordem de 5-10% de adsorção dos dados simulados em comparação com isothermas experimentais.

Mesmo os resultados a baixa pressão apresentando desvios em relação aos dados experimentais, a estratégia de simplificação da PSD é viável, principalmente por objetivar, inicialmente, uma investigação do fenômeno a nível teórico. Com isso, realiza-se o mesmo procedimento descrito pela equação 4.1, agora utilizando a coleção de isothermas simuladas com os carbonos ativados impregnados com MEA, e encontra-se o perfil como mostrado a Figura IV.21.

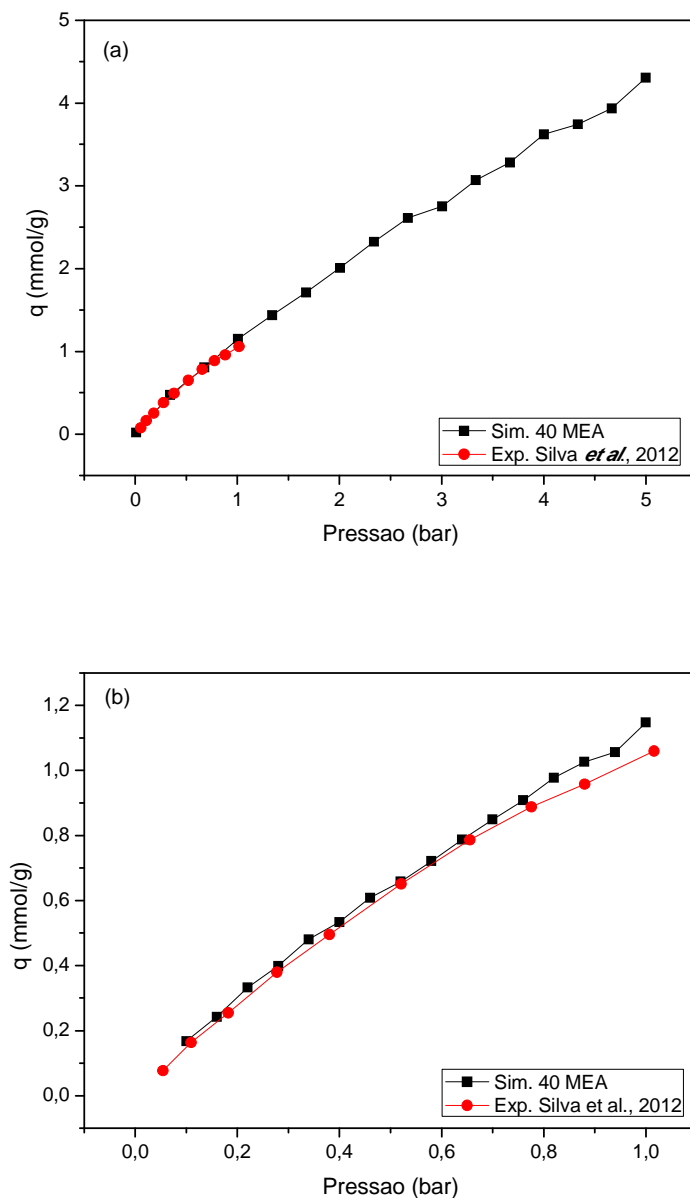
Figura IV.21 – Coleção de isothermas de CO₂ em carbono ativado em diferentes concentrações de MEA.

Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT.



Comparando-se a coleção de isothermas simuladas com concentrações crescentes de monoetanolamina em carbono ativado com os resultados experimentais apresentados por [Silva et al. \(2012b\)](#) ao tratar o carvão WV-1050 com soluções MEA/Metanol 10% v/v, percebe-se similaridades entre a curva experimental e os resultados de isothermas simuladas na coleção contendo 40 moléculas impregnadas, como mostra a Figura IV.22.

Figura IV.22 – Comparação dos resultados experimentais com simulados na PSD simplificada. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.2 (MEA), III.4 (CO₂) e III.7 (C.A.); *Ensemble*: μ VT. (a) - Isoterma simulada a alta pressão; (b) – Isoterma simulada a baixa pressão.



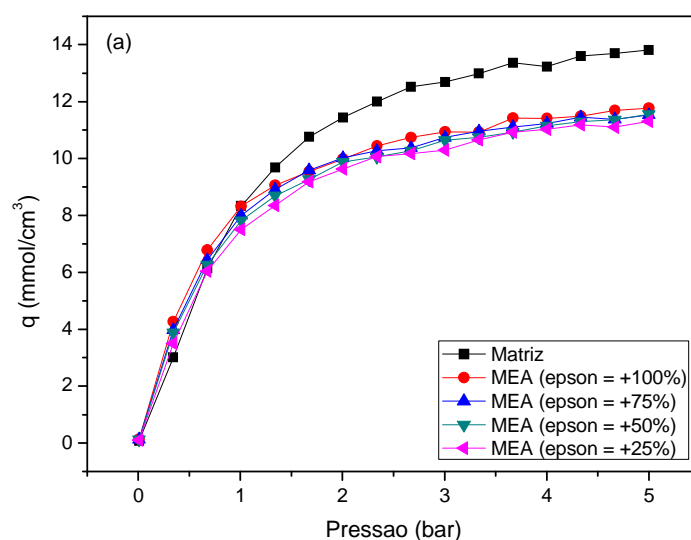
Embora o estudo em carbonos ativados tenha sido simplificado pela utilização bimodal do carbono ativado, os resultados encontrados revelam concordâncias com os resultados experimentais. A natureza física dos carbonos ativados apresenta uma complexidade bem maior do que as faujasitas, principalmente por não apresentarem estrutura cristalina definida e terem tamanhos de poros variáveis em uma ampla faixa de tamanhos. Possivelmente, o processo experimental de impregnação modifica a distribuição

