



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

**DAVI DIEGO DA SILVA MOREIRA**

**INFLUÊNCIA DO SO<sub>2</sub> NA CAPTURA DO CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE PÓS-  
COMBUSTÃO**

**FORTALEZA**

**2022**

DAVI DIEGO DA SILVA MOREIRA

INFLUÊNCIA DO SO<sub>2</sub> NA CAPTURA DO CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE PÓS-  
COMBUSTÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M837i Moreira, Davi Diego da Silva.  
Influência do SO<sub>2</sub> na captura do CO<sub>2</sub> em condições de pós-combustão / Davi Diego da Silva Moreira. –  
2022.  
97 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.  
Coorientação: Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios.

1. Dióxido de carbono. 2. Dióxido de enxofre. 3. Adsorção. 4. Carbono ativado. 5. Leito fixo. I. Título.  
CDD 660

---

DAVI DIEGO DA SILVA MOREIRA

INFLUÊNCIA DO SO<sub>2</sub> NA CAPTURA DO CO<sub>2</sub> EM CONDIÇÕES DE PÓS-  
COMBUSTÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 07/10/2022.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

Dra. Rafaelle Gomes Santiago  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Hugo Barbosa Peixoto  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, meus maiores exemplos de vida, por todo apoio, compreensão e confiança depositada, me concedendo os meios necessários para chegar até aqui.

À minha família por todo apoio que me deram ao longo dessa jornada.

À minha namorada Sara Bandeira, por toda compreensão e carinho, me apoiando e estando sempre comigo durante todos esses anos.

Aos meus orientadores, Dr. Moisés Bastos Neto e Dr. Rafael Barbosa Rios, pela oportunidade, confiança e ensinamentos transmitidos durante todo o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Eurico Torres, por toda orientação e disponibilidade em me auxiliar nas vezes em que precisei.

Aos meus amigos Gabriel Jesus, Dra. Juliana Coelho, Dra. Rafaele Santiago por me auxiliarem em todas as etapas do desenvolvimento desse projeto, pelo incentivo e estímulo perante às dificuldades.

A todos do Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO<sub>2</sub> – LPACO<sub>2</sub> por todas as contribuições dadas ao trabalho através do compartilhamento de conhecimentos e experiências.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Os gases de combustão consistem em uma complexa mistura gasosa resultante, principalmente, da queima de combustíveis de origem fóssil. Esses componentes são considerados, em sua maioria, contaminantes atmosféricos e suas emissões devem ser minimizadas e controladas. Uma vez que o dióxido de carbono é o poluente atmosférico emitido em maiores quantidades, diversas tecnologias têm sido propostas para realizar a separação e a captura desse componente, sendo a adsorção uma das tecnologias mais promissoras para essa finalidade. Entretanto, a presença de outros contaminantes, como o dióxido de enxofre, tende a interferir nesse processo através de diferentes mecanismos, logo, entender os impactos da presença desse poluente na eficiência dos sistemas de captura de CO<sub>2</sub> é fundamental para o projeto e otimização das condições de separação. Dessa forma, a presente dissertação teve como objetivo avaliar os efeitos do SO<sub>2</sub> na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> em um material adsorvente, em condições semelhantes às encontradas no cenário de pós-combustão, a partir de ensaios em leito fixo e de simulações de processo. Tal avaliação foi realizada utilizando o carbono ativado comercial C141-S, uma vez que a classe a que pertence esse material apresentou valores de seletividade mais interessantes para essa finalidade. Tendo isso em vista, as curvas de *breakthrough* obtidas para o sistema binário CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> mostraram que, mesmo em baixas pressões parciais, o SO<sub>2</sub> apresenta uma maior afinidade de adsorção em relação ao CO<sub>2</sub> em todos os casos avaliados. Todavia, os resultados sugerem que, em concentrações típicas do cenário de pós-combustão, o SO<sub>2</sub> tem pouca influência na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub>, havendo uma diminuição de no máximo 11 % na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub>. É constatado ainda que ambos os componentes são capturados durante o processo, sendo também completamente dessorvidos através de métodos de regeneração adequados, permitindo o uso do C141-S em processos cíclicos de adsorção/dessorção. Logo, observa-se indícios de que esses componentes podem ser separados e removidos em uma única etapa/equipamento, eliminando a necessidade de uma unidade de pré-tratamento para a remoção do SO<sub>2</sub>. Além disso, os resultados demonstram ainda que os modelos IAST e Langmuir Estendido não são adequados para determinar a seletividade de adsorção de sistemas contendo moléculas de forte interação, uma vez que as estimativas teóricas não consideram os efeitos de competição pelos sítios de adsorção do material e tendem a ser afetadas pela condensação apresentada pelo o dióxido de enxofre nos poros do adsorvente.

**Palavras-chave:** Dióxido de carbono. Dióxido de enxofre. Adsorção. Carbono ativado. Leito fixo. Separação.

## ABSTRACT

Flue gases consist of a complex gaseous mixture resulting mainly from the burning of fossil fuels. Most of its components, among which carbon dioxide is the one emitted in greater quantities, are considered atmospheric contaminants whose emissions must be minimized and controlled. Several technologies have been proposed to perform the separation and capture of CO<sub>2</sub>, with adsorption being one of the most promising technologies for this purpose. However, the presence of other contaminants, such as sulfur dioxide, tends to interfere in the process through different mechanisms. In that sense, understanding how the presence of SO<sub>2</sub> impacts the efficiency of CO<sub>2</sub> capture systems is fundamental for the design and optimization of the separation process. Thus, the present dissertation aimed to evaluate the effects of SO<sub>2</sub> on the CO<sub>2</sub> retention capacity through fixed bed tests and simulations under typical conditions found in the post-combustion scenario. The evaluation was performed using a commercial activated carbon referred to as C141-S, which was chosen because this class of material presents more suitable selectivity values for the purpose explored in this study. The breakthrough curves obtained for the binary system CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> showed that SO<sub>2</sub> has a higher adsorption affinity to C141-S in relation to CO<sub>2</sub> in all cases evaluated, even at low partial pressures. On the other hand, the results suggest that SO<sub>2</sub> has little influence on the CO<sub>2</sub> retention capacity at typical post-combustion flue gas conditions, with the impacted limited to a 11 % decrease of the CO<sub>2</sub> retention capacity. The results also demonstrate that both components are captured during the process and completely desorbed through suitable regeneration methods, pointing to the feasibility of using C141-S in cyclic adsorption/desorption processes. In effect, there are indications that these components can be separated and removed using a single step/equipment, eliminating the need for a pre-treatment unit to remove SO<sub>2</sub>. The results also suggest that the IAST and Langmuir Extended models are not suitable for determining the adsorption selectivity of systems containing strongly interacting molecules, since the models do not account for two factors affecting the theoretical estimates: the competition for the adsorption sites and the condensation of sulfur dioxide in the pores of the adsorbent.

**Keywords:** Carbon dioxide. Sulfur dioxide. Adsorption. Activated Carbon. Fixed bed. Separation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Perfil de concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera nos últimos anos.....	18
Figura 02 - Relação entre o deslocamento da ZTM no leito e o perfil da curva de <i>breakthrough</i> .....	26
Figura 03 - Perfil de uma <i>breakthrough</i> para um sistema binário.....	28
Figura 04 - Esquema ilustrativo da unidade de leito fixo para determinação das curvas de <i>breakthrough</i> .....	38
Figura 05 - Perfil de uma curva de <i>breakthrough</i> (a) monocomponente e (b) multicomponente .....	41
Figura 06 - (a) Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K para a amostra C141-S; (b) Distribuição de tamanho de poros do carbono ativado C141-S obtida a partir da isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K .....	53
Figura 07 - Isoterma de adsorção de CO <sub>2</sub> puro para o carbono ativado C141-S. Os símbolos representam os dados experimentais (Símbolos cheios – Adsorção; Símbolos abertos – Dessorção) e as linhas são os ajustes de Langmuir .....	55
Figura 08 - Isoterma de adsorção de SO <sub>2</sub> puro para o carbono ativado C141-S. Os símbolos representam os dados experimentais (Símbolos cheios – Adsorção; Símbolos abertos – Dessorção) e as linhas são os ajustes de Langmuir .....	56
Figura 09 - (a) Curvas de <i>breakthrough</i> de CO <sub>2</sub> em He (12 % vol. de CO <sub>2</sub> e 88 % vol. de He) nas temperaturas de 323,15 e 343,15 K para o C141-S; (b) Comparativo entre as quantidades adsorvidas obtidas a partir dos ensaios dinâmicos e gravimétricos.....	59
Figura 10 - (a) Curvas de <i>breakthrough</i> de SO <sub>2</sub> em He (5 % vol. de SO <sub>2</sub> e 95 % vol. de He) nas temperaturas de 323,15 e 343,15 K para o C141-S; (b) Comparativo entre as quantidades adsorvidas obtidas a partir dos ensaios dinâmicos e gravimétricos.....	60
Figura 11 - Curva de <i>breakthrough</i> CO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> em He (12 % vol. CO <sub>2</sub> , 5 % vol. SO <sub>2</sub> , 83 % vol. He) a 1,3 bar e 323,15 K para o C141-S. Símbolos são os dados experimentais e linhas são dados simulados.....	63
Figura 12 - Perfil de concentração CO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> em He (12 % vol. CO <sub>2</sub> , 5 % vol. SO <sub>2</sub> , 83 % vol. He) para a etapa de adsorção (A), dessorção utilizando eluição com He (B) e dessorção utilizando uma rampa de temperatura (C). .....	65
Figura 13 - Perfil de temperatura do gás na saída do leito obtido através da simulação do sistema .....	68



Figura 14 - Quantidades adsorvidas de CO<sub>2</sub> calculadas a partir das curvas de *breakthrough* obtidas para cada caso avaliado.....70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Composição média do gás de combustão emitido por usinas de carvão.....	17
Tabela 02 - Composição das misturas avaliadas .....	40
Tabela 03 - Condições iniciais e de contorno aplicáveis aos balanços de massa.....	46
Tabela 04 - Condições iniciais e de contorno aplicáveis aos balanços de energia.....	49
Tabela 05 - Correlações utilizadas na determinação dos parâmetros do modelo.....	50
Tabela 06 - Propriedades texturais do carbono ativado C141-S .....	54
Tabela 07 - Propriedades físico-químicas do CO <sub>2</sub> e do SO <sub>2</sub> .....	57
Tabela 08 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir em função da temperatura e entalpia isostérica de adsorção para cada adsorbato .....	57
Tabela 09 - Quantidades adsorvidas e dessorvidas calculadas para o sistema CO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> avaliado experimentalmente.....	66
Tabela 10 - Parâmetros do modelo utilizados na simulação a 323,15 K para o carbono ativado C141-S.....	66
Tabela 11 - Composições de mistura avaliadas para estimar o impacto do SO <sub>2</sub> na capacidade de retenção do CO <sub>2</sub> utilizando o C141-S, na temperatura de 323,15 K e pressão de 1,3 bar. ....	69
Tabela 12 - Seletividades de adsorção SO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> a 323,15 K e 1,3 bar calculadas a partir das curvas de <i>breakthrough</i> , do modelo IAST e Langmuir Estendido.....	72

## NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição
$a_0 - a_4$	Parâmetros da equação para determinação do calor específico molar do componente $i$ a pressão constante [-]
$a_S(BET)$	Área superficial específica do sólido [ $m^2 g^{-1}$ ]
$A - H$	Parâmetros da equação da função da temperatura e do campo potencial intermolecular para a molécula $i$ e $j$ [-]
$A_1 - A_6$	Parâmetros da grandeza adimensional função da temperatura adimensional [-]
$b$	Parâmetro de afinidade adsorvente-adsorbato [ $Pa^{-1}$ ]
$b_i$	Parâmetro de afinidade adsorvente-adsorbato do componente $i$ [ $Pa^{-1}$ ]
$b_j$	Parâmetro de afinidade adsorvente-adsorbato do componente $j$ [ $Pa^{-1}$ ]
$b_\infty$	Constante de afinidade de Langmuir a uma temperatura infinita [ $Pa^{-1}$ ]
$\tilde{c}_{p,g}$	Calor específico molar da mistura de gases a pressão constante [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]
$\hat{c}_{p,s}$	Calor específico da partícula a pressão constante (por unidade de massa) [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]
$\hat{c}_{p,w}$	Calor específico da parede a pressão constante (por unidade de massa) [ $J kg^{-1} K^{-1}$ ]
$\tilde{c}_{v,ads,i}$	Calor específico molar do componente $i$ a volume constante (fase adsorvida) [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]
$\tilde{c}_{v,g}$	Calor específico molar da mistura de gases a volume constante [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]
$\tilde{c}_{v,g,i}$	Calor específico molar do componente $i$ a volume constante [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]
$C_0$	Concentração inicial de alimentação [ $mol cm^{-3}$ ]
$C_{0,i}$	Concentração inicial do componente $i$ [ $mol cm^{-3}$ ]
$C_{g,i}$	Concentração na fase gás do componente $i$ na mistura [ $mol m^{-3}$ ]
$C_{g,i}^{inlet}$	Concentração de alimentação do componente $i$ na coluna [ $mol m^{-3}$ ]
$C_{g,He}^{inlet}$	Concentração do hélio de alimentação da coluna [ $mol m^{-3}$ ]
$C_{g,T}$	Concentração total da mistura na fase gás [ $mol m^{-3}$ ]
$C(t)$	Concentração na saída do leito [ $mol cm^{-3}$ ]
$C(t)/C_0$	Concentração normalizada [-]
$d_{ex}$	Diâmetro externo da coluna [m]
$d_{in}$	Diâmetro interno da coluna [m]
$d_{ln}$	Relação geométrica entre o diâmetro interno e o externo da coluna [-]
$d_p$	Diâmetro médio das partículas de adsorvente [m]
$D_{ax}$	Coefficiente de dispersão axial de massa [ $m^2 s^{-1}$ ]

$D_{ax,i}$	Coeficiente de dispersão axial de massa do componente $i$ [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$D_{c,i}$	Difusividade nos microporos do componente $i$ da mistura [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$D_{ij}$	Difusividade binária da mistura [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$D_{m,i}$	Difusividade molecular do componente $i$ na mistura ternária [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$e$	Espessura da parede da coluna [m]
$h_{ex}$	Coeficiente convectivo externo [ $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ]
$h_w$	Coeficiente de transferência de calor do filme entre a fase gás/parede [ $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ]
$k_g$	Condutividade térmica da mistura de gases [ $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
$k_{g,i}$	Condutividade térmica do gás puro $i$ [ $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
$k_{LDF}$	Coeficiente de transferência de massa [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$L$	Comprimento da coluna de leito fixo [m]
$m_{exc}$	Massa adsorvida em excesso (por massa de amostra) [ $\text{g g}^{-1}$ ]
$M_i$	Massa molar do componente $i$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$M_j$	Massa molar do componente $j$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$M_{N_2}$	Massa molar do $N_2$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$n_{ads}$	Número de mols adsorvidos (por massa de amostra) [ $\text{mol g}^{-1}$ ]
$n_m$	Número máximo de mols adsorvidos na monocamada (por massa de amostra) [ $\text{mol g}^{-1}$ ]
$n_{mic}$	Número de mols adsorvidos nos microporos (por massa de amostra) [ $\text{mol g}^{-1}$ ]
$N_A$	Constante de Avogrado [ $\text{mol}^{-1}$ ]
$P$	Pressão total de equilíbrio [Pa]
$P/P_0$	Pressão relativa do experimento [-]
$P_0$	Pressão de saturação do $N_2$ na temperatura do experimento [Pa]
$P_i$	Pressão de equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gás do componente $i$ da mistura [Pa]
$P_j$	Pressão de equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gás do componente $j$ da mistura [Pa]
$Pr$	Número de Prandtl [-]
$p^{out}$	Pressão na saída da coluna [Pa]
$\bar{q}$	Quantidade adsorvida média (por massa de amostra) [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]
$q^*$	Concentração da fase adsorvida a uma pressão $P$ [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]
$q_{ads,i}$	Quantidade adsorvida do componente $i$ [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]
$q_{des,i}$	Quantidade dessorvida do componente $i$ [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]