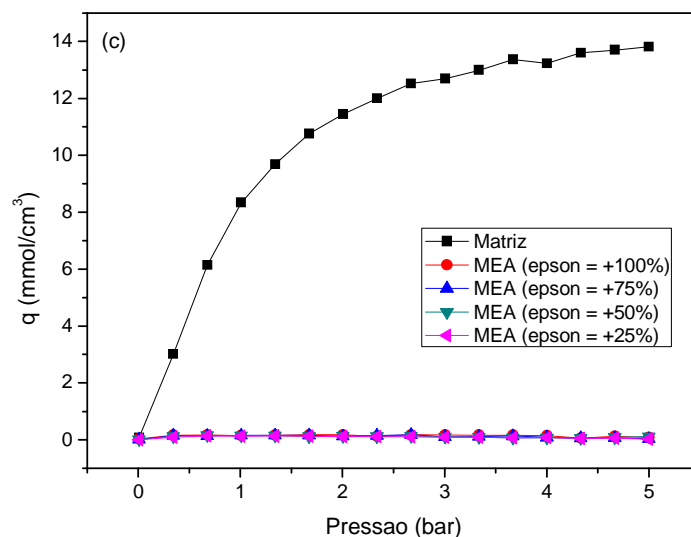
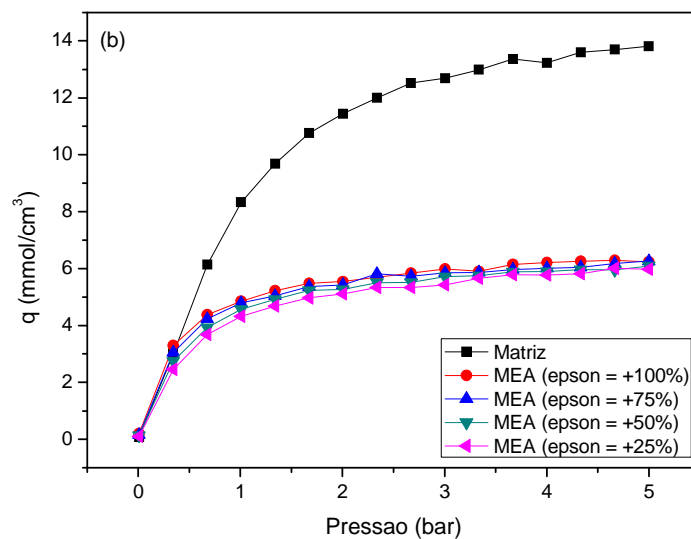
de poros do carvão, embora nesse estudo os valores sejam mantidos constantes. Com isso, verifica-se a necessidade de uma maior contribuição de dados experimentais na literatura para a representação de um modelo de carbono/MEA/CO₂ mais confiável.

IV.3.5 – Ensaio com MEA_v em carbonos ativados

O estudo com a MEA_v nos revelou, anteriormente, que em faujasitas sequer a utilização de um agente impregnante com magnitudes energéticas superiores a MEA é capaz de favorecer adsorção de CO₂ em temperatura ambiente. Para os três poros em estudo no carbono ativado, a estratégia é a mesma, porém presume que à adsorção é favorecida com esse novo impregnante à medida que se aumenta o tamanho de poro, haja vista o menor impacto da redução do volume acessível do mesmo. Isso é comprovado com a comparação dos gráficos das Figuras IV.23, IV.24 e IV.25. Realizou-se o estudo com esse novo impregnante nos três poros concentrados com 10, 30 e 60 moléculas e observa-se, inicialmente, que no poro menor houve incrementos em adsorção com o aumento das propriedades energéticas da MEA, porém não superiores que o poro sem MEA.

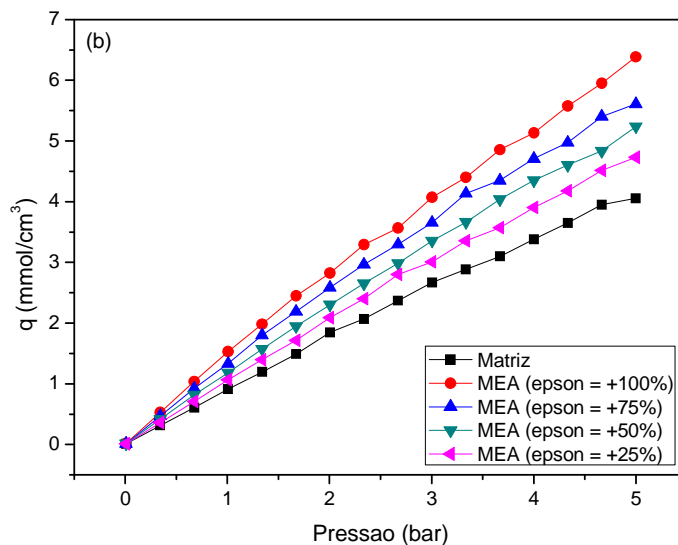
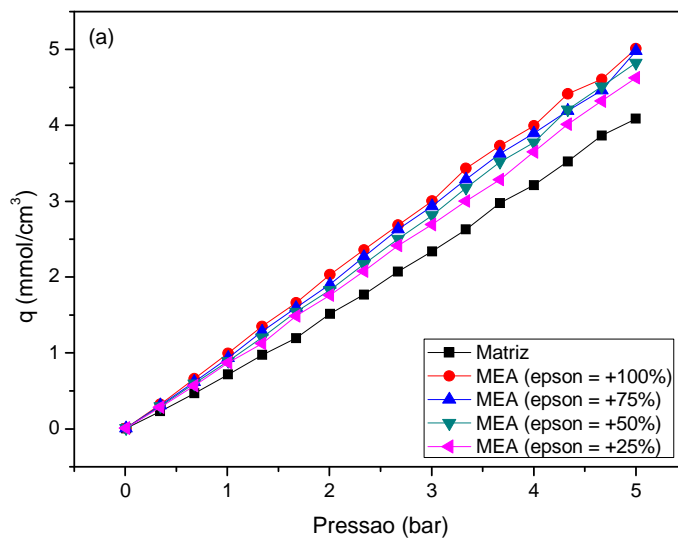
Figura IV.23 – Adsorção de CO₂ no poro de 8,9 com MEA_v. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.4 (CO₂), III.7 (C.A.) e III.8 (MEA_v); *Ensemble*: μ VT. (a) – Estrutura com 10 moléculas de MEA incorporada; (b) – Estrutura com 30 moléculas de MEA incorporada; (c) – Estrutura com 60 moléculas de MEA incorporada.

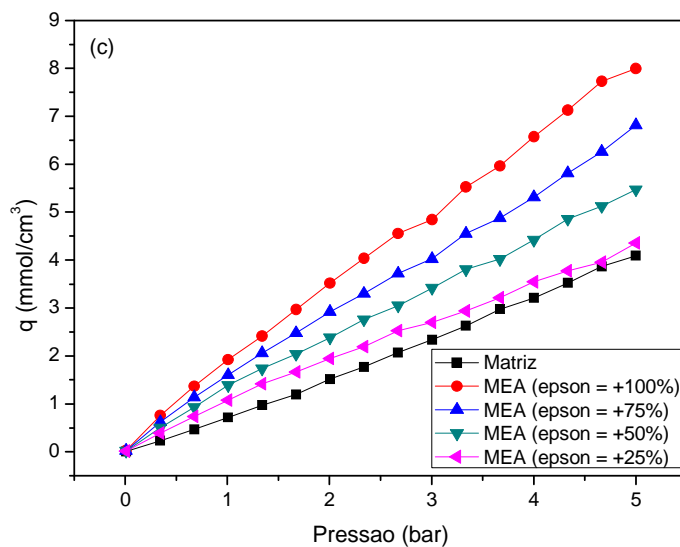




No poro de 18,5 Å, o comportamento é diferente que o encontrado no poro de 8,9 Å. Em todos os ensaios realizados, a concentração de MEA_v favorece o incremento de adsorção, encontrando-se para as concentrações de 10, 30 e 60 moléculas de MEA (ver curvas vermelhas) com ϵ 100% do seu valor original, 5,012 mmol/cm³, 5,609 mmol/cm³ e 7,994 mmol/cm³, respectivamente. Pela figura IV.24c estima-se 95,9% de aumento de adsorção em comparação com a matriz sem MEA.