$\bar{q}_i$	Quantidade adsorvida média do componente $i$ na mistura [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]
$q_i^*$	Concentração da fase adsorvida do componente $i$ a uma pressão $P$ [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima dos sítios de adsorção [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]
$q_{m\acute{a}x,i}$	Capacidade de saturação do componente $i$ na mistura [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]
$Q$	Calor de adsorção da equação de Langmuir [ $\text{J mol}^{-1}$ ]
$Q_{in}$	Vazão volumétrica que entra no leito [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ]
$r_p$	Raio de partícula [m]
$R$	Constante universal dos gases ideais [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
$Re$	Número de Reynolds [-]
$S_{ads}$	Entropia da fase adsorvida [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
$Sc$	Número de Schmidt [-]
$S_{fluido}$	Entropia da fase fluida [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
$t$	Tempo [s]
$t_b$	Tempo de ruptura ( <i>breakpoint</i> ) [s]
$t_s$	Tempo de saturação [s]
$t_{st}$	Tempo estequiométrico [s]
$t_{st,i}$	Tempo estequiométrico do componente $i$ [s]
$t_{st,1}$	Tempo estequiométrico do componente 1 [s]
$t_{st,2}$	Tempo estequiométrico do componente 2 [s]
$T$	Temperatura do experimento [K]
$T_g$	Temperatura do gás [K]
$T_p$	Temperatura da partícula de adsorvente [K]
$T_w$	Temperatura da parede da coluna [K]
$T_\infty$	Temperatura da vizinhança [K]
$u$	Velocidade superficial [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$u^{inlet}$	Velocidade superficial de alimentação da mistura na coluna [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$U$	Coefficiente de transferência de calor global [ $\text{J s}^{-1} \text{mol}^{-2} \text{K}^{-1}$ ]
$\hat{V}_b$	Volume dos componentes suspensos da balança (por massa de amostra) [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]
$V_{col}$	Volume da coluna [ $\text{cm}^3$ ]
$\hat{V}_{mic}$	Volume de microporos (por massa de amostra) [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]

$\hat{V}_p$	Volume total de poros (por massa de amostra) [mol g <sup>-1</sup> ]
$\hat{V}_s$	Volume de sólido adsorvente (por massa de amostra) [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
$y_i$	Composição do componente $i$ na mistura (fase gás) [-]

---

## Letras Gregas

---

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$\alpha_w$	Razão entre a área da superfície interna da coluna pelo volume da parede da coluna [m <sup>-1</sup> ]
$\alpha_{wL}$	Razão entre a superfície média logarítmica pelo volume da parede da coluna [m <sup>-1</sup> ]
$\Delta G$	Energia livre superficial [J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta H$	Entalpia de adsorção [J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_i^{iso}$	Entalpia isostérica de adsorção do componente $i$ [J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta S$	Entropia de adsorção [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\Delta m$	Variação de massa a pressão $P$ e a temperatura $T$ [g g <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon$	Porosidade do leito [-]
$\varepsilon_i$	Parâmetro de Lennard-Jones para o componente $i$ [-]
$\varepsilon_j$	Parâmetro de Lennard-Jones para o componente $j$ [-]
$\varepsilon_p$	Porosidade da partícula de adsorvente [-]
$\kappa$	Constante de Boltzmann [m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\lambda$	Coefficiente de dispersão axial de calor [J s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\lambda_w$	Condutividade da parede [J s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\mu$	Viscosidade da mistura de gases [kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\mu_i$	Viscosidade do componente $i$ [kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\rho_{ads}$	Densidade aparente da partícula de adsorvente [kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_g$	Densidade do gás ou da mistura de gases [kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_L$	Densidade do leito de adsorvente [kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_{N_2}$	Densidade do nitrogênio líquido [kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_p$	Densidade da partícula de adsorvente [kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_w$	Densidade do material da parede da coluna [kg m <sup>-3</sup> ]
$\sigma_i$	Parâmetro de Leonard-Jones relacionado ao diâmetro molecular de colisão do componente $i$ [-]
$\sigma_{ij}$	Diâmetro molecular de colisão entre a molécula $i$ e a molécula $j$ [Å]

$\sigma_j$	Parâmetro de Leonnard-Jones relacionado ao diâmetro molecular de colisão do componente $j$ [-]
$\sigma_{N_2}$	Área média ocupada por cada molécula de $N_2$ adsorvida na monocamada formada [m <sup>2</sup> ]
$\phi_{ij}$	Parâmetro adimensional da condutividade da mistura [-]
$\phi_j$	Parâmetro adimensional da condutividade do componente $j$ [-]
$\Omega_{D,ij}$	Função da temperatura e do campo potencial intermolecular para uma molécula $i$ e $j$ [-]
$\Omega_{\mu_i}$	Grandeza adimensional função da temperatura [-]

---

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	16
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
<b>3.1</b>	<b>Problemática e captura do CO<sub>2</sub></b> .....	17
<b>3.2</b>	<b>Dióxido de enxofre no cenário de pós-combustão</b> .....	19
<b>3.3</b>	<b>Tecnologias para captura de CO<sub>2</sub></b> .....	20
<b>3.4</b>	<b>Fundamentos da adsorção de gases</b> .....	22
<b>3.5</b>	<b>Equilíbrio de adsorção</b> .....	23
<b>3.6</b>	<b>Dinâmica de adsorção em leito fixo</b> .....	24
<b>3.7</b>	<b>Impacto do SO<sub>2</sub> em processos de adsorção para captura do CO<sub>2</sub></b> .....	29
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	33
<b>4.1</b>	<b>Materiais</b> .....	33
<b>4.1.1</b>	<i>Adsorvente</i> .....	33
<b>4.1.2</b>	<i>Adsorbatos</i> .....	33
<b>4.2</b>	<b>Metodologia</b> .....	33
<b>4.2.1</b>	<i>Caracterização textural do adsorvente</i> .....	34
<b>4.2.2</b>	<i>Obtenção das isotermas de equilíbrio</i> .....	35
<b>4.2.3</b>	<i>Modelo de equilíbrio</i> .....	36
<b>4.2.4</b>	<i>Ensaio de adsorção em leito fixo</i> .....	38
<b>4.2.4.1</b>	<i>Unidade de leito fixo</i> .....	38
<b>4.2.4.2</b>	<i>Obtenção das curvas de breakthrough</i> .....	39
<b>4.2.4.3</b>	<i>Determinação das quantidades adsorvidas</i> .....	41
<b>4.2.4.4</b>	<i>Seletividade de adsorção</i> .....	42
<b>5</b>	<b>MODELAGEM E SIMULAÇÃO</b> .....	44
<b>5.1</b>	<b>Descrição do modelo</b> .....	44
<b>5.1.1</b>	<i>Balances de massa</i> .....	45
<b>5.1.2</b>	<i>Balances de energia</i> .....	47
<b>5.1.3</b>	<i>Balanco de momento</i> .....	49
<b>5.1.4</b>	<i>Parâmetros do modelo</i> .....	50



5.1.5	<i>Solução do modelo</i> .....	52
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	53
6.1	<b>Caracterização e propriedades texturais do adsorvente</b> .....	53
6.2	<b>Equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> puros</b> .....	54
6.3	<b>Adsorção em leito fixo</b> .....	58
6.3.1	<i>Validação dos experimentos em leito fixo e da modelagem matemática</i> .....	58
6.3.2	<i>Dinâmica de adsorção multicomponente</i> .....	62
6.3.3	<i>Impacto do SO<sub>2</sub> na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub></i> .....	69
6.3.4	<i>Seletividade de adsorção SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></i> .....	71
7	<b>CONCLUSÕES</b> .....	75
7.1	<b>Trabalhos futuros</b> .....	76
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	77

## 1 INTRODUÇÃO

As emissões antrópicas de poluentes atmosféricos constituem a maior parte das emissões de gases de efeito estufa. Tais emissões são resultado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, uma vez que esse processo ainda representa uma porção majoritária dentre os meios de obtenção de energia em larga escala, além de integrar muitas das atividades industriais atualmente empregadas (LUIS *et al.*, 2012). A mistura gasosa resultante da queima desses combustíveis (*flue gases*) é constituída por diversos componentes que, em sua maioria, são contaminantes atmosféricos. Dentre esses contaminantes, o dióxido de carbono é aquele emitido em maiores quantidades em termos de volume, atingindo uma concentração atmosférica de 417 partes por milhão (ppm), segundo dados de monitoramento divulgados pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* – NOAA em 2021. Tendo em vista os graves impactos ambientais acarretados pelo aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, diversos estudos têm sido conduzidos de forma a propor medidas para minimizar e controlar a emissão desse poluente (WANG *et al.*, 2017; GABRIELLI *et al.*, 2020; CHAO *et al.*, 2021).

Os sistemas ditos *Carbon Capture and Storage* (CCS), empregados no cenário de pós-combustão, tornaram-se uma opção atraente para reduzir as emissões atmosféricas de dióxido de carbono e, conseqüentemente, conter os impactos ambientais causados. Esses sistemas baseiam-se na separação, concentração, transporte e armazenamento do CO<sub>2</sub> para posterior destinação final. Diversas tecnologias têm sido propostas para essa finalidade, destacando-se principalmente os processos de absorção, separação por membranas, destilação criogênica e adsorção (ZHANG *et al.*, 2014; RACKLEY *et al.*, 2017a; WANG *et al.*, 2017). A escolha da tecnologia mais adequada dependerá das características da corrente gasosa resultante da combustão, como temperatura, composição da mistura, entre outras (RAO *et al.*, 2002). Os sistemas de captura de CO<sub>2</sub> que utilizam o processo de adsorção têm se tornado uma das tecnologias mais empregadas, uma vez que apresenta, dentre outras vantagens, baixo custo energético, boa eficiência de captura e flexibilidade de operação (CHEN *et al.*, 2020; KHNIFIRA *et al.*, 2021).

Os gases de combustão produzidos por usinas de geração de energia possuem uma composição típica de 72 – 74 (vol. %) de N<sub>2</sub>, 4,8 – 26,9 (vol. %) de CO<sub>2</sub>, 9 – 13,8 (vol. %) de H<sub>2</sub>O, 0,7 – 15 (vol. %) de O<sub>2</sub>, além de traços de outras substâncias, como material particulado, óxidos de enxofre e de nitrogênio (QUADER *et al.*, 2017; RACKLEY *et al.*, 2017a, BOCSI *et al.*, 2017). Tais gases apresentam ainda condições de baixa pressão e temperaturas acima de

298,15 K, as quais são relativamente desfavoráveis ao fenômeno de adsorção, dificultando o processo de separação e captura de CO<sub>2</sub>. Além disso, a presença de outros componentes na mistura tende a interferir nesse processo através de diferentes mecanismos, como desativação do material adsorvente e competição pelos sítios de adsorção (GIMENO *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2017; DIVEKAR *et al.*, 2020).

Apesar de estar presente em baixas concentrações, variando frequentemente entre 500 a 5000 ppm, o dióxido de enxofre é um dos componentes que podem interferir na captura de CO<sub>2</sub> através de processos adsorptivos. Esse componente tende a competir com o dióxido de carbono pelos sítios de adsorção do material adsorvente, podendo também sofrer reações químicas paralelas, que reduzem a capacidade de adsorção do material adsorvente (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2013; LUO *et al.*, 2017; RACKLEY *et al.*, 2017a; KIM *et al.*, 2019; BRANDT *et al.*, 2021; MAJCHRZAK-KUCEBA *et al.*, 2021). Para minimizar tais problemas, em alguns casos, processos de pré-tratamento podem ser empregados para realizar uma prévia remoção do SO<sub>2</sub> presente nos efluentes de combustão. Entretanto, a utilização de um sistema de pré-tratamento reflete em maiores custos ao processo, relacionados, como por exemplo, ao consumo de energia, instalação e manutenção de equipamentos, entre outros. Além disso, esses processos são capazes de reduzir a concentração de dióxido de enxofre em cerca de até 90 %, fazendo com que traços desse componente ainda permaneçam na corrente gasosa que passará para o tratamento que objetiva a remoção do CO<sub>2</sub>. Portanto, compreender os impactos de traços dessas impurezas na eficiência de captura do dióxido de carbono é essencial para o projeto de etapas mais adequadas e para a determinação das melhores condições de separação (DING *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2020; BRANDT *et al.*, 2021).

A utilização de materiais adsorventes com características adequadas é imprescindível para a maximizar a eficiência de captura do CO<sub>2</sub>. Esses materiais devem apresentar propriedades texturais apropriadas, alta capacidade de adsorção e seletividade pelo componente a ser adsorvido (ABDULRASHEED *et al.*, 2018). Na literatura, muitos trabalhos demonstram uma alta seletividade SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> nos mais variados materiais adsorventes, desconhecendo-se, até o momento, um material que apresente uma elevada seletividade CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> (CZYŚEWSKI *et al.*, 2013; MATITO-MARTOS *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2015; BERGER *et al.*, 2020; KHNIFIRA *et al.*, 2021). Entretanto, alguns carbonos ativados têm apresentado seletividades mais baixas em relação ao SO<sub>2</sub>, tornando-os mais interessantes para a captura de CO<sub>2</sub> em sistemas onde traços de SO<sub>2</sub> estão presentes.

A compreensão do equilíbrio de adsorção é fundamental para a avaliação das capacidades de adsorção dos diversos materiais adsorvente utilizados, fornecendo informações

importantes para o projeto e otimização desses processos. Além disso, uma vez que a maioria dos sistemas industriais de separação e purificação, baseados em adsorção seletiva, atuam utilizando colunas recheadas operando em ciclos de adsorção e regeneração, a realização de estudos em leito fixo permite uma melhor compreensão acerca da dinâmica desse tipo de sistema (RUTHVEN, 2001; AKSU *et al.*, 2006; BASTOS-NETO *et al.*, 2020). Tendo isso em vista, é imprescindível a obtenção de modelos matemáticos capazes de descrever com precisão o comportamento dinâmico e o equilíbrio desses sistemas. Logo, a simulação de processos tem se tornando uma ferramenta cada vez mais utilizada para essa finalidade, tendo em vista a diminuição dos custos relacionados aos testes de laboratório ou em plantas pilotos (SHAH, 1994; SHAFEEYAN *et al.*, 2014; ORTIZ *et al.*, 2019).

Alguns trabalhos encontrados na literatura reportam uma maior afinidade de adsorção do SO<sub>2</sub> em relação ao CO<sub>2</sub> em diversos materiais, funcionalizados ou não, demonstrando os efeitos de desativação de alguns adsorventes e conseqüentemente a diminuição da capacidade de adsorção desses materiais (CZYŚEWSKI *et al.*, 2013; MATITO-MARTOS *et al.*, 2014; LUO *et al.*, 2017; JACOBS *et al.*, 2019; KHNIFIRA *et al.*, 2021; BRANDT *et al.*, 2021). Apesar de se conhecer os potenciais efeitos do SO<sub>2</sub> em alguns sistemas de separação, a literatura ainda apresenta uma relativa escassez acerca da influência desse componente em processos de captura de CO<sub>2</sub>, principalmente avaliando esse sistema de forma dinâmica, e em condições mais próximas às encontradas no cenário de pós-combustão. Dessa forma, o presente trabalho pretende realizar um estudo acerca da influência do SO<sub>2</sub> na adsorção do CO<sub>2</sub> em carbono ativado, sob condições de concentração, temperatura e pressão similares às encontradas no cenário de pós-combustão. Para tal, serão obtidas curvas de *breakthrough* experimentais, mono e multicomponente, para a mistura SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, e implementado um modelo matemático para descrever a adsorção dinâmica em leito fixo que, uma vez validado, permitirá a análise de determinadas condições as quais esse sistema pode ser submetido.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência do SO<sub>2</sub> na captura do CO<sub>2</sub> em condições próximas às encontradas no cenário de pós-combustão, como em termoeletricas e indústrias do ramo siderúrgico e petroquímico, através de dados experimentais de adsorção de SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, mono e multicomponente, em carbono ativado comercial e do uso de um modelo matemático de leito fixo.