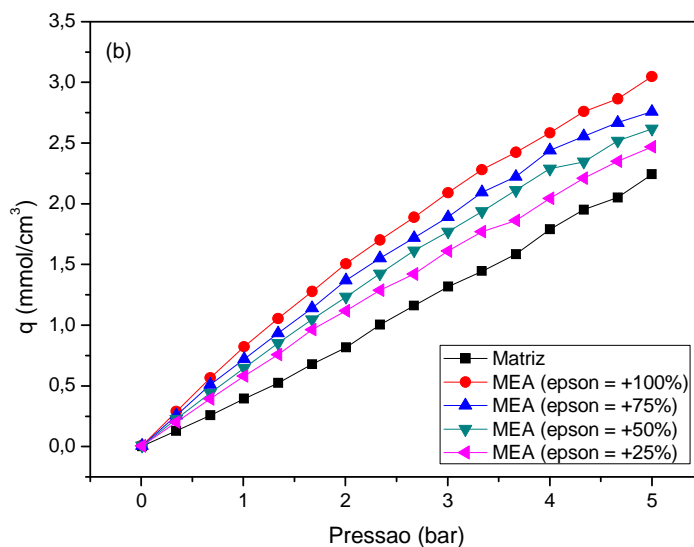
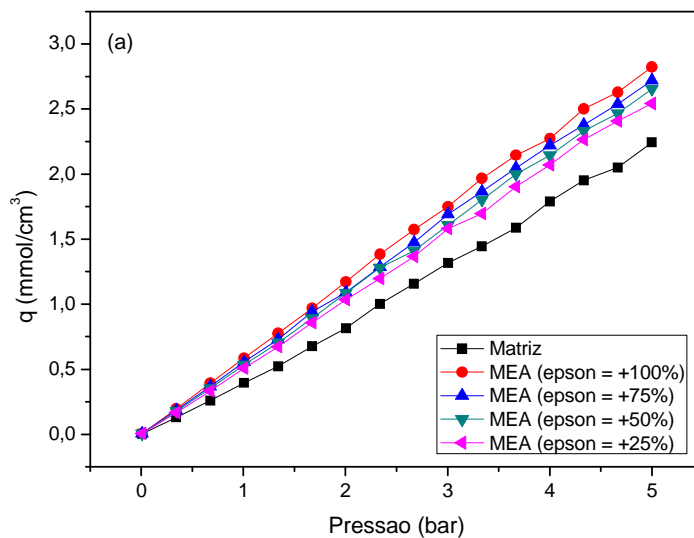
Figura IV.24 – Adsorção de CO₂ no poro de 18,5 com MEA_v. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.4 (CO₂), III.7 (C.A.) e III.8 (MEA_v); *Ensemble*: μ VT. (a) – Estrutura com 10 moléculas de MEA incorporada; (b) – Estrutura com 30 moléculas de MEA incorporada; (c) – Estrutura com 60 moléculas de MEA incorporada.

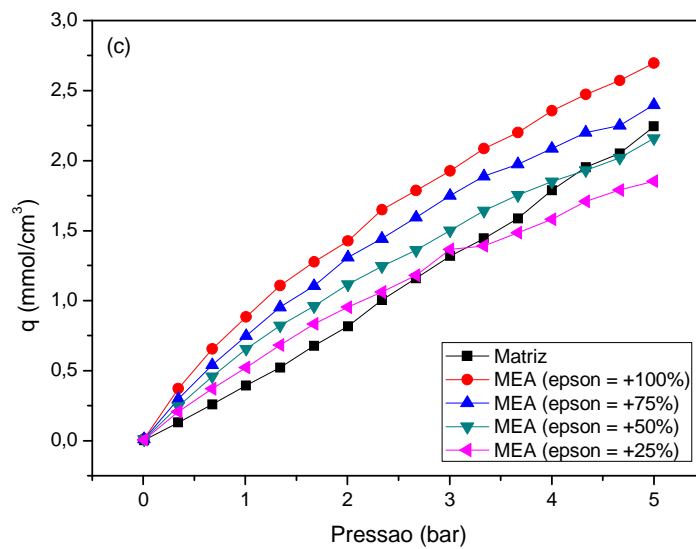




No poro de 30,9 Å o comportamento é similar ao poro de 18,5 Å mostrando que a incorporação da MEA_v favorece a adsorção. A Figura IV.25b apresenta as condições que se consegue maiores patamares, apresentando 2,46 mmol/cm³, 2,62 mmol/cm³, 2,76 mmol/cm³ e 3,05 mmol/cm³ para os ensaios com ϵ +25%, +50%, +75% e +100%, respectivamente. O comportamento apresentado com 60 moléculas incorporadas no poro é inesperado para os ensaios com ϵ +25% e +50%, mostrando valores inferiores a matriz original. Isso indica que no poro de 30.9 e, possivelmente, nos poros maiores que ele, o agente impregnante deverá possuir um potencial energético similares a MEA_v nas condições de ϵ +75% e +100% para conseguir ganhos em adsorção de CO₂.

Figura IV.25 – Adsorção de CO₂ no poro de 30,9 com MEA_v. Dados: Temperatura – 25 °C; Campo de força – Definido pelas Tabelas III.4 (CO₂), III.7 (C.A.) e III.8 (MEA_v); *Ensemble*: μVT. (a) – Estrutura com 10 moléculas de MEA incorporada; (b) – Estrutura com 30 moléculas de MEA incorporada; (c) – Estrutura com 60 moléculas de MEA incorporada.





CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1 – Conclusões

Neste estudo foi proposto um novo modelo de simulação para investigar materiais impregnados que possam ser empregados nos processos de captura de CO₂. Um novo conjunto de parâmetros de campo de força foi desenvolvido para o sistema zeolita/CO₂ e zeolita/CO₂/MEA, capazes de descrever o sistema de adsorção a baixa e alta pressão em materiais com e sem impregnação. Observou-se que quantidades crescentes de MEA na estrutura do NaX provocam redução da capacidade de adsorção de CO₂ na temperatura investigada. Esta redução está associada a decréscimos do volume útil de poros à medida que a MEA é incorporada à zeolita NaX.

A comparação dos dados simulados com experimentais em duas concentrações apontam para uma razoável correlação entre eles. As isotermas simuladas com, aproximadamente, 14% e 8% em massa de impregnação apresentaram comportamento similares as isotermas experimentais com NaX impregnado com soluções de MEA contendo 50% e 0,2% em volume, respectivamente, validando o procedimento de impregnação adotado. No estudo com agentes impregnantes fictícios apresentando capacidades energéticas superiores a MEA, também não foi favorecida a adsorção de CO₂, não se identificando uma concentração ótima de impregnação com MEA que permitisse o incremento da adsorção de CO₂ na peneira molecular NaX em nenhuma faixa de pressão estudada.