### 2.2 Objetivos específicos

Os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Avaliar a capacidade de adsorção de um carbono ativado comercial no que diz respeito a captura de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> em diferentes condições de temperatura (303, 323 e 343 K).
- Determinar os parâmetros de equilíbrio de adsorção monocomponente para o CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> a partir do ajuste da Equação de Langmuir, bem como estimar a entalpia isostérica de adsorção para cada um desses componentes.
- Avaliar a adsorção de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> através o método dinâmico (leito fixo), utilizando uma alimentação monocomponente (CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> diluídos em He nas temperaturas de 323 e 343 K) e multicomponente (CO<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub> em He na temperatura de 323 K).
- Avaliar a capacidade de um modelo matemático em descrever a dinâmica de adsorção em leito fixo, mono e multicomponente, para o sistema CO<sub>2</sub> – SO<sub>2</sub> proposto neste trabalho;
- Confrontar os dados experimentais obtidos em leito fixo com aqueles obtidos através de simulação como forma de validar o modelo matemático proposto.
- Simular, a partir do modelo de leito fixo validado, a dinâmica de leito fixo para o sistema CO<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub> a diferentes composições de alimentação com o intuito de avaliar a influência do SO<sub>2</sub> na captura do CO<sub>2</sub>.
- Estimar a seletividade de adsorção do SO<sub>2</sub> em relação ao CO<sub>2</sub> a partir das curvas da curva de *breakthrough* multicomponente obtida experimentalmente. Além disso, confrontar tal resultado com os valores de seletividade obtidos a partir dos métodos IAST e Langmuir Estendido e dos dados de adsorção monocomponente.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Problemática e captura do CO<sub>2</sub>

O desenvolvimento industrial, bem como a crescente demanda energética global, são os principais responsáveis pelo aumento das emissões de poluentes atmosféricos. Isso ocorre uma vez que os processos de combustão ainda constituem a base das principais atividades industriais e de formas de obtenção de energia, elevando o consumo de combustíveis, principalmente de origem fóssil, e, conseqüentemente, o nível de contaminantes lançados na atmosfera.

A queima de combustíveis em unidades industriais resulta em uma mistura gasosa conhecida como gás de combustão (*flue gas*) ou gás de exaustão. Tal mistura tem em sua composição os produtos da reação de combustão, além de substâncias residuais como material particulado, óxidos de enxofre e de nitrogênio. A constituição dessa mistura dependerá de fatores como o combustível utilizado e as condições de queima a que este é submetido (SPEIGHT *et al.*, 2019). A Tabela 01 apresenta a composição média do gás de combustão encontrado em usinas de carvão.

Tabela 01 - Composição média do gás de combustão emitido por usinas de carvão

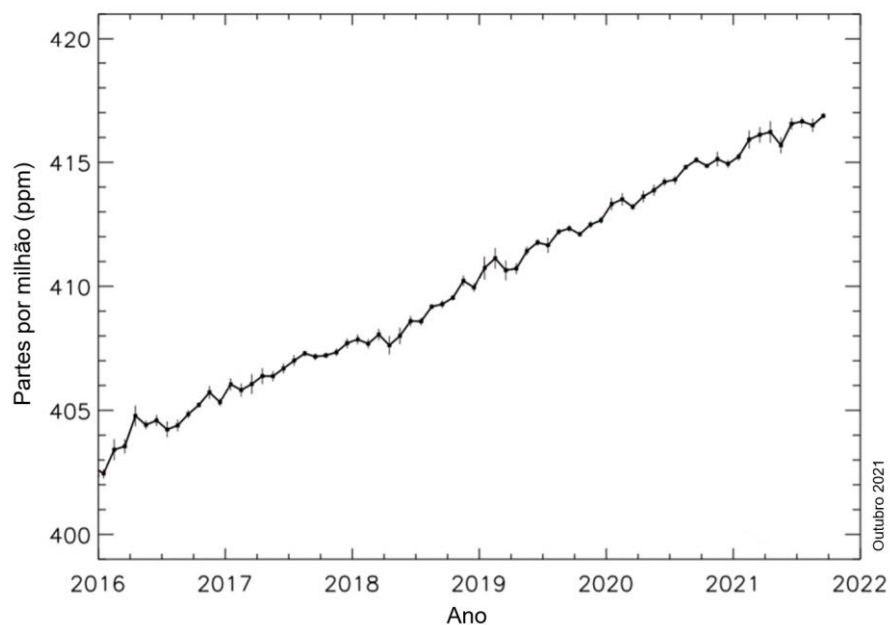
<b>Componente</b>	<b>Faixa de concentração</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	72 – 74 (vol. %)
<b>CO<sub>2</sub></b>	4,8 – 26,9 (vol. %)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	9 – 13,8 (vol. %)
<b>O<sub>2</sub></b>	0,7 – 15 (vol. %)
<b>SO<sub>x</sub></b>	500 – 5000 ppmv
<b>NO<sub>x</sub></b>	100 – 1000 ppmv
<b>CO</b>	50 – 150 ppmv
<b>Material Particulado</b>	2.000 – 15.000 mg Nm <sup>-3</sup>
<b>Metais Pesados</b>	2,2 mg Nm <sup>-3</sup>

Fonte: Quader *et al.* (2017); Rackley *et al.* (2017a); Bocsi *et al.* (2017).

Grande parte dos componentes dos gases de combustão são poluentes atmosféricos. Dentre esses contaminantes, em termos de volume, o CO<sub>2</sub> é aquele emitido em maior quantidade, tornando-se alvo de diversos estudos com foco no controle de emissões (ADEDYOYIN *et al.*, 2020; IPCC, 2005; FINNEY *et al.*, 2019). Sob a perspectiva ambiental, o CO<sub>2</sub> é apontado como um dos principais responsáveis pelo agravamento do efeito estufa, que

está intimamente relacionado ao aquecimento global e conseqüentemente às mudanças climáticas. Em 2020, estima-se que cerca de 32 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> foram emitidas a nível global, estando aproximadamente 89 % dessas emissões, relacionadas a produção de energia segundo a *International Energy Agency* (IEA) (SYED *et al.*, 2021). Além disso, dados publicados pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* – NOAA no ano de 2021 evidenciam a tendência crescente da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera. A Figura 01 apresenta o perfil de concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera nos últimos anos (linha preta).

Figura 01 - Perfil de concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera nos últimos anos



Fonte: Adaptado de [www.noaa.gov](http://www.noaa.gov). (2021).

Diversas abordagens tem sido propostas para minimizar e controlar a emissão de poluentes atmosféricos provenientes de fontes antropogênicas. A adoção de políticas de controle que estabelecem limites máximos de emissão, bem como o tratamento de gases de combustão, são algumas das alternativas empregadas para tal finalidade. Para se ajustar aos limites estipulados, as instalações industriais que operam com processos de combustão são equipadas com sistemas de tratamento que visam separar os componentes da mistura gasosa, reduzindo os níveis de poluentes até padrões aceitáveis de emissão (SPEIGHT *et al.*, 2019). Tais sistemas são empregados de acordo com as condições de operação do processo (pressão, temperatura, concentração dos componentes presentes na corrente gasosa, entre outras),

podendo ser divididos em três categorias principais: oxícombustão, pré-combustão e pós-combustão (WANG *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2020).

Os sistemas conhecidos como *Carbon Capture and Storage* (CCS) aplicados no cenário de pós-combustão tornaram-se uma boa alternativa para mitigar e reduzir as emissões atmosféricas de CO<sub>2</sub>, podendo ser empregados em grandes fontes pontuais de emissão, como usinas de geração de energia e unidades industriais. Essa estratégia baseia-se na captura, concentração e armazenamento do dióxido de carbono para uma posterior aplicação ou disposição final. Atualmente, em escala comercial, o dióxido de carbono capturado é geralmente injetado em formações geológicas subterrâneas como reservatórios de petróleo esgotados ou empobrecidos (RACKLEY *et al.*, 2017a; IPCC, 2005; FINNEY *et al.*, 2019).

De modo geral, os sistemas de captura de CO<sub>2</sub> podem ser aplicados à corrente gasosa proveniente da queima de qualquer combustível. Entretanto, a presença de outros contaminantes, como óxidos de nitrogênio e enxofre (NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, respectivamente), são variáveis importantes e devem ser consideradas para determinação da eficiência dessas unidades, uma vez que são capazes de interferir no processo de captura (IPCC, 2005; KANNICHE *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2017).

### **3.2 Dióxido de enxofre no cenário de pós combustão**

Assim como outras espécies químicas que compõem os gases de exaustão, o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) é um poluente atmosférico extremamente tóxico e prejudicial ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos. Quando emitido na atmosfera, o SO<sub>2</sub> favorece a formação da chuva ácida devido à produção de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), além de contribuir para a deterioração da camada de ozônio e conseqüente agravamento do efeito estufa. Nos seres humanos, o dióxido de enxofre ataca principalmente o sistema cardiorrespiratório, uma vez que é capaz de reagir com outros compostos presentes na atmosfera e formar pequenas partículas que, ao serem inaladas em grande quantidade, acarretam complicações ao coração e aos pulmões do indivíduo (ALQAHTANI *et al.* 2021; BERGER *et al.*, 2020; ATANES *et al.*, 2012).

Nos efluentes resultantes da combustão, o dióxido de enxofre coexiste com diversos componentes (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, entre outros) em concentrações que variam frequentemente entre 500 a 5000 ppm (RACKLEY *et al.*, 2017a). Além dos efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, o dióxido de enxofre é capaz de afetar de diversas formas a eficiência dos processos que visam o tratamento de gases de combustão. Por se tratar de um gás de caráter



ácido e extremamente corrosivo, o dióxido de enxofre é capaz de provocar a oxidação e deterioração de equipamentos e tubulações, ocasionar o envenenamento de solventes e outros insumos industriais, além de provocar a degradação e desativação de materiais catalíticos e adsorventes, diminuindo sua performance em processos cíclicos (MATITO-MARTOS *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2017; GIMENO *et al.*, 2017; DIVEKAR *et al.*, 2020).

Para evitar tais problemas, em alguns sistemas, podem ser empregados processos de pré-tratamento com o intuito de realizar uma prévia remoção do SO<sub>2</sub> contido nos efluentes de pós-combustão. Porém, a utilização de sistemas de pré-tratamento reflete em maiores custos relacionados, como por exemplo, ao consumo de energia, instalação e manutenção de equipamentos, entre outros, podendo inviabilizar economicamente o processo de separação. Além disso, tais processos são capazes de remover cerca de no máximo 90 % do SO<sub>2</sub> presente nos efluentes de combustão, fazendo com que traços desse componente ainda continuem existindo na corrente gasosa que será emitida para a atmosfera, ou passará por um tratamento posterior para remoção de outros poluentes, como o CO<sub>2</sub>. Apesar da concentração de SO<sub>2</sub> resultante ser baixa, o mesmo ainda pode envenenar e desativar irreversivelmente alguns materiais gerando custos adicionais relacionados a manutenção desses sistemas de tratamento (KIM *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2020; BRANDT *et al.*, 2021). Portanto, estudos acerca dos impactos do dióxido de enxofre em sistemas de captura do CO<sub>2</sub> são de extrema importância para maximizar a eficiência desses processos e reduzir os custos associados ao tratamento dos efluentes de combustão.

### 3.3 Tecnologias para captura de CO<sub>2</sub>

Diversas tecnologias têm sido propostas com o objetivo de separar e capturar o CO<sub>2</sub> presente nos efluentes industriais. Tais tecnologias são baseadas em processos químicos e físicos e sua implementação deve levar em consideração as características do processo, bem como dos gases resultantes da queima para que se utilize o tratamento mais adequado (RAO *et al.*, 2002). Dentre as abordagens mais utilizadas em escala industrial, destacam-se a absorção, a separação por membranas, a destilação criogênica e a adsorção (LIANG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015; CHAO *et al.*, 2021).

O processo de absorção química é a tecnologia mais desenvolvida e comumente utilizada em escala industrial para a captura de dióxido de carbono, apresentando uma eficiência de captura satisfatória, além de viabilidade técnica e comercial (ZHANG *et al.*, 2020, SPEIGHT *et al.*, 2019). Tal tecnologia é baseada na afinidade química existente entre o solvente

e um determinado soluto. Os solventes da classe das aminas são os mais utilizados para a captura do CO<sub>2</sub>, destacando-se entre eles a monoetanolamina (MEA), a diatolonamina (DEA) e a metildietolamina (MDEA) (CHAO *et al.*, 2021). Nesse processo, o solvente adequado é posto em contato com o gás de combustão, em uma coluna de absorção, escoando em contracorrente a uma baixa temperatura (entre 313 a 333 K). Com isso, ocorre a migração das moléculas de soluto para o solvente, produzindo uma corrente, geralmente de amina, rica em CO<sub>2</sub> (AARON *et al.*, 2005; CHAO *et al.*, 2021). Posteriormente, o CO<sub>2</sub> é recuperado na etapa de regeneração do solvente, que ocorre em uma coluna de destilação, onde as temperaturas de operação são na faixa de 393 a 433 K e as pressões são próximas à atmosférica. O solvente pobre em CO<sub>2</sub> retorna para a coluna de absorção para ser reutilizado e CO<sub>2</sub> capturado, produzido no topo da coluna de destilação, é então comprimido e transportado para disposição final (WANG *et al.*, 2015). Apesar de ser um processo aplicado em larga escala, a absorção química apresenta como desvantagens a alta taxa de corrosão em equipamentos, degradação do solvente devido a absorção indesejável de outros componentes, e elevado consumo de energia empregado na etapa de regeneração (WANG *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2020).

A tecnologia de separação por membranas é uma técnica relativamente nova no que diz respeito à separação do dióxido de carbono. Entretanto, vem apresentando uma série de vantagens como alta eficiência energética, baixo custo de manutenção e facilidade de operação, tornando-a uma alternativa atraente e competitiva (LUIS *et al.*, 2012). O processo de separação consiste em utilizar membranas semipermeáveis como uma barreira seletiva que promove a separação dos componentes através de efeitos de difusão, adsorção, peneira molecular e transporte iônico (NORAHIM *et al.*, 2018; CHAO *et al.*, 2021). Apesar de se mostrar uma alternativa promissora frente a outros processos com alto custo energético ou limitados termodinamicamente, a utilização de membranas para captura de CO<sub>2</sub> apresenta algumas desvantagens como a dificuldade na obtenção de uma matriz comercial com elevada permeabilidade e seletividade e que apresente boa estabilidade térmica a elevadas temperaturas (AARON *et al.*, 2005; LUIS *et al.*, 2012).

A destilação criogênica é uma tecnologia na qual o gás de combustão é resfriado até uma condição de pressão e temperatura em que ocorra a liquefação do CO<sub>2</sub> presente no gás de exaustão. Tal processo opera em baixas temperaturas (entre -100 e -135 °C) e elevadas pressões (entre 100 a 200 bar). A destilação criogênica permite a obtenção de dióxido de carbono líquido com elevada pureza, pronto para o transporte. Entretanto, essa tecnologia possui a limitação de ser empregada somente a correntes com elevado teor de CO<sub>2</sub>. Além disso, o alto custo para manutenção das condições de pressão e temperatura tornam o processo pouco

competitivo economicamente frente a outras alternativas existentes (AARON *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2014; LEUNG *et al.*, 2014; SONG *et al.*, 2019).

A captura do dióxido de carbono através do processo de adsorção vem ganhando cada vez mais espaço devido a seu menor custo de operação e boa eficiência, quando comparado a outras tecnologias (GE *et al.*, 2019). O processo se baseia nas interações existentes entre as moléculas de um fluido e a superfície de um sólido poroso (adsorvente), ocasionando a aderência de tais moléculas sobre essa superfície. Em escala industrial, o sistema é operado de maneira contínua através de ciclos de adsorção e dessorção. O processo utiliza leitos empacotados com o material adsorvente, de modo que, durante a operação, um leito está sendo alimentado para adsorver o CO<sub>2</sub> presente na mistura, e outro está removendo o CO<sub>2</sub> capturado com o intuito regenerar o material para início do próximo ciclo (AARON *et al.*, 2005; SONG *et al.*, 2019). Além do baixo custo energético e maior eficiência de captura em relação às outras abordagens, o processo de adsorção oferece uma maior facilidade de implementação em instalações industriais já existentes, além de flexibilidade de aplicação em uma ampla faixa de condições operacionais (ZHOU *et al.*, 2012; KHNIFIRA *et al.*, 2021). Isso torna essa tecnologia mais competitiva para aplicação em fontes pontuais de emissão de dióxido de carbono (CHEN *et al.*, 2020).

### 3.4 Fundamentos da adsorção de gases

A adsorção é um fenômeno termodinâmico espontâneo e exotérmico caracterizado pelo acúmulo de moléculas de um fluido sobre uma interface sólida. Tal fenômeno ocorre devido ao desequilíbrio forças existente na superfície de determinados sólidos, gerando um campo de força capaz de atrair moléculas de substâncias específicas próximas a essa superfície (THOMAS *et al.*, 1998; ROUQUEROL *et al.*, 2014). As interações existentes na interface superfície/fluido são principalmente do tipo van der Waals (atração e repulsão), além de contribuições eletrostáticas devido à polarização e interações entre dipolos e quadrupolos (RUTHVEN, 1984; RUTHVEN, 2008).

Fundamentalmente, na adsorção, o material sobre o qual ocorre a concentração de moléculas de uma ou mais espécies é chamado de adsorvente; e a substância próxima à interface, tendendo a ser adsorvida, é chamada de adsorbato. Ao alterar determinadas propriedades do sistema como concentração, temperatura e pressão, o componente adsorvido pode retornar para a fase fluida, ocorrendo o processo conhecido como dessorção (WORCH *et al.*, 2012).

Uma vez que a adsorção ocorre devido a existência de um campo de força na superfície do sólido, tal fenômeno pode ser classificado de acordo com a natureza das forças envolvidas, sendo elas de caráter físico (fisissorção) ou químico (quimissorção) (THOMAS *et al.*, 1998; RUTHVEN, 2001). Na fisissorção, predominam principalmente as forças de van der Waals, intrínsecas de toda matéria, havendo também contribuições eletrostáticas, que podem ser predominantes quando se trata de adsorventes polares. A quimissorção envolve a formação de ligação química devido a transferência ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do fluido e da superfície, dando origem a novas características superficiais (SHAH, 1994; RUTHVEN, 2008; THOMMES *et al.*, 2015).

A fisissorção é caracterizada por baixos calores de adsorção, próximos a entalpia de condensação do adsorvido ( $5 - 45 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), sendo favorecida por baixas temperaturas. Tal fenômeno pode ocorrer em multicamadas em altas pressões, entretanto, não há a dissociação ou formação de ligação química durante o processo, ou seja: a molécula adsorvida mantém sua identidade e, ao ser dessorvida, retorna ao seu estado original na fase fluida (ROUQUEROL *et al.*, 2014; BOLIS *et al.*, 2013).

Na quimissorção, a energia envolvida é geralmente maior do que as calores de fisissorção, sendo da ordem de magnitude das entalpias de reação ( $80 - 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). A quimissorção pode ocorrer em uma ampla faixa de temperaturas, porém, devido ao fato de se ter uma energia de ativação envolvida para que haja a formação da ligação química, em baixas temperaturas, o sistema pode não ter a energia térmica necessária para atingir o estado de equilíbrio termodinâmico. A adsorção química é limitada a cobertura da superfície em monocamada, onde o componente adsorvido perde sua identidade devido a reação ou dissociação, não sendo possível, geralmente, recuperá-lo no processo de dessorção (ROUQUEROL *et al.*, 2014, RUTHVEN, 1984).

### **3.5 Equilíbrio de adsorção**

O equilíbrio de adsorção fornece informações valiosas para o entendimento, projeto e otimização dos processos de adsorção, uma vez que preconiza a capacidade de adsorção máxima para um determinado sistema. Tal equilíbrio é geralmente representado sob a forma de isotermas, relacionando a quantidade adsorvida com a pressão ou concentração de equilíbrio a uma temperatura constante. Tais isotermas de adsorção são classificadas de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) em oito categorias com características distintas (THOMMES *et al.*, 2015). O padrão das isotermas são influenciados

por variáveis como a natureza do adsorvente, temperatura, ciclos de adsorção e dessorção (devido a possibilidade de alteração da estrutura porosa do material), entre outros fatores (RAY *et al.*, 2020b).

Além de fornecerem informações acerca do equilíbrio, as isotermas de fisissorção são uma eficiente ferramenta analítica para a obtenção de informações acerca da estrutura porosa de materiais adsorventes. Nesse contexto, essas estruturas podem ser classificadas em três categorias: macroporosas (estrutura de poros com diâmetro superior a 50 nm), mesoporosas (estrutura de poros com diâmetros entre 2 e 50 nm) e microporosas (estrutura de poros com diâmetros menores ou iguais a 2 nm) (THOMMES *et al.*, 2015; RAY *et al.*, 2020a; BASTOS-NETO *et al.*, 2020).

Tendo em vista o vasto número de condições operacionais a que um sistema pode ser submetido, diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos para descrever o equilíbrio adsorbato/adsorvente a partir do ajuste de parâmetros em relação a dados experimentais. Tais modelos possuem diferentes graus de complexidade, partindo de relações aplicáveis a sistemas monocomponente em superfícies homogêneas até modelos que descrevem satisfatoriamente sistemas multicomponente em superfícies heterogêneas (RUTHVEN *et al.*, 2008; BOLIS *et al.*, 2013; UNUABONAH *et al.*, 2019).

A grande maioria dos modelos encontrados na literatura são de natureza empírica, inserindo-se novos parâmetros às equações com a finalidade de obter um melhor ajuste aos dados experimentais. Dentre as várias correlações propostas para descrever o equilíbrio de adsorção, o modelo de Langmuir é baseado em uma interpretação física e um dos modelos mais utilizados em estudos de adsorção, uma vez que consegue descrever, com boa exatidão, o equilíbrio de adsorção de diversos sistemas, em uma ampla faixa de pressão e temperatura (BOLIS *et al.*, 2013). Tal modelo considera que o fenômeno de adsorção ocorre em monocamada e em sítios de adsorção energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação entre sítios ou moléculas vizinhas (RUTHVEN *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2015; UNUABONAH *et al.*, 2019).

### **3.6 Dinâmica de adsorção em leito fixo**

A maioria dos processos industriais de separação e purificação baseados em adsorção seletiva são realizados utilizando colunas recheadas com material adsorvente operando de maneira cíclica (adsorção e regeneração). Nessa configuração, o fluido contendo o adsorbato entra contato com o adsorvente previamente regenerado através de uma corrente

que flui através da coluna. Uma vez que o leito começa a ser saturado, é feito o monitoramento da variação de concentração em ambas as fases ao longo do tempo e do comprimento do leito (SHAH, 1994; AKSU *et al.*, 2006; BASTOS-NETO *et al.*, 2020).

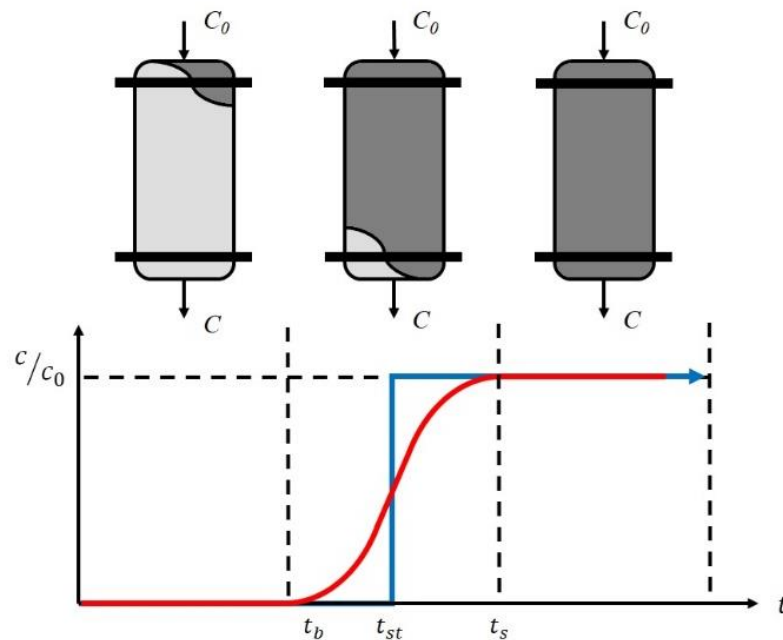
Estudos em leito fixo permitem a compreensão do comportamento dinâmico desse tipo de sistema, fornecendo informações acerca de como a massa, o calor e o momento se transferem ao longo da coluna. Além disso, a partir dos resultados obtidos em leito fixo, é possível determinar a quantidade adsorvida de cada componente do sistema, bem como avaliar alguns parâmetros importantes, como a seletividade de adsorção de um determinado componente em relação a outro. Tais informações são fundamentais para projetar e dimensionar unidades industriais de adsorção, bem como estimar o desempenho do processo (RUTHVEN, 2001; SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

O comportamento do sistema em leito fixo pode ser descrito através do conceito de Zona de Transferência de Massa (ZTM), que corresponde a porção do leito em que ocorre a transferência das moléculas presentes na fase fluida para o adsorvente (fase adsorvida) (PATEL *et al.*, 2019; RAY *et al.*, 2020b). Quando o fluxo de gás é forçado através da coluna, a ZTM é deslocada à medida que o gás de alimentação atravessa o leito de partículas. Nesse momento, tem-se início a transferência de massa entre as fases, e, conforme essa porção de adsorvente é saturada, o fluido entra em contato com novas porções até atingir a saída da coluna. Tal deslocamento é representado através do monitoramento da concentração na saída da coluna ao longo do tempo, produzindo como resposta o que é conhecido como curva de *breakthrough* (SIRCAR *et al.*, 2000; RAY *et al.*, 2020b). A Figura 02 representa o perfil da curva de *breakthrough*, demonstrando o avanço da ZTM ao longo da coluna até a completa saturação desta.

A curva de *breakthrough* é normalmente expressa em termos da concentração normalizada ( $C(t)/C_0$ ), definida como a razão entre a concentração na saída da coluna ao longo do tempo ( $C(t)$ ) e a concentração na alimentação ( $C_0$ ). A área abaixo da curva fornece dados para a determinação da quantidade adsorvida de um determinado componente para uma dada condição operacional. Conforme a corrente de fluido passa pela coluna, o leito de adsorvente vai sendo saturado de forma que, em um determinado instante, moléculas de adsorbato começam a ser detectadas na saída do sistema. Exatamente nesse instante temos o que é conhecido como *breakpoint* ( $t_b$ ) ou ponto de ruptura. Em sistemas industriais que utilizam essa metodologia, a concentração de ruptura é especificada de modo que se delimita a concentração máxima permitida na saída do leito, baseando-se em questões de segurança e nas condições iniciais dos processos subsequentes (TIEN *et al.*, 2019b). Tendo isso em vista, ao atingir esse

limite, o ciclo de adsorção deve ser interrompido para regeneração ou substituição do material adsorvente. Após algum tempo, o adsorvente inserido na coluna atingirá a total saturação, momento esse em que a concentração do componente medido na saída da coluna se iguala à alimentação. Esse ponto é conhecido como tempo de saturação ( $t_s$ ). Em geral, considera-se que o estado de exaustão (saturação) da coluna é alcançado quando a concentração na saída da mesma atinge o valor de 95 % da concentração inicial do fluido (PATEL *et al.*, 2019; UNUABONAH *et al.*, 2019; BASTOS-NETO *et al.*, 2020; RAY *et al.*, 2020b).

Figura 02 - Relação entre o deslocamento da ZTM no leito e o perfil da curva de *breakthrough*



Fonte: Adaptado de Santiago (2017).

Além de informações acerca da hidrodinâmica do processo, a curva de *breakthrough* fornece informações importantes acerca do equilíbrio termodinâmico do sistema e da cinética do adsorbato nos poros do adsorvente (WILKINS *et al.*, 2020). Como o formato da curva descreve o avanço da ZTM, fatores hidrodinâmicos, como a dispersão axial, tendem a refletir na inclinação da curva, de modo que, quanto maior a dispersão, mais suave é o perfil de crescimento da curva. A transferência de massa também é um parâmetro que desempenha um papel fundamental no perfil da curva de *breakthrough*: uma menor resistência a transferência de massa na interface sólido/fluido e no interior dos poros do material adsorvente tornará a

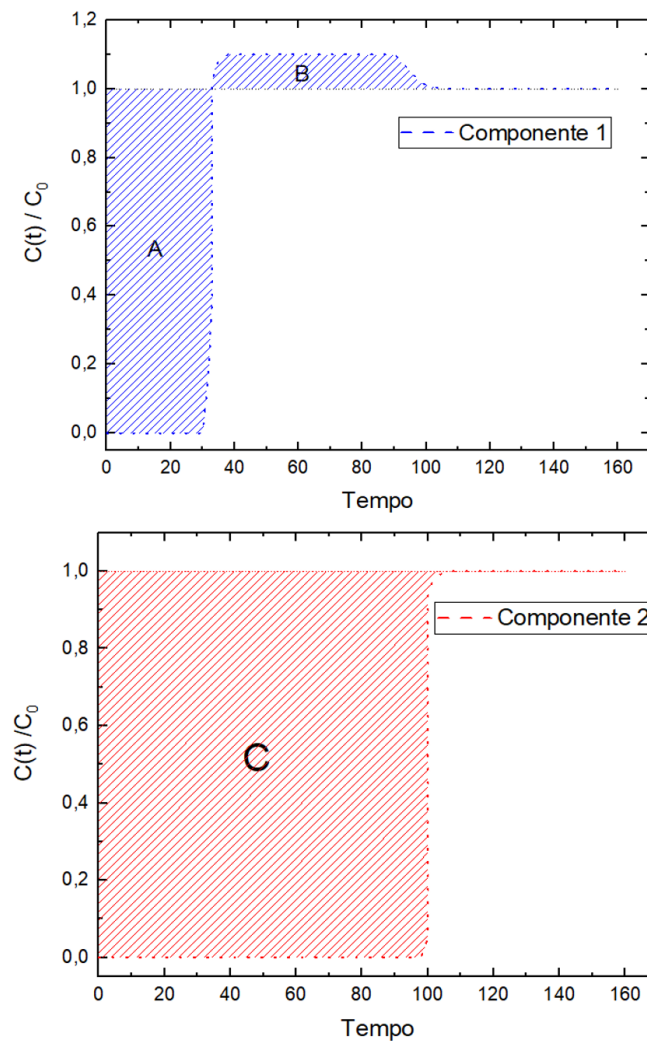
curva mais inclinada, indicando que o sistema se encontra mais próximo a idealidade (AKSU *et al.*, 2006; UNUABONAH *et al.*, 2019). Logo, o formato da ZTM é geralmente influenciado por parâmetros como a concentração de adsorbato na alimentação, velocidade do fluxo, tamanho do leito, parâmetros cinéticos e tipo de isoterma apresentado pelo componente para aquele determinado adsorvente (WILKINS *et al.*, 2020).

Uma vez que o *breakpoint* não leva em consideração os efeitos de transporte que interferem diretamente no formato da curva, a utilização desse parâmetro para determinar a capacidade de adsorção de um sistema não seria ideal. Entretanto, assumindo que o sistema apresente uma isoterma de adsorção favorável e uma baixa resistência a transferência de massa, a frente de adsorção se comportaria como uma onda de choque, fazendo com que a curva de *breakthrough* assumisse o formato de um degrau, como mostrado na Figura 02. Nessa situação, a capacidade de adsorção do sistema considerando o tempo estequiométrico ( $t_{st}$ ) deve ser próxima àquela considerando o tempo de saturação ( $t_s$ ) (BASTOS-NETO *et al.*, 2020; WILKINS *et al.*, 2020).

Quando um sistema multicomponente é alimentado em um leito previamente regenerado e limpo, o avanço das curvas de *breakthrough* que descreverão o sistema terão um comportamento distinto daquele observado em ensaios monocomponente (ver Figura 03). Considerando que os componentes de uma mistura possuem diferentes capacidades de equilíbrio de adsorção, a frente de concentração do componente de menor capacidade (1) se deslocará mais rapidamente através do leito em relação à frente do componente de maior capacidade (2). Tal fato fará com que a curva do Componente 1 rompa antes do que a do Componente 2, apresentando um comportamento referido como *roll-up* ou *overshoot* (ver Figura 03, área B). Esse fenômeno de equilíbrio, uma confirmação da adsorção competitiva, é observado uma vez que, à medida que o Componente 2 desloca-se pelo leito e alcança as zonas por onde o componente mais rápido (Componente 1) já passou, o mesmo irá deslocar partes das moléculas do componente de menor capacidade de equilíbrio da fase adsorvida para fase gás. Em uma *breakthrough* expressa em termos da concentração normalizada ( $C(t)/C_0$ ) em função tempo, a curva do Componente 1 exibirá um valor máximo de  $C(t)/C_0$  maior do que 1, retornando a esse valor à medida que a concentração do Componente 2 aumenta na saída da coluna. A completa exaustão do leito ocorrerá então, quando a concentração do componente 2 na saída da coluna se igualar a de entrada ( $C(t)/C_0 = 1$ ). Para sistemas com  $n$  componentes, serão observados  $n-1$  *roll-ups*, onde apenas a curva do componente de adsorção mais forte não apresentará nenhum *roll-up* (RIOS, 2015; WILKINS *et al.*, 2020).



Figura 03 - Perfil de uma *breakthrough* para um sistema binário



Fonte: Adaptado de Wilkins *et al.* (2020).