Comparando-se a quantidade adsorvida assumindo o efeito da fisissorção e quimissorção no estudo da zeolita impregnada, encontram-se valores inferiores ao apresentado pela matriz original. Com isso, observa-se que com base nos procedimentos descritos nesse trabalho, a utilização de zeolitas NaX sem impregnação ainda apresenta-se como a melhor escolha para captura de CO₂, com respeito à capacidade de adsorção de CO₂ puro.

No estudo com carbonos ativados, foi proposto um modelo de simulação para investigar materiais impregnados com MEA que possam ser utilizados nos estudos de captura de CO₂. Observou-se no poro menor (8.9 Å) que taxas crescentes de MEA no interior do carbono ativado desfavorecem o processo de adsorção de CO₂, possivelmente pela indisponibilidade do volume acessível no adsorvente após o processo de impregnação. Observa-se, também, que em concentrações de MEA que ocupem volumes maiores que

16% do carbono, a redução na adsorção é mais acentuada e o processo de impregnação com MEA prejudica, consideravelmente, a adsorção de CO₂ a temperatura de 25°C.

Nos poros maiores (18,5 e 30,9), consegue-se observar intervalos de pressão onde ocorre incremento na adsorção ao comparar-se com o carbono puro (sem MEA). Esse resultado aparece como uma justificativa para evitar tratamentos com MEA em materiais estritamente microporosos, já que os ganhos de adsorção surgem em materiais com tamanho de poros maiores.

Nos ensaios com a MEA-v, os carbonos ativados apresentaram melhorias significativas na adsorção para os poros de 18,5 Å e 30,9 Å, ao contrário do estudo no poro de 8,9 Å.

Supondo que o modelo proposto represente de forma satisfatória o sistema real, o uso da MEA em carbonos ativados (com características similares ao WV-1050) não é apresenta vantagens sob o ponto de vista de aumento da capacidade de adsorção de CO₂ puro. Agentes impregnantes com potencial de interação com a molécula de CO₂ maiores que MEA podem ser interessantes nos poros acima de 18 Å.

V.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestão para novos estudos nessa temática, tem-se:

- Modificação do algoritmo de cálculo de modo a aceitação do movimento da molécula de MEA durante o processo de adsorção de CO₂;
- Gerar um banco de isotermas em diversos tamanho de poros (Kernel) para uma representação mais realista da PSD do carbono ativado sem/com impregnação;
- Estudo de adsorção de CO₂ nos adsorventes modificados em temperaturas elevadas;
- Investigação dos sítios preferências de adsorção em faujasitas e carbonos ativados em estruturas modificadas com MEA;
- Simulação da impregnação em outros adsorventes, principalmente, sílicas, devido a grande disponibilidade de dados experimentais e escassez de informações teóricas nesses materiais.
- Adsorção multicomponente (CO₂/N₂, CO₂/CH₄) e cálculo de seletividade de materiais impregnados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-ZAHRA, M. R. M.; SCHNEIDERS, L. H. J.; NIEDERER, J. P. M.; FERON, P. H. M.; VERSTEEG, G. F.; CO₂ capture from powerplants Part I . A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 1, p. 37 – 46, 2007.

ALEJANDRE, J.; RIVERA, J. L.; MORA, M. A.; GARZA, V. Force field of monoethanolamine. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 1332 – 1337, 2000.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. Computer simulation of liquids, Ed. Oxford Press, 1987.

ARAÚJO, J. C. S. Levantamento experimental e modelagem da adsorção de Gás Natural em materiais porosos. Dissertação de Mestrado, DEQ-UFC, Fortaleza-CE, 2004.

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**, v. 62, p. 609 – 613, 2008.

AROONWILAS, A.; CHAKMA, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Mathematical modeling of mass-transfer and hydrodynamics in CO₂ absorbers packed with structured packings. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 4037 – 4053, 2003.

ARSTAD, B.; FJELLVÅG, H.; KONGSHAUG, K. O.; SWANG, O.; BLOM, R. Amine functionalized metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. **Adsorption**, v.14, p. 755 – 762, 2008.

BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Atlas of zeolites framework types. Fifth Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2001.

BAI, H.; YEH, A. C. Removal of CO₂ green house gas by ammonia scrubbing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 2490 – 2493, 1997.

BAKER, R. W. Future directions of membrane gas separation technology. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 1393 - 1411, 2002.

BAKER, R. W. Gas Separation in Membrane Technology and Application, 2^a Edition, Ed. John Wiley & Sons, 2004.

BARRER, R. M.; GIBBONS, R. M. Zeolitic carbon dioxide: energetics and equilibria in relation to exchangeable cations in faujasite. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 948 – 961, 1965.

BASTIN, L.; BARCIA, 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-bed adsorption. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 1575 – 1581, 2008.

BEZERRA, D. P.; OLIVEIRA, R. S.; VIEIRA, R. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; AZEVEDO, D. C. Adsorption of CO₂ on nitrogen-enriched activated carbon and zeolite 13X. **Adsorption**, v. 17, p. 235 – 246, 2011.

BOORAS, G. S.; SMELSER, S. C. An engineering and economic evaluation of CO₂ removal from fossil-fuel-fired power plants. **Energy**, v.16, p. 1295 – 1305, 1991.

BRAGA, A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178 – 188, 2007.

BRECK, D. W. Zeolite molecular sieve. John Wiley & Sons, NY, 1974.

BRITT, D.; FURUKAWA, H.; WANG, H. B.; GLOVER, T. G.; YAGHI, O. M. Highly efficient separation of carbon dioxide by metal-organic framework replete with open metal sites. **Proceedings of the National Academy of Science**, v. 106, p. 20637 – 20640, 2009.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723 – 1732, 1940.

BURCHELL, T. D.; JUDKINS, R. R.; ROGERS, M. M.; WILLIAMS, A. M. A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures. **Carbon**, v. 35, p. 1279 – 1294, 1997.

BURGESS, A. W.; SHIPMAN, L. L.; NEMENOFF, R. A.; SHERAGA, H. A. A new approach to empirical intermolecular and conformational potential energy functions. III. Application of EPEN to the conformational analysis of 1,2-disubstituted ethanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, p. 23 – 29, 1976.

BUTTON, J. K.; GUBBINS, K. E.; TANAKA, H.; NAKANISHI, K. Molecular dynamics simulation of hydrogen bonding in monoethanolamine. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, p. 320 – 325, 1996.

CALLEJA, G.; JIMENEZ, A.; PAU, J.; DOMINGUEZ, L.; PBREZ, P. Multicomponent adsorption equilibrium of ethylene, propane, propylene and CO₂ on 13X zeolites. **Gas Separation & Purification**, v. 8, p. 247 – 256, 1994.

CASKEY, S. R.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 10870 – 10871, 2008.

CASTELLAN, G. W. Adsorção sobre sólidos: Em fenômenos de superfície. Físico-Química, Livros Técnicos e Científicos, 3ª edição, Rio de Janeiro, 1978.

CASTELLO, D. L.; AMOROS, D. C.; SOLANO, A. L. Powdered activated carbons and activated carbon fibers for methane storage: a comparative study. **Energy Fuels**, v. 16, p. 1321 – 1328, 2002.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, p. 1095 – 1101, 2004.