Uma vez que a grande maioria dos processos industriais de adsorção são realizados em uma configuração de leito fixo operando em ciclos de adsorção e regeneração, é imprescindível a obtenção de modelos matemáticos capazes de descrever com precisão o comportamento dinâmico e o equilíbrio desses sistemas. Tais modelos devem ser capazes de fornecer uma compreensão de como a massa, o momento e o calor se deslocam no interior do leito, e, uma vez validados, podem ser utilizados para dimensionar e otimizar processos em grande escala para que os mesmos alcancem os desempenhos de separação requeridos. Visando isso, a simulação de processos vem se tornando uma ferramenta cada vez mais utilizada para essa finalidade devido ao fato de reduzir os custos relacionados aos testes realizados em

laboratório ou em plantas piloto, que podem ser muito trabalhosos e demorados (SHAH, 1994; AKSU *et al.*, 2006; ORTIZ *et al.*, 2019; BASTOS-NETO *et al.*, 2020).

### 3.7 Impacto do SO<sub>2</sub> em processos de adsorção para captura do CO<sub>2</sub>

Os processos de adsorção têm se tornado uma das tecnologias mais utilizadas para a captura do CO<sub>2</sub> presente em gases de combustão por apresentar diversas vantagens frente a outros métodos. Para isso, é imprescindível a utilização de materiais adsorventes que apresentem características adequadas para essa finalidade, sendo elas: propriedades texturais adequadas, estabilidade térmica, alta capacidade de adsorção, seletividade e capacidade de regeneração (ABDULRASHEED *et al.*, 2018).

Os sistemas industriais de captura de CO<sub>2</sub> geralmente operam em baixas pressões e temperaturas acima de 298,15 K, condições essas relativamente desfavoráveis ao fenômeno de adsorção física. Além disso, a presença de outros componentes tende a interferir na captura de CO<sub>2</sub> devido a diferentes mecanismos, como competição pelos sítios de adsorção ou envenenamento do material adsorvente. Logo, entender os impactos dessas impurezas na eficiência de captura do dióxido de carbono, na segurança e nos custos de operação desses sistemas é essencial para avaliar as etapas mais adequadas e as melhores condições de separação (DING *et al.*, 2012; GIMENO *et al.*, 2017).

O dióxido de enxofre presente em gases de exaustão é um dos componentes que podem interferir na captura de CO<sub>2</sub> através de processos adsorptivos. Tal componente exibe uma forte tendência de competir pelos sítios de adsorção destinados a captura de CO<sub>2</sub>, além de sofrer reações parasitárias com materiais quimicamente modificados com aminas ou óxidos de cálcio (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2013; MATITO-MARTOS *et al.*, 2014; LUO *et al.*, 2017; BRANDT *et al.*, 2021). Tendo isso em vista, os impactos da presença do SO<sub>2</sub> em processos que visam a captura de CO<sub>2</sub> têm sido investigados nos últimos anos.

Em termos de configuração das unidades de separação de CO<sub>2</sub> que levam em conta a presença do SO<sub>2</sub>, os trabalhos são escassos e não existe consenso (GOMES *et al.*, 2002). Parte da literatura sugere seções de pré-tratamento projetadas para secar e purificar os gases de combustão, o que envolve principalmente a remoção do SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>O, antes de direcionar a mistura de gases para a seção de captura de CO<sub>2</sub> (ISHIBASHI *et al.*, 1996; GRANDE *et al.*, 2008; MAJCHRZAK-KUCĘBA *et al.*, 2021). Já outros trabalhos sugerem uma única seção de separação, porém com o leito em multicamadas, onde a primeira camada seria responsável pela remoção do SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>O a partir do uso de um adsorvente adequado e a camada posterior

ficaria responsável pela captura do CO<sub>2</sub> utilizando um material com alta seletividade e capacidade de adsorção para o dióxido de carbono (QADER *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013; NASTAJ *et al.*, 2015).

Zhou *et al.* (2012) realizaram um estudo termodinâmico acerca da adsorção do SO<sub>2</sub>, NO e CO<sub>2</sub> em fibras de carbono ativado e em condições de temperatura próximas às encontradas no cenário de pós-combustão. Os resultados obtidos demonstram que, para todos os gases, o aumento de temperatura ocasiona uma diminuição na capacidade de adsorção, uma vez as moléculas adsorvidas passam a ter energia suficiente para superar as interações de van der Waals existentes na fase adsorvida e retornam a fase gasosa. Além disso, através da determinação da constante de Henry, é observado que o SO<sub>2</sub> possui uma maior afinidade com o adsorvente quando comparado com o CO<sub>2</sub>. O autor atribuí tal observação ao fato de o SO<sub>2</sub> possuir um maior momento de dipolo permanente e polarizabilidade, ocasionando uma maior interação eletrostática e de dispersão com a superfície do adsorvente. Um estudo multicomponente demonstra ainda que o modelo de Langmuir Estendido se ajusta bem ao sistema proposto, e que as quantidades adsorvidas para o sistema multicomponente são menores quando comparado com seus respectivos dados monocomponente, evidenciando a competição pelos sítios ativos do material adsorvente.

Czyzewski e colaboradores (2013) avaliaram a performance de amostras de carbono poroso contendo CaO e MgO, na remoção simultânea de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> do ar, em temperaturas entre 293,15 e 343,15 K. No estudo, foi utilizado uma mistura gasosa de ar sintético contendo uma proporção equimolar de 2000 ppm de cada contaminantes. Os resultados mostraram que, independentemente da temperatura, o tempo de retenção do CO<sub>2</sub> é muito menor daquele observado para o SO<sub>2</sub>, demonstrando que o material é mais seletivo a captura de SO<sub>2</sub>. Tal fato é atribuído a maior acidez do ácido sulfuroso quando comparado ao ácido carbônico. É observado ainda que, durante a remoção simultânea de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, as curvas de *breakthrough* referentes ao CO<sub>2</sub> exibiram o comportamento de *roll-up*, evidenciando a competição pelos sítios de adsorção e uma menor preferência de adsorção pelo CO<sub>2</sub> frente ao SO<sub>2</sub>. Esse comportamento ocorre uma vez que o CO<sub>2</sub> se desloca mais rapidamente pelo leito, sendo parcialmente removido à medida que a frente de adsorção do SO<sub>2</sub> avança pelo leito. O fenômeno torna-se mais evidente com o aumento da temperatura, diminuindo a quantidade adsorvida de ambos os componentes. Além disso, as análises utilizando a técnica de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) revelaram a formação de espécies sulfito, sulfato e carbonato devido as interações existentes entre o CO<sub>2</sub> e o SO<sub>2</sub> e a superfície do material adsorvente.

Sanz-Pérez *et al.* (2013) investigaram o desempenho da sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com grupos amina na adsorção de CO<sub>2</sub> sob condições de pós combustão. Os autores avaliaram a influência do SO<sub>2</sub> na captura do CO<sub>2</sub> através de ciclos de adsorção/dessorção utilizando uma mistura gasosa contendo 85 % de N<sub>2</sub>, 15 % de CO<sub>2</sub> e 1000 ppm de SO<sub>2</sub> a uma temperatura de 318,15 K. Os resultados obtidos demonstram que a presença de SO<sub>2</sub> na mistura provoca uma diminuição significativa na capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> ao longo de 5 ciclos, indicando a irreversibilidade de adsorção nas condições utilizadas. Uma análise qualitativa dos dados permite inferir que tal diminuição ocorre devido a reação irreversível entre o SO<sub>2</sub> e os grupos amina presentes na superfície do material, levando a formação de sulfato e bissulfito. É observada ainda uma pequena diminuição da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> após os ciclos de adsorção, que pode ser atribuído à capacidade remanescente dos materiais degradados.

Guo (2016) e colaboradores estudaram a desativação de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suportado em carbono ativado para a remoção de CO<sub>2</sub> em misturas contendo traços de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>. A partir das curvas de *breakthrough* obtidas, percebeu-se uma diminuição de cerca de 8 % na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para misturas contendo 30 ppm de SO<sub>2</sub>, evidenciando os efeitos negativos desse contaminante em processos de adsorção de CO<sub>2</sub>. Tais efeitos são evidenciados também através do cálculo da capacidade de regeneração, que tem um decréscimo de 22 % em relação a mistura sem o contaminante, mesmo em condições de regeneração de 473,15 K. Isso se deve as mudanças estruturais causadas pela formação de compostos estáveis, como K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, nos poros do material, causando a desativação do adsorvente e diminuindo sua capacidade de adsorção ao longo dos ciclos.

Wang *et al.* (2020) realizaram um estudo a nível molecular acerca da remoção de SO<sub>2</sub> em misturas contendo SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> utilizando o método de simulação GCMC (*Grand Canonical Monte Carlo*). Nesse estudo, foi avaliada a adsorção de ambos os componentes em um tipo de MOF (*Metal Organic Framework*) conhecido como Cu-BTC em temperaturas entre 298 e 378 K. Os resultados mostraram que mais SO<sub>2</sub> é adsorvido em comparação com o CO<sub>2</sub>, visto que é observado uma maior energia de ligação entre as moléculas de SO<sub>2</sub> e Cu presentes nos poros do adsorvente, favorecendo interações eletrostáticas mais fortes. Entretanto, tais interações são de natureza física, havendo uma diminuição da intensidade das forças envolvidas quando o sistema é submetido a um aumento de temperatura. Os resultados demonstram ainda que o aumento da temperatura tende a diminuir a seletividade SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> do material pois, apesar de ser preferencialmente adsorvido, o SO<sub>2</sub> possui interações eletrostáticas mais sensíveis a variação de temperatura quando comparado ao CO<sub>2</sub>.

Muitos trabalhos demonstram uma alta seletividade  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  em diversos materiais adsorventes, como MOFs (TAN *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020), sílicas mesoporosas (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2013; BERGER *et al.*, 2020; ALQAHTANI *et al.* 2021), zeólitas (YI *et al.*, 2012; MATITO-MARTOS *et al.*, 2014; LUO *et al.*, 2017) e carbonos ativados (CZYŚEWSKI *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2016; JACOBS *et al.*, 2019; KHNIFIRA *et al.*, 2021). Ainda que se desconheça, até o momento, um material que apresente uma elevada seletividade  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$ , algumas espécies de carbono ativado exibem seletividades  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  mais baixas, tornando-os materiais promissores para captura de  $\text{CO}_2$  em condições onde traços de  $\text{SO}_2$  estão presentes. Apesar do conhecimento dos potenciais efeitos do  $\text{SO}_2$  em alguns sistemas de separação, há uma relativa escassez na literatura acerca da influência desse componente em processos de adsorção de  $\text{CO}_2$ , principalmente avaliando esses efeitos em condições de concentração e temperatura mais próximas às encontradas no cenário de pós-combustão. Além disso, poucos trabalhos avaliaram o comportamento desse sistema de forma dinâmica, utilizando ensaios em leito fixo ou através de simulação de processos, o que justifica a necessidade de mais estudos sobre a temática.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Adsorvente

O presente trabalho foi conduzido utilizando amostras de um carbono ativado comercial, na forma de grânulos, produzido pelas Indústrias Químicas Carbomafra S.A. e denominado C141-S. Tal carbono é de origem vegetal e produzido utilizando matéria-prima oriunda de fontes renováveis. Devido às suas características, o C141-S é amplamente utilizado em processos para o tratamento de gases, recuperação de solvente, recuperação de ouro, purificação de ácidos e até mesmo como suporte catalítico, proporcionando alta eficiência e baixo custo.

Para aplicação nos ensaios de leito fixo, os grânulos de carbono ativado foram previamente triturados e separados por peneiramento. Feito isso, foram utilizados apenas os grãos com tamanhos entre 18x30 *mesh* (1,0 a 0,595 mm de abertura). Tal procedimento foi realizado com o intuito de minimizar efeitos dispersivos devido ao empacotamento, evitar a formação de caminhos preferenciais e diminuir a perda de carga no leito devido ao escoamento do gás.

#### 4.1.2 Adsorbatos

Nos ensaios experimentais realizados para a obtenção das isotermas de adsorção dos componentes puros e para os ensaios em leito fixo, foram utilizados os gases especificados a seguir: Nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi utilizado na determinação das propriedades texturais dos adsorventes através do levantamento de isotermas de adsorção a 77 K; hélio (He) foi utilizado na determinação do volume específico do sólido adsorvente, bem como gás de arraste nos experimentos realizados na balança de suspensão magnética e na unidade de leito fixo; dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) foram utilizados como adsorbatos nos ensaios em leito fixo. As purezas para o N<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> foram, respectivamente, 99,99 %, 99,99 %, 99,8 % e 99,9 %.

### 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Caracterização textural do adsorvente

O carbono ativado foi caracterizado através de isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K obtidas no equipamento Autosorb-iQ3 (*Quantachrome Instruments*, EUA). O funcionamento desse aparato experimental é baseado no método manométrico de adsorção, em que a quantidade de gás adsorvida é quantificada indiretamente pela diferença entre a pressão antes e após o equilíbrio de adsorção ser atingido. Previamente às análises, a amostra de carbono ativado foi regenerada a uma temperatura de 423 K e pressão de  $10^{-6}$  bar (vácuo) durante um período de 6 horas.

A partir das isotermas de  $N_2$  obtidas, foi possível determinar propriedades texturais do adsorvente, como área superficial específica, volume total de poros, volume de microporos e distribuição de tamanho de poros (do inglês, *Pore Size Distribution – PSD*). A área superficial específica  $a_s(BET)$  foi estimada a partir do método proposto por Brunauer-Emmett-Teller em 1938 (método BET), utilizando a Equação 01 (BRUNAUER *et al.*, 1938). Na equação BET assumiu-se que a área da seção transversal molecular para o nitrogênio ( $\sigma_{N_2}$ ) é  $0,162 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup> e que o número de moléculas de adsorbato presentes na monocamada é dada pela constante de Avogrado ( $N_A$ ) (ROUQUEROL *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015). A capacidade específica da monocamada ( $n_m$ ) foi determinada seguindo do procedimento descrito por Rouquerol *et al.* (2014).

$$a_s(BET) = n_m \sigma_{N_2} N_A \quad (01)$$

O volume total de poros ( $\hat{V}_P$ ) foi calculado através a Equação 02, utilizando o número de mols de  $N_2$  adsorvidos ( $n_{ads}$ ) na maior pressão relativa atingida ( $P/P_0 \approx 0,99$ ), admitindo que o valor para a densidade para o nitrogênio líquido ( $\rho_{N_2}$ ) é  $0,809$  g cm<sup>-3</sup> e a massa molar no  $N_2$  ( $M_{N_2}$ ) é  $28,09$  g mol<sup>-1</sup>. O volume de microporos ( $\hat{V}_{mic}$ ) foi determinado a partir do modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) e calculado a partir da Equação 03. Tal abordagem é baseada na teoria do potencial de Polanyi e, a partir dela, obtém-se o número de moléculas que ocupam os microporos ( $n_{mic}$ ) (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

$$\hat{V}_P = n_{ads} \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}} \quad (02)$$

$$\hat{V}_{mic} = n_{mic} \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}} \quad (03)$$

A PSD foi obtida através do método da Teoria do Funcional da Densidade Não Local (do inglês, *Non-Local Density Functional Theory* - NLDFFT) a partir das isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K e utilizando um *kernel* NLDFFT para poros do tipo fenda (*slit pores*). Tal método é baseado em princípios da mecânica estatística aplicada ao comportamento das moléculas de um fluido confinado, descrevendo como as moléculas adsorvidas se distribuem nos poros e fornecendo, assim, informações acerca da estrutura porosa do material adsorvente (THOMMES *et al.*, 2015; KUPGAN *et al.*, 2017).

#### 4.2.2 Obtenção das isotermas de equilíbrio

As isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> puros foram obtidas a partir de ensaios gravimétricos conduzidos em uma balança de suspensão magnética (*Rubotherm*, Alemanha), equipada com uma válvula de dosagem de gás. O sistema é composto de uma célula de medição acoplada a balança, juntamente com indicadores de pressão e temperatura, um sistema de controle de temperatura, uma bomba de vácuo e um sistema de aquisição de dados. Mais informações acerca do aparato experimental utilizado podem ser encontradas em Rios (2015).

O sistema de medição consiste em um acoplamento de suspensão magnética composto por dois eletroímãs, em que um fica fora da célula de medição e o outro fica dentro da célula onde é posta a amostra de adsorvente. Uma vez que o adsorbato é inserido no sistema e tem-se o início o fenômeno de adsorção, o acoplamento magnético detecta a variação de massa, transmitindo os dados a balança e ao sistema de aquisição. As medidas são realizadas com uma resolução de 0,01 mg, suportando condições de pressão que vão desde o vácuo até 150 bar, e temperaturas de até 473,15 K.

As isotermas de equilíbrio para os componentes puros (CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>) foram obtidas nas temperaturas de 303,15, 323,15 e 343,15 K em faixas de pressão de 0 a 2 bar para os respectivos componentes. Previamente aos ensaios de equilíbrio, a amostra de carbono ativado foi colocada no porta-amostra da célula para degaseificação a uma temperatura de 423,15 K, durante 12 horas (com rampa de aquecimento de 3 K min<sup>-1</sup>) sob vácuo (0,001 bar). Tal procedimento é realizado para remoção de qualquer substância que possa estar adsorvida na superfície do material. Após a regeneração, a amostra é resfriada até a temperatura experimental desejada, mantendo-a constante ao longo de todo o experimento. Posteriormente, acréscimos de pressão foram realizados gradualmente até que a condição de equilíbrio seja satisfeita. A variação na massa do adsorvente é monitorada a cada incremento de pressão, realizando-se as devidas correções para descontar os efeitos de empuxo nas medidas de adsorção.



A Equação 04 descreve a variação da massa apontada pela balança ( $\Delta m(P, T)$ ) levando em consideração os efeitos de empuxo que agem sobre os componentes do sistema de medição e do sólido adsorvente.

$$\Delta m(P, T) = m_{exc}(P, T) - (\hat{V}_S + \hat{V}_b) \rho_g(P, T) \quad (04)$$

onde  $m_{exc}(P, T)$  é a massa adsorvida em excesso,  $\hat{V}_b$  é o volume ocupado pelos componentes suspensos da balança sem o sólido adsorvente,  $\hat{V}_S$  é o volume de sólido adsorvente, e  $\rho_g$  é a densidade do gás que circunda o porta-amostra em uma dada condição de pressão e temperatura, estimada a partir da equação dos gases ideais. Essa equação de estado demonstrou-se ser adequada para tal finalidade, uma vez que não apresentou grandes desvios ao confrontar-se os valores obtidos com dados de densidade fornecidos pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) para o dióxido de enxofre e dióxido de carbono.

A determinação do parâmetro  $\hat{V}_b$  foi feita a partir de um experimento em “branco”, sem a presença de adsorvente (ou seja,  $m_{exc}(P, T) = 0$  e  $\hat{V}_S = 0$ ) e por vários incrementos de pressão de hélio. Tendo isso em vista,  $\hat{V}_b$  pôde ser estimado a partir do coeficiente angular da equação da reta resultante ( $-\Delta m = \hat{V}_b \rho_g$ ). A partir de um procedimento semelhante, a determinação do parâmetro  $\hat{V}_S$  foi feita, dessa vez, utilizando o adsorvente e hélio como adsorbato, uma vez que este é considerado inerte nas condições experimentais deste trabalho. Dessa forma, têm-se que a massa adsorvida em excesso é nula ( $m_{exc} = 0$ ), e a Equação 04 reduz-se a expressão  $-\Delta m = (\hat{V}_S + \hat{V}_b) \rho_g$ . Logo, o valor de  $(\hat{V}_S + \hat{V}_b)$  é obtido a partir do coeficiente angular da reta obtida ao plotar  $-\Delta m$  versus  $\rho_g$ . Uma vez que é o valor de  $\hat{V}_b$  é conhecido, o volume específico de sólidos  $\hat{V}_S$  é calculado a partir da subtração entre o parâmetro  $\hat{V}_b$  e o coeficiente angular da reta obtido anteriormente. Mais detalhes acerca do procedimento experimental utilizado podem ser encontrados em Dreisbach *et al.* (2003) e Lorenz *et al.* (2013).

#### 4.2.3 Modelo de equilíbrio

O modelo de equilíbrio de Langmuir foi utilizado para ajustar as isotermas obtidas para os gases puros, uma vez que fornece uma boa descrição dos dados experimentais. Tal modelo assume que a adsorção ocorre em sítios bem definidos e energeticamente iguais, acomodando apenas uma molécula de adsorbato, não havendo interação com as moléculas

adsorvidas nas proximidades do sítio (RAY *et al.*, 2020a). A representação matemática da isoterma de adsorção de Langmuir é dada pela Equação 05.

$$q_i^* = \frac{q_{m\acute{a}x} b P}{1 + b P} \quad (05)$$

onde  $q_i^*$  é a quantidade adsorvida de cada componente em equilíbrio com a fase fluida,  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade de adsorção máxima teórica,  $b$  é o coeficiente de afinidade entre o adsorvente-adsorbato e  $P$  é a pressão de equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gás.

O equilíbrio multicomponente pode ser descrito a partir de dados obtidos para os componentes puros. Aplicando o modelo de Langmuir para um sistema contendo  $n$  componentes em mistura, a Equação 05 pode ser reescrita na sua forma expandida, levando em consideração a contribuição dos efeitos competitivos das espécies existentes na mistura gasosa durante a adsorção. Logo, para uma mistura de  $n$  componentes obtém-se a Equação 06, conhecida como modelo de Langmuir Estendido.

$$q_i^* = \frac{q_{m\acute{a}x,i} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \quad (06)$$

onde  $P$  corresponde à pressão de equilíbrio de cada espécie, e os índices  $i$  e  $j$  identificam os componentes da mistura. Tal equação foi utilizada para prever a quantidade adsorvida dos componentes presentes na mistura binária CO<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>.

Uma vez que a adsorção é um processo exotérmico, a temperatura do leito tende aumentar devido ao calor gerado, provocando uma diminuição no valor do parâmetro de afinidade  $b$ , que está relacionado ao quão forte é a interação entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente. Tendo isso em vista, o mesmo foi escrito como função da temperatura conforme descrito em Do (1998) (Equação 07).

$$b_i = b_{\infty,i} \exp\left(\frac{Q_i}{RT}\right) \quad (07)$$

onde  $b_{\infty,i}$  é o fator pré-exponencial da constante de afinidade para o componente  $i$  e  $Q_i$  é o calor de adsorção da equação de Langmuir para o componente  $i$ . A determinação dos parâmetros  $q_{m\acute{a}x}$ ,  $b_{\infty}$  e  $Q$ , para cada componente da mistura, foi realizada a partir do ajuste simultâneo das

Equações (05) e (07) aos dados experimentais das isotermas de adsorção obtidas nas temperaturas de 303,15, 323,15 e 343,15 K.

Além de fornecer os parâmetros para o ajuste do modelo de equilíbrio de Langmuir, as isotermas de adsorção em diferentes temperaturas possibilitaram a obtenção do parâmetro denominado entalpia isostérica de adsorção ( $\Delta H_i^{iso}$ ), necessário para a resolução do modelo matemático utilizado nessa dissertação para descrever os ensaios de leito fixo. Tal parâmetro pode ser obtido pela equação de Clausius-Clapeyron (Equação 08), utilizando a metodologia descrita por Rouquerol *et al.* (2014).

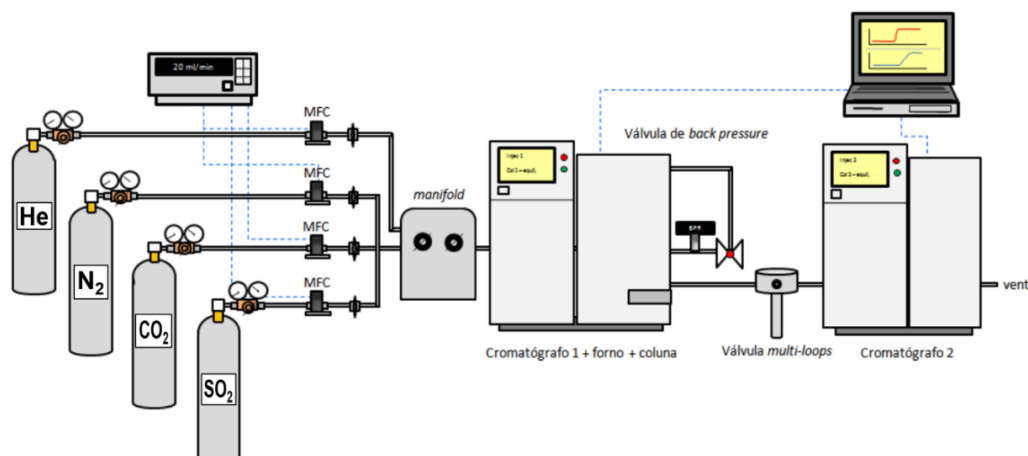
$$\Delta H_i^{iso} = R \left( \frac{\partial}{\partial (1/T)} \ln(P) \right)_q \quad (08)$$

#### 4.2.4 Ensaios de adsorção em leito fixo

##### 4.2.4.1 Unidade de leito fixo

Os ensaios de adsorção em leito fixo, para a obtenção das curvas de *breakthrough* mono e multicomponentes, foram realizados em uma unidade de leito fixo montada em laboratório, cujo esquema representativo pode ser observado na Figura 04. O sistema é constituído de três controladores de vazão mássica, válvulas reguladoras de pressão, um transdutor de pressão, um multímetro digital, uma válvula *multi-loops*, um sistema de aquisição de dados e dois cromatógrafos conectados em série.

Figura 04 - Esquema ilustrativo da unidade de leito fixo para determinação das curvas de *breakthrough*



Fonte: Adaptado de Rios (2015).

Durante os experimentos, o primeiro cromatógrafo foi utilizado como um forno para a conservação do leito empacotado em temperaturas experimentais pré-definidas, além de proporcionar as condições necessárias para a regeneração do material. Já o segundo cromatógrafo foi utilizado para a análise das amostras aprisionadas na válvula *multi-loops* no decorrer dos experimentos, permitindo a obtenção das curvas de *breakthrough*.

As misturas de gases foram obtidas a partir do ajuste dos fluxos, de cada componente, em três controladores de vazão mássica modelo F-201CV (*Bronkhorst*, Holanda), com faixa de fluxo entre 0 a 400 mL min<sup>-1</sup>. No *manifold* montado no sistema, foram adaptadas uma válvula de duas vias e outra de três vias. A primeira foi utilizada para permitir a medição da pressão em diferentes pontos do sistema (na entrada e na saída da coluna). Já a válvula de três vias foi adaptada para controlar o fluxo da mistura gasosa que é inserida no sistema.

O monitoramento da pressão na entrada e na saída da coluna foi realizado a partir de um transdutor de pressão modelo P-30 (*WIKA*, Alemanha), com faixa de medição de 0 a 1 MPa de pressão relativa. A leitura foi feita através um multímetro de 6 1/2 dígitos, modelo 34401A (*Agilent*, EUA), a qual o sensor de pressão foi conectado. As pressões relativas foram somadas às pressões barométricas medidas através de um barômetro portátil modelo Testo 511 (*Testo*, Alemanha).

O leito contendo o material adsorvente consiste em uma coluna de aço inoxidável de 0,25 m de comprimento e 0,005 m de diâmetro interno. A coluna foi inserida dentro do forno de um cromatógrafo gasoso, modelo 450 GC (*Varian*, EUA), o qual foi utilizado para controlar a temperatura do sistema. A saída do leito presente dentro do cromatógrafo 450 GC foi então conectada a uma válvula *multi-loops*, modelo EMT2CST12MWE (*Vici Valco*, EUA), com 12 *loops* de 1 mL cada. Os *loops* foram utilizados para coletar, em tempos pré-definidos, alíquotas da mistura gasosa que deixava a coluna de leito fixo, funcionando também como injetor para o segundo cromatógrafo. Tal cromatógrafo, modelo 430 GC (*Varian*, EUA), equipado com um detector do tipo TCD (*Thermal Conductivity Detector*) e uma coluna analítica modelo 60/90 Carboxen 1000 (*Sigma-Aldrich*, EUA), foi utilizado para realizar as análises das amostras capturadas através da válvula *multi-loops*, permitindo a medição das composições de saída da coluna de leito fixo e, assim, a construção das curvas de *breakthrough*.

#### **4.2.4.2 Obtenção das curvas de *breakthrough***

Inicialmente, a coluna foi pesada vazia e depois empacotada com o material adsorvente. Após o procedimento de empacotamento, a coluna foi pesada novamente para determinar a massa de adsorvente não regenerada inserida na coluna. Feito isso, o adsorvente empacotado foi regenerado sob aquecimento, a partir do calor gerado pelo forno de convecção forçada do cromatógrafo 450 GC. Tal regeneração foi feita a partir de um fluxo de hélio (gás considerado inerte em tais condições) de  $15 \text{ mL min}^{-1}$ , durante 12 horas a uma temperatura de 423,15 K. Finalizado o período de regeneração, a temperatura do forno foi ajustada para acondicionar a coluna na temperatura desejada do experimento. Posteriormente, ajustadas as vazões de cada componente, a mistura gasosa foi inserida na coluna regenerada e, em tempos previamente definidos, alíquotas de gás foram capturadas na saída do leito até a sua completa saturação. A programação dos tempos de captura foi feita a partir de uma placa de eventos instalada no cromatógrafo 450 GC.

Neste estudo, foram obtidas curvas de *breakthrough* utilizando três tipos de misturas diferentes:  $\text{CO}_2+\text{He}$ ,  $\text{SO}_2+\text{He}$  e  $\text{CO}_2+\text{SO}_2+\text{He}$ . Todos os experimentos foram realizados em pressões ( $P_{\text{total}}$ ) de aproximadamente 1,3 bar e nas temperaturas de 323,15 e 343,15 K. Os fluxos de cada componente foram ajustados de maneira a obter uma vazão volumétrica total de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . A Tabela 02 apresenta os valores de vazão volumétrica de cada componente nos respectivos ensaios. As quantidades de cada componente foram determinadas de forma a obter uma mistura gasosa de composição próxima aos valores encontrados em condições reais de pós-combustão. Entretanto, devido às limitações experimentais relacionadas à sensibilidade de detecção do sistema, e ao controle de fluxo realizado pelos MFCs, optou-se por utilizar uma concentração de 5 % de  $\text{SO}_2$ . Apesar desse valor estar acima das daqueles frequentemente encontrados em gases de exaustão, esses experimentos permitem um melhor entendimento acerca do equilíbrio e da cinética de adsorção desses componentes no material adsorvente, além de possibilitar a comparação com o modelo matemático que, uma vez validado, permitirá a análise desse sistema em diferentes condições de pressão, temperatura e concentração.

Tabela 02 - Composição das misturas avaliadas

Ensaio	Composição	Vazão volumétrica ( $\text{mL min}^{-1}$ )		
		$\text{CO}_2$	$\text{SO}_2$	He
$\text{CO}_2 + \text{He}$	12 % de $\text{CO}_2 + \text{He}$	12	-	88
$\text{SO}_2 + \text{He}$	5 % de $\text{SO}_2 + \text{He}$	-	5	95

Fonte: Aatoria própria (2022).

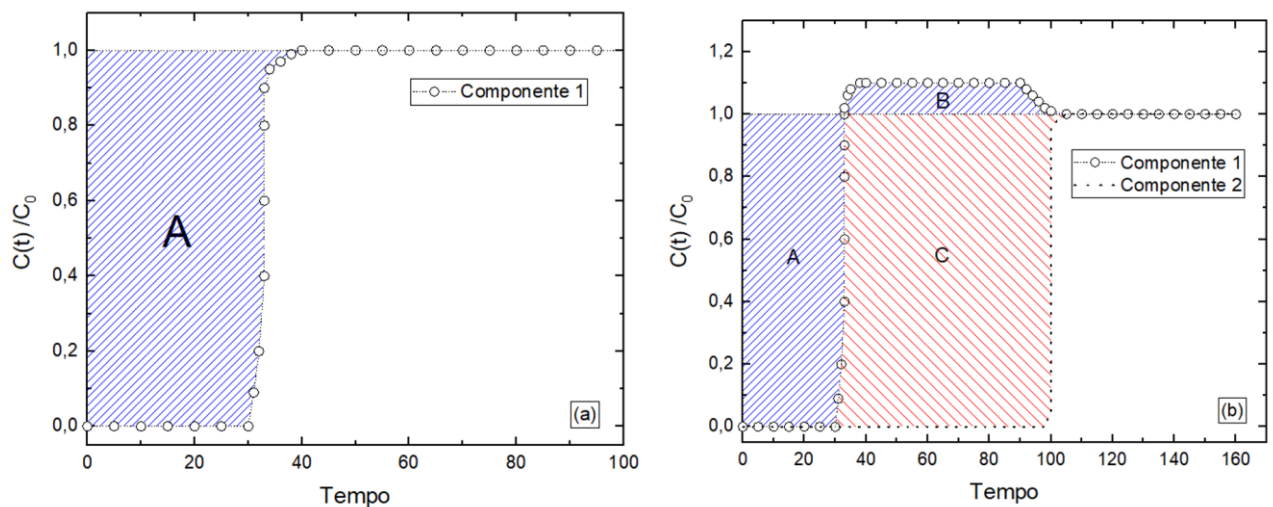
A calibração do método utilizado no cromatógrafo 430 GC foi realizada a partir da análise de alíquotas coletadas em tempos suficientemente longos, de modo a garantir a total saturação do leito. Uma vez que a composição de entrada da coluna é conhecida e, no equilíbrio, a composição de saída é igual a de entrada, foi possível determinar a relação de  $C/C_0$  com o tempo, pois o sinal (área do pico) gerado pelo TCD é proporcional à concentração de gás analisada.