CHANG, A. C. C.; CHUANG, S. S. C.; GRAY, M.; SOONG, Y. In-situ infrared study of CO₂ adsorption on SBA-15 grafted with γ -(aminopropyl)triethoxysilane. **Energy Fuels**, v. 17, p. 468 – 473, 2003.

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**, v. 121, p. 84 – 89, 2009.

CHEN, C.; YANG, S. T.; AHN, W. S.; RYOO, R. Amine-impregnated silica monolith with a hierarchical pore structure: enhancement of CO₂ capture capacity. **Chemical Communications**, v. 24, p. 3627 – 3629, 2009.

CHOI, J. G.; DO, D. D.; DO, H. D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 4005 – 4031, 2001.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C.W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. **ChemSusChem**, v. 2, p. 796 – 854, 2009.

CHOUDHARY, V. R.; MAYADEVI, S.; SINGH, A. P. Sorption isotherms of methane, ethane, ethene and carbon dioxide on NaX, NaY and namordenite zeolites. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 91, p. 2935 – 2944, 1995.

CHUE, K. T.; KIM, J. N.; YOO, Y. J.; CHO, S. H.; YANG, R. T. Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO₂ recovery from flue gas by pressure swing adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 591 – 598, 1995.

CINKE, M.; LI, J.; BAUSCHLICHER, C. W.; RICCA, A.; MEYYAPPAN, M. CO₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 376, p. 761 – 766, 2003.

COELHO, J. A. Estudos de adsorção de gases ácidos em faujasitas: experimentos e simulação molecular. Dissertação de Mestrado, DEQ-UFC, Fortaleza-Ce, 2012.

CONNOLLY M. L. Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids. **Science**, v. 221, p. 709 – 713, 1983.

COSTA, I. V.L. Análise do potencial técnico do sequestro geológico de CO₂ no setor petróleo no Brasil. Dissertação de Mestrado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

COUTINHO, K. Método monte carlo Aplicado à Simulação de líquidos. In: SBF. (Org.). Anais da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. Primeira Edição, v. 1, p. 48 – 73, 2000.

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**, v. 83, p. 293 – 303, 2004.

DAŁBROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135 – 224, 2001.

DASGUPTA, S.; NANOTI, A.; GUPTA, P.; JENA, D.; GOSWAMI, A. N.; GARG, M. O. Carbon dioxide removal with mesoporous adsorbents in a single column pressure swing adsorber. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 3973 – 3983, 2009.

DAVIES, G. M.; SEATON, N. A. The effect of the choice of pore model on the characterization of the internal structure of microporous carbons using pore size distribution. **Carbon**, v. 36, p. 1473 – 1490, 1998.

DESCMAPS, C. CO₂ capture study by physical absorption in power production systems based on Integrated Gasefication Combined Cycle, PhD thesis, Ecole des Mines, Paris – France, 2004.

DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, p. 3902 – 3909, 1985.

DO, D. D.; WANG, K. A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon. **Carbon**, v. 36, p. 1539 – 1554, 1998.

DO, D. D.; DO, H. D. Modeling of adsorption on nongraphitized carbon surface: GCMC simulation studies and comparison with experimental data. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 17531 – 17538, 2006.

DO, D. D.; NICHOLSON, D.; DO, H. D. Heat of adsorption and density distribution in slit pore with walls: GCMC simulation studies and comparison with experimental data. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5580 – 5586, 2007.

DOMBROWSKI, R. J.; HYDUKE, D. R.; LASTOSKIE, C. M. Pore size analysis of activated carbons from argon and nitrogen porosimetry using density functional theory. **Langmuir**, v. 16, p. 5041 – 5050, 2000.

DRAGE, T. C.; ARENILLAS, A.; SMITH, K. M.; SNAPE, C. E. Thermal stability of polyethyleneimine based carbon dioxide adsorbents and its influence on selection of regeneration strategies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p. 504 – 512, 2008.

DUNNE, J. A.; MARIWALA, R.; RAO, M.; SIRCAR, S.; GORTE, R. J.; MYERS, A. L. Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 1.O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on silicalite. **Langmuir**, v. 12, p. 5888 – 5895, 1996.

DÜREN, T.; MILLANGE, F.; FÉREY, G.; WALTON, K. S.; SNURR, R. Q. Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 15350 – 15356, 2007.

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**, v. 44, p. 1273 – 1421, 2009.

Energy Information Administration – EIA. *International Energy Outlook 2011*. Disponível em: <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/index.cfm>. Acesso em: 16 jan 2012 às 22h40min.

ESSENHIGH, R. H. Potential dependence of global warming on the residence time (RT) in the atmosphere of anthropogenically sourced carbon dioxide. **Energy & Fuel**, v. 23, p. 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. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.2, p. 9 - 20, 2008.

FILBURN, T.; HELBLE, J. J.; WEISS, R. A. Development of supported ethanolamines and modified ethanolamines for CO₂ capture. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 1542 – 1546, 2005.

FINSY, V.; MA, L.; ALAERT, L.; DE VOS, D. E.; BARON, C. V.; DENAYER, J. F. M. Separation of CO₂ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, p. 221 – 227, 2009.

FISHER, J. C.; TANTHANA, J.; CHUANG, S. S. C. Oxide-supported tetraethylenepentamine for CO₂ capture. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, p. 589 – 598, 2009.

FOETH, F.; ANDERSSON, M.; BOSCH, H.; ALY, G.; REITH, T. Separation of dilute CO₂_CH₄ mixtures by adsorption on activated carbon. **Separation Science and Technology**, v. 29, p. 93 – 118, 1994.

FOSTER, M. D.; FRIEDRICH, O. D.; BELL, R. G.; PAZ, F. A. A.; KLINOWSKI, J. Chemical evaluation of hypothetical uninodal zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 9769 – 9775, 2004.

FRANCHI, R.S.; HARLICK, P.J.E.; SAYARI, A. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 2. Development of a high-capacity, water-tolerant adsorbent for CO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 8007 – 8013, 2005.

FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding molecular simulation. Ed. Academic Press, NY, 2002.

GARCÍA, S.; GIL, M. V.; MARTÍN, C. F.; PIS, J. J.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre – combustion CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 549 – 556, 2011.

GELB, L. D.; GUBBINS, K. E. Pore size distributions in porous glasses: a computer simulation study. **Langmuir**, v. 15, p. 305 – 308, 1999.

GIANNETTO, G. Zeolitas, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1989.

GONÇALVES, D. V.; SILVINO, P. F. G.; LUCENA, S. M. P. Coleção de isotermas de CO₂ via simulação molecular em materiais carbonosos visando caracterização e captura. VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, 2011.

GRAY, M. L.; SOONG, Y.; CHAMPAGNE, K. J.; PENNLINE, H.; BALTRUS, J. P.; STEVENS, R. W.; KHATRI, R.; CHUANG, S. S. C.; FILBURN, T. Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1449 – 1455, 2005.