#### 4.2.4.3 Determinação das quantidades adsorvidas

A determinação da quantidade adsorvida de cada componente da mistura gasosa foi feita a partir das curvas de *breakthrough* obtidas através dos ensaios em leito fixo. Para isso utilizou-se a definição do tempo estequiométrico ( $t_{st}$ ), calculado a partir da área sobre a curva que descreve a etapa de adsorção do leito (região A, Figura 05 (a)) e representado matematicamente pela Equação 09. Tal integral foi calculada utilizando o software Origin®.

$$t_{st} = \int_0^{t_\infty} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (09)$$

Figura 05 - Perfil de uma curva de *breakthrough* (a) monocomponente e (b) multicomponente



Fonte: Aatoria própria (2022).

Assim como em um sistema monocomponente, em um ensaio contendo  $n$  adsorbatos a quantidade adsorvida de cada componente é proporcional à área sobre a curva obtida para essa determinada espécie  $i$  presente na mistura. Logo, o tempo estequiométrico calculado para o componente de maior preferência de adsorção (Componente 2) seria dado pela soma das áreas A e C (ver Figura 05 (b)):  $t_{st,2} = A + C$ . De forma análoga, para o componente de menor preferência de adsorção (Componente 1), o tempo estequiométrico é determinado com base na diferença entre as áreas A e B, logo:  $t_{st,1} = A - B$ .

Uma vez calculado o tempo estequiométrico de cada componente  $i$  ( $t_{st,i}$ ), a quantidade adsorvida ( $q_{ads,i}$ ) dos mesmos pode ser calculada a partir da Equação 10 (DANTAS *et al.*, 2011).

$$q_{ads,i} = \frac{C_{0,i}}{\rho_{ads}} \left( \frac{Q_{in} t_{st,i}}{V_{col}(1 - \varepsilon)} - \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \right) \quad (10)$$

onde,  $C_{0,i}$  é a concentração inicial do componente  $i$ ,  $Q_{in}$  é a vazão volumétrica que entra no leito,  $V_{col}$  é o volume da coluna,  $\rho_{ads}$  é a densidade real das partículas de adsorvente (calculada pela Equação 11) e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito (calculada pela Equação 12).

$$\rho_{ads} = \frac{1}{\hat{V}_s} \quad (11)$$

$$\varepsilon = 1 - (\hat{V}_p + \hat{V}_s)\rho_L \quad (12)$$

onde  $\rho_L$  é a densidade do leito empacotado. Os parâmetros  $\hat{V}_p$  e  $\hat{V}_s$ , que representam, respectivamente, o volume total de poros e o volume específico de sólidos foram obtidos utilizando a metodologia descrita na Seção 4.2.1. e Seção 4.2.2.

A determinação da quantidade dessorvida de cada componente ( $q_{des,i}$ ) pode ser realizada de maneira similar, utilizando-se a Equação 10. Para tal, utilizou-se a área sob a curva que descreve a etapa de dessorção, que representará o tempo de residência médio desse processo. Mais detalhes acerca da determinação da quantidade adsorvida/dessorvida a partir de curvas de *breakthrough* mono e multicomponentes podem ser encontrados em Wilkins *et al.* (2020).

#### 4.2.4.4 Seletividade de adsorção

A seletividade de adsorção é um parâmetro que exerce um papel fundamental no desempenho e eficiência de um processo de separação, fornecendo uma medida da competitividade de adsorção entre os componentes de uma mistura gasosa. Tal parâmetro reflete a propensão de um material adsorvente capturar seletivamente um determinado constituinte da mistura em relação aos demais, permitindo avaliar a adequação e a eficiência do material utilizado, além da influência da temperatura nesse processo (MYERS; PRAUSNITZ, 1965; WALTON *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2016). Tendo isso em vista, a seletividade de adsorção do componente  $i$  em relação ao componente  $j$  ( $S_{ij}^{brk}$ ) foi calculada a partir das capacidades de adsorção ( $q_{ads,i}$ ) obtidas através das curvas de *breakthrough*, como segue na Equação 13.

$$S_{ij}^{brk} = \frac{q_{ads,i} y_j}{q_{ads,j} y_i} \quad (13)$$

onde  $y_j$  e  $y_i$  são as frações molares dos componentes  $i$  e  $j$  no equilíbrio, respectivamente.

Dada a dificuldade na obtenção de dados experimentais de adsorção de mistura, uma vez que tais experimentos demandam custos relativamente elevados, diversas teorias e modelos foram propostos com o intuito de prever o equilíbrio de adsorção multicomponente a partir de informações obtidas para os gases puros. Tendo isso em vista, o método IAST (do inglês, *Ideal Solution Theory*) tem sido um dos métodos mais empregados para prever o equilíbrio de adsorção e seletividade para misturas (CHEN *et al.*, 2011; WALTON *et al.*, 2015; ANDERSON *et al.*, 2021). Tal método considera o equilíbrio entre a fase gás e a fase adsorvida de maneira análoga a Lei de Raoult para o equilíbrio líquido-vapor. Para isso, admite-se que a fase adsorvida se comporta como uma solução ideal, não havendo interações entre as moléculas de adsorbato presentes na fase adsorvida (WALTON *et al.*, 2015).

Logo, o modelo IAST foi avaliado quanto à sua capacidade de prever as quantidades adsorvidas de mistura do sistema  $SO_2/CO_2$  no carbono ativado C141-S, a partir dos dados de equilíbrio de adsorção monocomponente obtidos nesta dissertação. Para tal, foi empregada a metodologia utilizada por Do (1998), encontrando-se uma solução para o sistema de equações a partir de um método numérico iterativo. A partir da quantidade adsorvida de cada componente presente na mistura prevista pelo modelo IAST, a seletividade de adsorção ( $S_{ij}^{IAST}$ ) foi obtida de maneira análoga a Equação (13). Vale ressaltar que as previsões do modelo IAST podem ser obtidas utilizando diferentes equações de equilíbrio de adsorção, como Langmuir e Toth, no cálculo da pressão de espalhamento. Mais informações acerca do modelo IAST podem ser encontradas em Myers e Prausnitz (1965), Chen *et al.* (2011) e Walton *et al.* (2015).



## 5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

### 5.1 Descrição do modelo

A modelagem utilizada para descrever curvas de *breakthrough*, obtidas a partir de ensaios em leito fixo, é fundamental para o projeto, dimensionamento e otimização de unidades industriais de adsorção, uma vez que ambos os sistemas empregam basicamente o mesmo equacionamento matemático para representar como a massa, a energia e o momento são distribuídos ao longo do tempo e do comprimento da coluna.

Muitos fenômenos podem ocorrer de maneira simultânea em um processo de adsorção em leito fixo. Portanto, há um desafio para o desenvolvimento de um modelo que descreva satisfatoriamente tal processo. A obtenção de um modelo que reproduza o comportamento de um sistema real exige a solução de um conjunto de equações diferenciais parciais acopladas entre si, exigindo complexos métodos numéricos, além de uma série de condições iniciais e de contorno apropriadas para ser resolvido. Tais equações representarão os balanços referentes a transferência de massa, energia e momento através do leito. Dado que a resolução simultânea de tais equações exige um considerável esforço computacional, muitas simplificações são adotadas para facilitar a modelagem desses processos, principalmente relacionadas aos mecanismos de transferência de massa entre as fases e ao equilíbrio de adsorção gás-sólido (SHAFEEYAN *et al.*, 2014; TIEN *et al.*, 2019b; UNUABONAH *et al.*, 2019; PATEL *et al.*, 2019; WILKINS *et al.*, 2020).

Tendo em mente o que foi dito, as principais considerações e simplificações adotadas na formulação deste modelo são:

1. A fase gás comporta-se como um gás ideal ao longo do leito.
2. Os gradientes de massa, calor, e velocidade na direção radial são desprezíveis.
3. O fluxo é pistonado e a dispersão axial de massa é constante ao longo do leito.
4. A resistência à transferência de massa no filme de fluido e a difusão nos macroporos são negligenciáveis.
5. A resistência à transferência de massa é descrita pelo modelo de aproximação da força motriz linear (LDF).
6. Os gradientes de temperatura dentro de cada partícula de adsorvente são negligenciados.
7. A difusividade nos microporos, os coeficientes de transferência de calor e os calores de adsorção são constantes em relação à temperatura.
8. A fase gás e a fase sólida (adsorvente) permanecem em equilíbrio térmico.

9. O leito de adsorvente está sob condições não-isotérmicas e não-adiabáticas.
10. A parede da coluna permite a troca de calor entre a fase gás e as vizinhanças.
11. A porosidade do leito e das partículas de adsorvente são homogêneas e constantes ao longo do leito.

### 5.1.1 Balanços de massa

Um modelo matemático para descrever o gradiente de massa ao longo da coluna de adsorvente pode ser obtido tomando-se um volume de controle representado por um corte infinitesimal na seção transversal da coluna de adsorvente,  $\partial z$ , de porosidade  $\varepsilon$ , por onde flui uma mistura gasosa contendo  $n$  componentes, e de concentração total  $\partial C_{g,T}$ . Tal mistura escoar a uma velocidade superficial  $u$ , na direção axial  $z$ , onde uma fração de cada uma das espécies é adsorvida a uma quantidade  $\partial q$ , em um determinado intervalo de tempo  $t$ . Dessa forma, tendo em vista as considerações e simplificações apresentadas anteriormente, o balanço de massa para cada componente presente na fase fluida pode ser escrito na forma da Equação 14 (RIOS *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2021):

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon D_{ax} C_{g,T} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (u C_{g,i}) - \varepsilon \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} - (1 - \varepsilon) \left( \varepsilon_p \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) = 0 \quad (14)$$

onde:  $C_g$  é a concentração da fase gás,  $D_{ax}$  é o coeficiente de dispersão axial,  $y$  representa a fração molar,  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula de adsorvente,  $\rho_p$  é a densidade das partículas de adsorvente,  $\bar{q}$  é a quantidade adsorvida média por massa de adsorvente e o subscrito  $i$  representa cada componente presente no sistema.

O balanço de massa para a fase adsorvida foi aplicado com a finalidade de obter uma expressão para a taxa de adsorção ( $\partial \bar{q}_i / \partial t$ ). Para isso, utilizou-se o modelo conhecido como Força Motriz Linear (do inglês, *Linear Driving Force* – LDF) (Equação 15). Trata-se de um modelo de parâmetros concentrados, frequentemente empregado em simulações de processo para descrever a cinética de transferência de massa em uma coluna de adsorção (AL MESFER *et al.*, 2018; YOU *et al.*, 2019, WILKINS *et al.*, 2020, TIAN *et al.*, 2021).

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_{LDF} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (15)$$

onde  $k_{LDF}$  é o coeficiente de transferência de massa, que correlaciona várias resistências, e  $q_i^*$  representa a quantidade adsorvida dos adsorbatos no equilíbrio, sendo utilizado nesta dissertação, o modelo de Langmuir Estendido (ver Equação 06, Seção 4.2.3).

Considerando que a geometria das partículas de adsorvente utilizadas se aproxima de uma esfera, a taxa de quantidade adsorvida média pode ser escrita segundo a Equação 16:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 15 \frac{D_{c,i}}{r_c^2} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (16)$$

em que  $D_c/r_c^2$  representa um parâmetro de difusão nos microporos,  $D_c$  é a difusividade nos microporos e  $r_c$  é o raio do cristal do adsorvente, estimados a partir do ajuste do modelo proposto aos dados experimentais obtidos.

Uma vez que se tratam de equações diferenciais parciais, as Equações 14 e 16 exigem a adoção de algumas condições de contorno e condições iniciais para sua resolução. Logo, em um leito de comprimento  $L$ , na posição  $z = 0$  (entrada do leito), considera-se que o fluxo do componente  $i$  é composto pelas contribuições convectivas e difusivas (Equação 17). Ainda na entrada da coluna, pode-se considerar que a velocidade  $u$  não sofre variações, podendo ser obtida a partir da razão entre a vazão volumétrica fixada para o experimento e a área transversal da coluna (Equação 18). Já em  $z = L$  (saída da coluna), considerou-se que não há variação na concentração dos componentes da mistura gasosa, logo, a Equação 19 pode ser adotada.

No que diz respeito às condições iniciais necessárias para a resolução das equações, temos que, inicialmente, em  $t = 0$ , o leito está regenerado e sob fluxo apenas de hélio. Logo, considera-se que a concentração de gás presente nesse momento é igual à da alimentação de hélio, e que a composição dos demais componentes é nula, conforme a Equação 20. Além disso, considerando-se que o hélio não é adsorvido, a quantidade adsorvida no equilíbrio no momento  $t = 0$  também é nula (Equação 21). A Tabela 03 apresenta de forma resumida as condições iniciais e de contorno aplicáveis aos balanços de massa.

Tabela 03 - Condições iniciais e de contorno aplicáveis aos balanços de massa

---

**Condições de contorno para  $z = 0$**

---

$$u^{inlet} C_{g,i}^{inlet} = u|_{z=0} C_{g,i}|_{z=0} - \varepsilon D_{ax} C_{g,T}|_{z=0} \frac{\partial y_i}{\partial z}|_{z=0} \quad (17)$$

$$u^{inlet} = u|_{z=0} \quad (18)$$

---

**Condições de contorno para  $z = L$**

---

$$\left. \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (19)$$

---

**Condições iniciais para  $t = 0$**

---

$$\begin{aligned} C_{g,T}|_{t=0} &= C_{g,He}^{inlet} \\ y_{CO_2}|_{t=0} &= 0 \\ y_{SO_2}|_{t=0} &= 0 \\ y_{N_2}|_{t=0} &= 0 \end{aligned} \quad (20)$$

$$q_i^*|_{t=0} = 0 \quad (21)$$


---

Fonte: Autoria própria (2022).

Na Tabela 03,  $u^{inlet}$  é a velocidade superficial da mistura que entra na coluna,  $C_{g,i}^{inlet}$  é a concentração na alimentação do componente  $i$ ,  $C_{g,T}^{inlet}$  é a concentração total de alimentação da coluna e  $C_{g,He}^{inlet}$  é a concentração de hélio na alimentação da coluna.

### 5.1.2 Balanços de energia

Além da transferência de massa, o modelo de leito fixo deve ser capaz de descrever as variações de temperatura que ocorrem durante o processo de adsorção. Logo, considerando o mesmo volume de controle adotado para a formulação do balanço de massa, admite-se que o fluxo de gás provoca variações na temperatura do gás ( $\partial T_g$ ) e na temperatura da partícula de adsorvente ( $\partial T_p$ ), além de promover a geração de calor no interior do volume de controle, devido a adsorção de parte das moléculas dos componentes da mistura ( $\partial q$ ). O gradiente de temperatura do gás resultante do fluxo de gás e o calor gerado pela adsorção dos componentes acarreta um gradiente de temperatura dentro do leito, ocasionando uma troca de calor entre o volume de controle, que está a uma temperatura  $T_w$ , e a vizinhança, através da parede da coluna de espessura  $e$ , que está a uma temperatura  $T_\infty$ .