GRAY, M. L.; CHAMPAGNE, K. J.; FAUTH, D.; BALTRUS, J. P.; PENNLINE, H. Performance of immobilized tertiary amine solid sorbent for the capture of carbon dioxide. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 3 – 8, 2008.

GRAY, M. L.; HOFFMAN, J. S.; HREHA, D. C.; FAUTH, D. J.; HEDGES, S. W.; CHAMPAGNE, K. J.; PENNLINE, H. W. Parametric study of solid amine sorbents for the capture of carbon dioxide. **Energy Fuels**, v. 23, p. 4840 – 4844, 2009.

GUSEV V. Y.; O'BRIEN, J. A. A self-consistent method for characterization of activated carbons using supercritical adsorption and grand canonical monte carlo simulations. **Langmuir**, v. 13, p. 2815 – 2821, 1997.

HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption by ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 30. **Separation and Purification Technology**, v. 37, p. 33 – 60, 2002.

HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 280. **Separation and Purification Technology**, v. 33, p. 199 – 210, 2003.

HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 76, p. 71 – 79, 2004.

HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 5. Triamine grafted material with exceptional CO₂ dynamic and equilibrium adsorption performance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 446 – 458, 2007.

HART, A.; GNANENDRAN, N. Cryogenic CO₂ capture in natural gas. **Energy Procedia**, v. 1, p. 697 – 706, 2009.

HIMENO, S.; KOMATSU, T.; FUJITA, S. High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, p. 369 – 376, 2005.

HIYOSHI, N.; YOGO, K.; YASHIMA, T. Adsorption of carbon dioxide on amine modified SBA-15 in the presence of water vapor. **Chemistry Letters**, v. 33, p. 510 – 511, 2004.

HIYOSHI, N.; YOGO, K.; YASHIMA, T. Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, p. 357 – 365, 2005.

HO, M. T.; ALLINSON, G. W.; WILEY, D. E. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using membrane technology. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 1562 – 1568, 2008.

HO, M. T.; ALLINSON, G. W.; WILEY, D. E. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using pressure swing adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 4883 – 4890, 2008.

HO, N. L.; PORCHERON, F.; PELLENQ, R. J. M. Experimental and molecular simulation investigation of enhanced CO₂ solubility in hybrid adsorbents. **Langmuir**, v. 26, p. 13287 – 13296, 2010.

HSU, S. C.; LU, C.; SU, F.; ZENG, W.; CHEN, W. Thermodynamics and regeneration studies of CO₂ adsorption on multiwalled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 1354 – 1361, 2010.

HUANG, H. Y.; YANG, R. T.; CHINN, D.; MUNSON, C. L. Aminegrafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 2427 – 2433, 2003.

HWANG, H. T.; HARALE, A.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. A membrane-based reactive separations system for CO₂ removal in a life support system. **Journal of Membrane Science**, v. 315, p. 116 – 124, 2008.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC) – Carbon dioxide capture and storage, New York, USA, 2005.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC) – Mudanças do Clima 2007: A base das Ciências Físicas, 4º Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças 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**, v. 21, p. 3555 – 3559, 2007.

KANECO, K.; HANZAWA, Y.; LIYAMA, T.; KANDA, T.; SUSUKI, T. Cluster-mediated water adsorption on carbon nanopores. **Adsorption**, v. 5, p. 7 – 13, 1999.

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**, v. 30, p. 53 – 60, 2010.

KATHER, A.; SCHEFFKNECHT, G. The oxycoal process with cryogenic oxygen supply. **Naturwissenschaften**, v. 96, p. 993 – 1010, 2009.

KATOH, M.; YOSHIKAWA, T.; TOMONARI, T.; KATAYAMA, K.; TOMIDA, T. Adsorption characteristics of ion-exchanged ZSM-5 zeolites for CO₂/N₂ mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 226, p. 145 – 150, 2000.

KISELEV, A. V.; DU, P. Q. Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom-atom approximation. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 2, p. 1 – 15, 1981.

KIKKINIDES, E. S.; YANG, R. T. Concentration and recovery of CO₂ from flue gas by pressure swing adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 2714 – 2720, 1993.

KNOWLES, G. P.; GRAHAM, J. V.; DELANEY, S. W.; CHAFFEE, A. L. Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1435 – 1448, 2005.

KNOWLES, G. P.; DELANEY, S. W.; CHAFFEE, A. L. Diethylenetriamine [propyl(silyl)] - (DT) mesoporous silicas as CO₂ adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2626 – 2633, 2006.

KUNTZ, J.; AROONWILAS, A. Mass-transfer efficiency of a spray column for CO₂ capture by MEA. **Energy Procedia**, v. 1, p. 205 – 209, 2009.

LAMIA, N.; JORGE, M.; GRANATO, M. A.; PAZ, F. A. A.; CHEVREAU, H.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of propane, propylene and isobutane on metal-organic framework: Molecular simulation and experiment. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 3246 – 3259, 2009.

LEAL, O.; BOLIVAR, C.; OVALLES, C.; GARCIA, J. J.; ESPIDEL, Y. Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel. **Inorganica Chimica Acta**, v. 240, p. 183 – 189, 1995.

LEE, J. S.; KIM, J. H.; KIM, J. T.; SUH, J. K.; LEE, J. M.; LEE C. H. Adsorption equilibria of CO₂ on zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, p. 1237 – 1242, 2002.

LENNARD-JONES, J. E. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 28, p. 333 – 359, 1932.

- LI, X. N.; HAGAMAN, E.; TSOURIS, C. Removal of carbon dioxide from flue gas by ammonia carbonation in the gas phase. **Energy Fuel**, v. 17, p. 69 – 74, 2003.
- LIN, C. C.; CHEN, B. C. Carbon dioxide absorption into NaOH solution in a cross-flow rotating packed bed. **Chemical Engineering Science**, v. 13, p. 1083 – 1090, 2007.
- LIU, F.; WANG, S. J.; CHEN, C. H.; XU, X. C. Ammonia decarbonization in flue gas in power plant research. **Chem. Technol.**, v. 60, p. 269 – 278, 2009.
- LOWENSTEIN, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. **American Mineralogist**, p. 92 – 96, v. 39, 1954.
- LU, C.; SU, F.; HSU, S. C.; CHEN, W.; BAI, H.; HWANG, J. F.; LEE, H. H. Thermodynamics and regeneration of CO₂ adsorption on mesoporous spherical-silica particles. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1543 – 1549, 2009.
- LUCENA, S. M. P. Simulação molecular da adsorção de hidrocarbonetos em aluminofosfatos. Tese de Doutorado, FEQ-UNICAMP, Campinas-SP, 2006.
- LUCENA, S. M. P.; PAIVA, C. A. S.; SILVINO, P. F. G.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L. The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. **Carbon**, v. 48, p. 2554 – 2565, 2010.
- MA, X.; WANG, X.; SONG, C. Molecular basket sorbents for separation of CO₂ and H₂S from various gas streams. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 5777 – 5783, 2009.
- MARGINN, E. J.; ELLIOTT, J. R. Historical perspective and current outlook for molecular dynamics as a chemical engineering tool. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 3059 – 3078, 2010.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, p. 358 – 364, 2006.
- MASEL, R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. New York, J. Wiley, 1996.
- MATTHIEU, F.; THOMPSON, R. W. Monte carlo simulations of water adsorption isotherms in silicate and dealuminated zeolite Y. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, p. 453 – 458, 2005.
- MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. L.; BELL, R. G. Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: grand canonical monte carlo simulations and microcalorimetry measurements. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 16084 – 16091, 2005a.
- MAURIN, G.; BELL, R.; KUCHTA, B.; POYET, T.; LLEWELLYN, P. Adsorption of non polar and quadrupolar gases in siliceous faujasite: molecular simulations and experiments. **Adsorption**, v. 11, p. 331 – 336, 2005b.

MEDEIROS, J. L.; VERSIANI, B. M.; ARAÚJO, O. Q. F. A model for pipeline transportation of supercritical CO₂ geological storage. **Journal of Pipeline Engineering**, v. 7, p.253 – 279, 2008.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. **Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 1087, 1953.

MONTEIRO, J. G. M. S. Um estudo sobre alternativas de seqüestro de carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade. Dissertação de Mestrado, Escola de Química – UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2009.

MOOTZ, D.; BRODALLA, D. WIEBCKE, M. Structures of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. **Acta Crystallographica Section C**, v. 45, p. 754, 1984.

NA, B. K.; KOO, K. K.; EUM, H. M.; LEE, H.; SONG, H. K. CO₂ recovery from flue gas by PSA process using activated carbon. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 18, p. 220 – 227, 2001.

NGUYEN, C.; DO, D. D. A new method for the characterization of porous materials. **Langmuir**, v. 15, p. 3608 – 3615, 1999.

NONHEBEL, G. A commercial plant for removal of smoke and oxides of sulfur from flue gases. **Transactions of the Faraday Society**, v. 32, p. 1291 – 1296, 1936.

OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – a review. **Energy**, v. 35, p. 2610 – 2628, 2010.

PACALA, S.; SOCOLOW, R. Stabilization wedges: solving the climate problem for next 50 years with current technologies. **Science**, v. 305, p. 968 – 972, 2004.

PAN, F.; PENG, F.; JIANG, Z. Diffusion behavior of benzene / cyclohexane molecules in poly (vinylalcohol) – graphite hybrid membranes by molecular dynamics simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 703 – 710, 2007.

PENG, Y.; ZHAO, B.; LI, L. Advance in post-combustion CO₂ capture with alkaline solution: a brief review. **Energy Procedia**, v. 14, p. 1515 – 1522, 2012.

PFAFF, I.; KATHER, A. Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation. **Energy Procedia**, v. 1, p. 495 – 502, 2009.

PIERCE, C.; WILEY, J.; SMITH, R. Capillarity and surface area of charcoal. **Journal of Physical & Colloid Chemistry**, v. 53, p. 669 – 683, 1949.

PILLAI, R. S.; PETER, S. A.; JASRA, R. V. CO₂ and N₂ adsorption in alkali metal ion exchanged X-Faujasite: Grand canonical Monte Carlo simulation and equilibrium studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 162, p. 143 – 151, 2012.

PIRES, J. C. M.; MARTINS, F. G.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; SIMÕES, M. Recent developments on carbon capture and storage: an overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1446 – 1460, 2011.

PLAZA, M. G.; PEVIDA, C.; ARIAS, B.; FERMOSO, J.; Casal, M. D.; Martin, C. F.; Rubiera, F. Development of low-cost biomass-based adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Fuel**, v. 88, p. 2442 – 2447, 2009.

POWELL, C. E.; QIAO, G. G. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. **Journal of Membrane Science**, v. 279, p. 1 – 49, 2006.

QI, G.; WANG, Y.; ESTEVEZ, L.; DUAN, X.; ANAKO, N.; PARK, A. H. A.; LI, W.; JONES, C. W.; GIANNELIS, E. P. High efficiency nanocomposite sorbents for CO₂ capture based on amine-functionalized mesoporous capsules. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 444 – 452, 2011.

RAPPÉ, A. K.; COLWELL, K. S. Application of a universal force field to metal complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 32, p. 3438 – 3450, 1993.

RAVIKOVITCH, P. I.; VISHNYAKOV, A.; RUSSO, R.; NEIMARK, A. V. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar and CO₂ adsorption isotherms. **Langmuir**, v. 16, p. 2311 – 2320, 2000.

REITMEIER, R. E.; SIVERTZ, V.; TARTAR, H. V. Some properties of monoethanolamine and its aqueous solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1943 – 1944, 1940.

RIOS, R. B. Estudos em adsorção de Gás Natural: Armazenamento, Transporte e Purificação. Dissertação de Mestrado, DEQ-UFC, Fortaleza-Ce, 2011.

RIOS, R. B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA JR., M. R.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L. Experimental analysis of the efficiency on charge/discharge cycles in natural gas storage by adsorption, **Fuel**, v. 90, p. 113 – 119, 2011.

ROCHELLE, G. T. Amine scrubbing for CO₂ capture. **Science**, v. 325, p. 1652 – 1654, 2009.

ROMEO, L. M.; BOLEA, I.; ESCOSA, J. M. Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO₂ capture cost. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, p. 1039 – 1046, 2008.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powders & porous solids, Academic Press, v. 1, San Diego, CA, 1999.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. Ed. John Wiley & Sons: New York, 1984.

SAMANTA, A.; ZHAO, A.; SHIMIZU, G. K. H.; SARKAR, P.; GUPTA, R. Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51, p. 1438 – 1463, 2012.

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

SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 760 – 774, 2011.

SCHAEFFER, R.; SZKLO, A.; CASTELO BRANCO, D.; CUNHA, D.; COSTA, I. Cenários futuros de baixa emissão de carbono nas cadeias de produção de combustíveis fósseis (downstream). Banco Mundial, 2009.

SCHINDLER, B. J.; LEVAN, M. D. The theoretical maximum isosteric heat of adsorption in the Henry's law region for slit-shaped carbon nanopores. **Carbon**, v. 46, p. 644 – 648, 2008.

SERNA-GUERRERO, R.; BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A. Influence of regeneration conditions on the cyclic performance of amine-grafted mesoporous silica for CO₂ capture: An experimental and statistical study. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 4166 – 4172, 2010.

SILVA, F. W. M. Microcalorimetria de adsorção aplicada à caracterização de adsorventes para captura de CO₂. Dissertação de Mestrado, DEQ-UFC, Fortaleza-Ce, 2011.

SILVA, F. W. M.; SOARES-MAIA, D. ; OLIVEIRA, R. ; MORENO-PIRAJAN, J. ; SAPAG, K. ; CAVALCANTE JR.; C. L.; ZGRABLICH, G.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorption microcalorimetry applied to the characterization of adsorbents for CO₂ capture. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Artigo aceito para publicação, 2012a.

SILVA, F. W. M.; PARENTE, T. C.; CAVALCANTE JR.; C. L.; ZGRABLICH, G.; AZEVEDO, D. C. S. Estudo de microcalorimetria de adsorção de CO₂ em carbonos ativados modificados por grupos amino. EBA-IBA, Recife-PE, Brasil, 2012b.

SILVINO, P. F. G.; GONÇALVES, D. V.; GOMES, V. A. M.; LUCENA, S. M. P. Modelagem molecular aplicada à caracterização de materiais carbonosos. VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, 2011.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, p. 2201 – 218, 1982.

SIRIWARDANE, R. V.; SHEN, M. S.; FISHER, E. P.; POSTON, J. A. Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon. **Energy Fuels**, v. 15, p. 279 – 284, 2001.

SIRIWARDANE, R. V.; SHEN, M. S.; FISHER, E. P.; LOSCH, J. Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures. **Energy Fuels**, v. 19, p. 1153 – 1159, 2005.

SJOSTROM, S.; KRUTKA, H. Evaluation of solid sorbents as a retrofit technology for CO₂ capture. **Fuel**, v. 89, p. 1298 – 1306, 2010.

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

STEWART, C., HESSAMI, M. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration-the Sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. **Energy Conversion and Management**, v. 46, p. 403 – 420, 2005.

STOLAROFF, J. K.; KEITH, D. W.; LOWRY, G. V. Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 2728 – 2735, 2008.

SU, F.; LU, C.; CHEN, W.; BAI, H.; HWANG, J. F. Capture of CO₂ from flue gas via multiwalled carbon nanotubes. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3017 – 3023, 2009.

SU, F.; LU, C.; KUO, S. C.; ZENG, W. Adsorption of CO₂ on amine-functionalized Y-type zeolites. **Energy Fuels**, v. 24, p. 1441 – 1448, 2010.

TAKAHASHI, A.; YANG, F. H.; YANG, R. T. Aromatics/aliphatics separation by adsorption using π -Complexation. In: *Fundamental of Adsorption 7 - IAS*, eds. KANEKO, K.; KANO, H.; HANZAWA, Y. Nagasaki, Japan, p. 578 – 585, 2002.

TAN, Z.; GUBBINS, K. E. J. Selective adsorption of simple mixtures in slit pores: a model methane-ethane mixtures in carbon. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 845 – 854, 1992.

TARKA, T. J.; CIFERNO, J. P.; GRAY, M. L.; FAUTH, D. CO₂ capture systems using amine enhanced solid sorbents. 5^a Annual Conference on carbon capture & sequestration, Alexandria, VA, USA, 2006.

THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E. Modeling structural morphology of microporous carbons by reverse monte carlo. **Langmuir**, v. 16, p. 5761 – 5773, 2000.

TUINIER, M. J.; ANNALAND, M. V.; KRAMER, G. J.; KUIPERS, J. A. M. Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 144 – 119, 2010.

UNGERER, P.; DRAGHI, C. N.; ROUSSEAU, B.; AHUMBAY, G.; LACHET, V. Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: from understanding toward quantitative predictions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 134, p. 71 – 89, 2007.

UYTTERHOEVEN, L.; DOMPAS, D.; MORTIER, W. J. Theoretical investigation on the interaction of benzene with faujasite. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 18, p. 2753 – 2760, 1992.

VAART, R.; VAN DER; HUISKES, C.; BOSCH, H.; REITH, T. Single and mixed gas adsorption equilibria of carbon dioxide/methane on activated carbon. **Adsorption**, v. 6, p. 311 – 323, 2000.

VAN LOO, S.; VAN ELK, E. P.; VERSTEEG, G. F. The removal of carbon dioxide with activated solutions of methyl-diethanol-amine. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 55, p. 135 – 145, 2007.

VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Molecular level models for CO₂ sorption in nanopores. **Langmuir**, v. 15, p. 8736 – 8742, 1999.

XU, X.; SONG, C.; ANDRESEN, J. M.; MILLER, B. G.; SCARONI, A. W. Novel polyethyleneimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture. **Energy Fuels**, v. 16, p. 1463 – 1469, 2002.

XU, X.; SONG, C.; MILLER, B. G.; SCARONI, A. W. Influence of moisture on CO₂ separation from gas mixture by nanoporous adsorbent based on polyethyleneimine-modified molecular sieve MCM-41. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 8113 – 8119, 2005.

ZANGANEH, K. E.; SHAFFEEN, A.; SALVADOR, C. CO₂ capture and development of an advanced pilot-scale cryogenic separation and compression unit. **Energy Procedia**, v. 1, p. 247 – 252, 2009.

ZELENAK, V.; HALAMOVA, D.; GABEROVA, L.; BLOCH, E.; LLEWELLYN, P. Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture: effect of amine basicity on sorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p. 358 – 364, 2008.

ZHANG, J.; WEBLEY, P. A.; XIAO, P. Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas. **Energy Conversion Management**, v. 49, p. 346 – 356, 2008.

ZHAO, L.; RIENSCHKE, E.; MENZER, R.; BLUM, L.; STOLTEN, D. A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for post-combustion capture. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 284 – 294, 2008.

ZHAO, B.; SU, Y.; TAO, W.; LI, L.; PENG, Y. Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 9, p. 355 – 371, 2012.

ZHENG, F.; TRAN, D. N.; BUSCHE, B.; FRYXELL, G. E.; ADDLEMAN, R. S.; ZEMANIAN, T. S.; AARDAHL, C. L. Ethylenediamine-modified SBA-15 as regenerable CO₂ sorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 3099 – 3105, 2005.

ZHU, L.; SEFF, K. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated sodium zeolite X. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 9512 – 9518, 1999.

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, p. 78 – 84, 2006.

WANG, M.; LAWAL, A.; STEPHENSON, P.; SIDDEERS, J.; RAMSHAW, C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1609 – 1624, 2011.

WATANABE, K.; AUSTIN, N.; STAPLETON, M. R. Investigation of the air separation properties of zeolites types A, X and Y by monte carlo simulations. **Molecular Simulations**, v. 15, p. 197 – 221, 1995.

YANG, R. T. Adsorbents: fundamentals and applications. New Jersey, J. Wiley, 2003.

YANG, Q.; XUE, C.; ZHONG, C.; CHEN, J. F. Molecular simulation of separation of CO₂ from flue gas in Cu-BTC metal-organic framework. **AIChE Journal**, v. 53, p. 2832 – 2840, 2007.

YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 14 – 27, 2008.

YUE, M. B.; CHUN, Y.; CAO, Y.; DONG, X.; ZHU, J. H. CO₂ capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p. 1717 – 1722, 2006.

YUE, M. B.; SUN, L. B.; CAO, Y.; WANG, Y.; WANG, Z. J.; ZHU, J. H. Efficient CO₂ capturer derived from as-synthesized MCM-41 modified with amine. **Chemistry: A European Journal**, v. 14, p. 3442 – 3451, 2008a.

YUE, M. B.; SUN, L. B.; CAO, Y.; WANG, Z. J.; WANG, Y.; YU, Q.; ZHU, J. H. Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, p. 74 – 81, 2008b.