Assumindo que a fase gás e a fase sólida estão em equilíbrio térmico, ou seja  $T_p = T_g$ , e havendo o gradiente de temperatura em relação a parede da coluna, o balanço de energia homogêneo que relaciona ambas as fases (sólida e gás), representado pela Equação 22, pode

ser obtido (DA SILVA *et al.*, 1999; ASADI *et al.*, 2013; RIOS *et al.*, 2014, MARTINS *et al.*, 2022):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - u C_{g,T} \tilde{c}_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon R T_g \frac{\partial C_{g,T}}{\partial t} - 4 \frac{h_w}{d_i} (T_g - T_w) \\ & - \left[ \varepsilon C_{g,T} \tilde{c}_{v,g} + (1 - \varepsilon) \left( \varepsilon_p \sum_{i=1}^n C_{g,i} \tilde{c}_{v,g,i} + \rho_p \sum_{i=1}^n \bar{q}_i \tilde{c}_{v,ads,i} + \rho_p \hat{c}_{p,s} \right) \right] \frac{\partial T_g}{\partial t} \quad (22) \\ & + (1 - \varepsilon) \varepsilon_p R T_g \frac{\partial C_{g,T}}{\partial t} + \rho_b \sum_{i=1}^n (-\Delta H_i^{iso}) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \end{aligned}$$

onde  $\lambda$  é o coeficiente de dispersão axial de calor,  $T_g$  é a temperatura do gás,  $\tilde{c}_{p,g}$  é o calor específico molar da mistura de gases a pressão constante,  $h_w$  é o coeficiente de transferência de calor do filme entre a fase gás e a parede da coluna,  $d_i$  é o diâmetro interno da coluna,  $T_w$  é a temperatura da parede da coluna,  $\tilde{c}_{v,g}$  é o calor específico molar da mistura de gases a volume constante,  $\tilde{c}_{v,g,i}$  é o calor específico molar do componente  $i$  a volume constante,  $\rho_b$  é a densidade do leito,  $\tilde{c}_{v,ads,i}$  é o calor específico molar do componente  $i$  na fase adsorvida a volume constante,  $\hat{c}_{p,s}$  é o calor específico da partícula a pressão constante (por unidade de massa),  $\Delta H_i^{iso}$  é o calor de adsorção do componente  $i$ .

A Equação 22 apresenta duas novas variáveis ( $T_g$  e  $T_w$ ) em relação ao conjunto de equações proposto até aqui, logo é necessário a obtenção de mais uma equação que relacione ambos os termos para fechar o grau de liberdade do sistema. Tendo isso em vista, o balanço de energia para a parede da coluna pode ser obtido segundo a Equação 23 (RIOS *et al.*, 2014; ORTIZ *et al.*, 2019; MARTINS *et al.*, 2022):

$$\rho_w \hat{c}_{p,w} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_g - T_w) - \alpha_{wL} U (T_w - T_\infty) \quad (23)$$

$$\alpha_w = \frac{d_i}{e(d_i + e)} \quad (24)$$

$$\alpha_{wL} = \frac{2}{(d_i + e) \ln \left( \frac{d_i + 2e}{d_i} \right)} \quad (25)$$

onde  $\rho_w$  é a densidade da parede da coluna,  $\hat{c}_{p,w}$  é o calor específico da parede a pressão constante,  $\alpha_w$  é a razão entre a área da superfície interna da coluna e o volume da parede da coluna (Equação 24),  $\alpha_{wL}$  é a razão entre a superfície média logarítmica e o volume da parede

da coluna (Equação 25),  $U$  é o coeficiente de transferência de calor global,  $e$  é a espessura da parede da coluna e  $T_\infty$  é a temperatura da vizinhança.

Assim como nos balanços de massa apresentados na seção anterior, condições iniciais e de contorno são necessárias para a resolução das Equações 22 e 23. Logo, é possível considerar que na extremidade  $z = 0$  (entrada da coluna), o fluxo de energia do componente  $i$  que entra no leito é formado pelas contribuições dos fluxos convectivos e difusivos de energia (Equação 26). Em  $z = L$  (saída da coluna), assume-se que não há variação de temperatura do gás ( $T_g$ ), logo, a Equação 27 pode ser escrita. Em relação as condições iniciais, temos que, no tempo  $t = 0$ , pode-se considerar que a temperatura do gás no interior do leito é igual a temperatura do gás de alimentação (Equação 28), e que a temperatura da coluna é igual à temperatura das vizinhanças (Equação 29). A Tabela 04 apresenta de forma resumida as condições iniciais e de contorno aplicáveis aos balanços de energia.

Tabela 04 - Condições iniciais e de contorno aplicáveis aos balanços de energia

---

**Condições de contorno para  $z = 0$**

---

$$u^{inlet} C_{g,i}^{inlet} \tilde{c}_{p,g} T_g^{inlet} = u|_{z=0} C_{g,i}|_{z=0} \tilde{c}_{p,g} T_g|_{z=0} - \lambda \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (26)$$


---

**Condições de contorno para  $z = L$**

---

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (27)$$


---

**Condições iniciais para  $t = 0$**

$$T_g|_{t=0} = T_g^{inlet} \quad (28)$$

$$T_w|_{t=0} = T_\infty \quad (29)$$


---

Fonte: Autoria própria (2022).

### 5.1.3 Balanço de momento

O escoamento de um fluido através de um leito recheado é caracterizado por perdas energéticas devido as várias resistências que possam existir em relação à passagem do fluido. Tendo isso em vista, a equação de Ergun (Equação 30) tem sido frequentemente utilizada para descrever a queda de pressão no escoamento de gases através de colunas recheadas (BIRD *et*

al., 2004; CASAS *et al.*, 2012; ASADI *et al.*, 2013; RIOS *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2021; MARTINS *et al.*, 2022):

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u + \frac{1,75(1-\varepsilon)\rho_g}{\varepsilon^3 d_p} |u|u \quad (30)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade da mistura gasosa,  $d_p$  é o diâmetro médio das partículas de adsorvente e  $\rho_g$  é a densidade da mistura de gases.

A condição de contorno utilizada para a resolução da Equação 30 é dada assumindo-se que, na saída do leito, a pressão é igual àquela medida na saída da coluna ( $P^{out}$ ). Logo, a condição de contorno para  $z = L$  é dada pela Equação 31:

$$P|_{z=L} = P^{out} \quad (31)$$

#### 5.1.4 Parâmetros do modelo

A resolução do modelo matemático depende da obtenção dos diversos parâmetros existentes em cada equação utilizada, podendo ser obtidos de forma experimental ou a partir de correlações encontradas na literatura. A Tabela 05 apresenta as principais correlações aplicadas para a determinação dos parâmetros utilizados no modelo.

Tabela 05 - Correlações utilizadas na determinação dos parâmetros do modelo

Parâmetro	Símbolo	Equação/Valor	Referência
Coeficiente de dispersão axial de massa	$D_{ax}$	$D_{ax,i} = \frac{D_{m,i}}{\varepsilon} \left( 0,73\varepsilon + \frac{0,5Re Sc}{1+9,49(\varepsilon/Re Sc)} \right); 0,008 < Re < 50$ $D_{ax} = \sum_{i=1}^n y_i D_{ax,i}$	(Ruthven, 1984; Edwards e Richardson, 1968)
Difusividade molecular	$D_{m,i}$	$D_{m,i} = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}}}$	(Ruthven, 1984)

Difusividade binária	$D_{ij}$	$D_{ij} = 0,0018583 \frac{\left[ T^3 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right]^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_{D,ij}}$ $\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j)$ $\Omega_{D,ij} = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}$ $T^* = \frac{T}{\sqrt{\frac{\epsilon_i \epsilon_j}{\kappa \kappa}}}$	(Bird <i>et al.</i> , 2004)
Viscosidade da mistura	$\mu$	$\mu = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}}$ $\mu_i = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_{\mu i}}$ $\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2$ $\Omega_{\mu i} = \frac{A_1}{(T_{\mu,i})^{A_2}} + \frac{A_3}{\exp(A_4 T_{\mu,i})} + \frac{A_5}{\exp(A_6 T_{\mu,i})}; T_{\mu,i} = \frac{\kappa T}{\epsilon_i}$	(Bird <i>et al.</i> , 2004; Poling, Prausnitz e O'Connell, 2001)
Densidade do leito empacotado	$\rho_L$	$\rho_L = \frac{m_{ads}}{V_{col}}$	-
Densidade da mistura de gases	$\rho_g$	$\rho_g = \frac{P \bar{M}}{R T_g}$	-
Número de Reynolds	$Re$	$Re = \frac{\rho_g u d_p}{\mu}$	(Bird <i>et al.</i> , 2004)
Número de Schmidt	$Sc$	$Sc = \frac{\mu}{\rho_g D_{m,i}}$	(Bird <i>et al.</i> , 2004)
Calor específico molar a P constante da mistura de gases	$\tilde{c}_{p,g}$	$\tilde{c}_{p,i} = a_0 + a_1 + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$ $\tilde{c}_{v,i} = \tilde{c}_{p,i} - R$ $\tilde{c}_{p,g} = \sum_{i=1}^n y_i \tilde{c}_{p,i}$ $\tilde{c}_{v,g} = \sum_{i=1}^n y_i \tilde{c}_{v,i}$	(Poling, Prausnitz e O'Connell, 2001)
Condutividade térmica da mistura gasosa	$k_g$	$k_{g,i} = \left( \hat{c}_{p,i} + \frac{5 R}{4 M_i} \right) \mu_i$ $k_g = \sum_{i=1}^n \frac{y_i k_{g,i}}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_j}$	(Bird <i>et al.</i> , 2004)
Coefficiente de dispersão axial de calor	$\lambda$	$\frac{\lambda}{k_g} = 7 + 0,5 Pr Re$	(Da Silva <i>et al.</i> , 1999)



Número de Prandtl	$Pr$	$Pr = \frac{\hat{c}_{p,g}\mu}{k_g}$	(Bird <i>et al.</i> , 2004)
Coefficiente de transferência de calor do filme	$h_w$	$h_w = \frac{k_g}{d_p} (0,6Pr^{1/3}Re^{0,77}); 1 \leq Re \leq 40$	(Dixon e Cresswell, 1979)
Coefficiente global de troca térmica	$U$	$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{ed_i}{\lambda_w d_{ln}} + \frac{d_i}{d_{ex} h_{ex}}$ $d_{ln} = \frac{d_{ex} - d_i}{\ln\left(\frac{d_{ex}}{d_i}\right)}$ $\frac{h_{ex}L}{k_{g,ex}} = \left[ 0,60 + \frac{0,387Ra^{1/6}}{\left(1 + (0,559/Pr)^{1/6}\right)^{9/8}} \right]^2$ $Ra = Gr Pr; \quad Gr = \frac{g(T_w - T_\infty)L^3}{\tau_\infty \alpha_{ex} (\mu_{ex}/\rho_{ex})};$	(Incropera <i>et al.</i> , 2014)

Fonte: Autoria própria (2022).

### 5.1.5 Solução do modelo

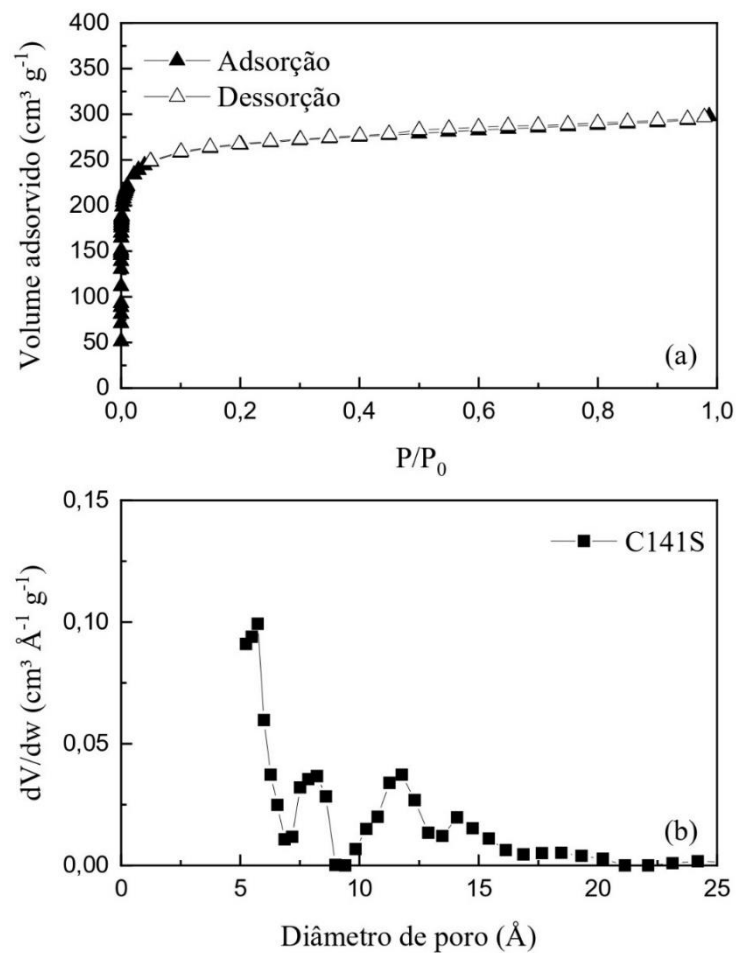
O modelo matemático foi resolvido com o auxílio do software gPROMS<sup>®</sup> (*Process System Enterprise Inc.*, Reino Unido), uma vez que este fornece um pacote computacional robusto e adequado, permitindo a resolução do sistema de equações apresentado. A determinação do método de discretização, grau de ordem e número de intervalos foi realizado a partir testes para identificar aqueles que fornecem resultados mais precisos e com o menor tempo computacional. Como resultado, optou-se pela utilização do método de colocação ortogonal de elementos finitos (OCFEM) de ordem 3 e 25 intervalos.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Propriedades texturais do adsorvente

As propriedades texturais do carbono ativado empregado como adsorvente neste trabalho foram determinadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, utilizando a metodologia descrita na Seção 4.2.1. A Figura 06(a) apresenta as referidas isotermas, obtidas para o carbono C141-S em termos de volume adsorvido e da pressão relativa ( $P/P_0$ ).

Figura 06 - (a) Isotherma de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para a amostra C141-S; (b) Distribuição de tamanho de poros do carbono ativado C141-S obtida a partir da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K



Fonte: Autoria própria (2022).

Como observado na Figura 06(a), a isoterma obtida é classificada, segundo a IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), como Tipo I(a), demonstrando um comportamento típico de

materiais microporosos, uma vez que apresenta uma elevada retenção de N<sub>2</sub> em baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,1$ ), seguido de um patamar de saturação praticamente constante à medida que  $P/P_0$  tende a 1. Isso está relacionado ao preenchimento dos poros mais estreitos em baixas pressões relativas, já que estes são locais que apresentam maior energia de interação adsorvente/adsorbato. Então, à medida que a isoterma avança com o aumento da pressão, os demais poros são preenchidos até que se atinja a capacidade máxima de adsorção do material (saturação) (THOMMES *et al.*, 2015). Além disso, a PSD obtida para o material (Figura 06(b)) evidencia a existência predominante de microporos estreitos, visto que é majoritariamente centrada na região de tamanho de poros menores que 20 Å (RIOS *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2020). Dada a natureza quadrupolar das moléculas de N<sub>2</sub>, estas tendem a interagir com diversos grupos funcionais e íons contidos na superfície do adsorvente, o que interfere na sua difusão e adsorção em microporos muito estreitos. Uma forma de contornar esse problema é realizar ensaios de CO<sub>2</sub> a 273 K, visto que, nessas condições experimentais, a difusão é muito mais rápida e microporos tão pequenos quanto 4 Å podem ser explorados (THOMMES *et al.*, 2015). A isoterma de CO<sub>2</sub> a 273 K para o C141-S foi obtida pelo nosso grupo de pesquisa em trabalhos anteriores, e mais informações acerca do procedimento experimental utilizado e dos resultados de caracterização textural obtidos podem ser encontrados em Oliveira *et al.* (2020).

A Tabela 06 apresenta as propriedades texturais do material estudado, obtidas a partir da isoterma de N<sub>2</sub> a 77 K. A partir dos valores apresentados, percebe-se que a amostra é essencialmente microporosa, apresentando uma microporosidade de 83 %. Além disso, a partir dos dados apresentados na Tabela 06, observa-se que o carbono ativado C141-S exibe propriedades texturais adequadas para a adsorção de gases como elevada área superficial específica e volume de microporos (ZHOU *et al.*, 2012; BASTOS-NETO *et al.*, 2020; BERGER *et al.*, 2020; TIAN *et al.*, 2021).

Tabela 06 - Propriedades texturais do carbono ativado C141-S

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume total de poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de microporos (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Microporosidade (%)</b>	<b>Volume de sólidos (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
C141-S	1045	0,45	0,38	83	0,49

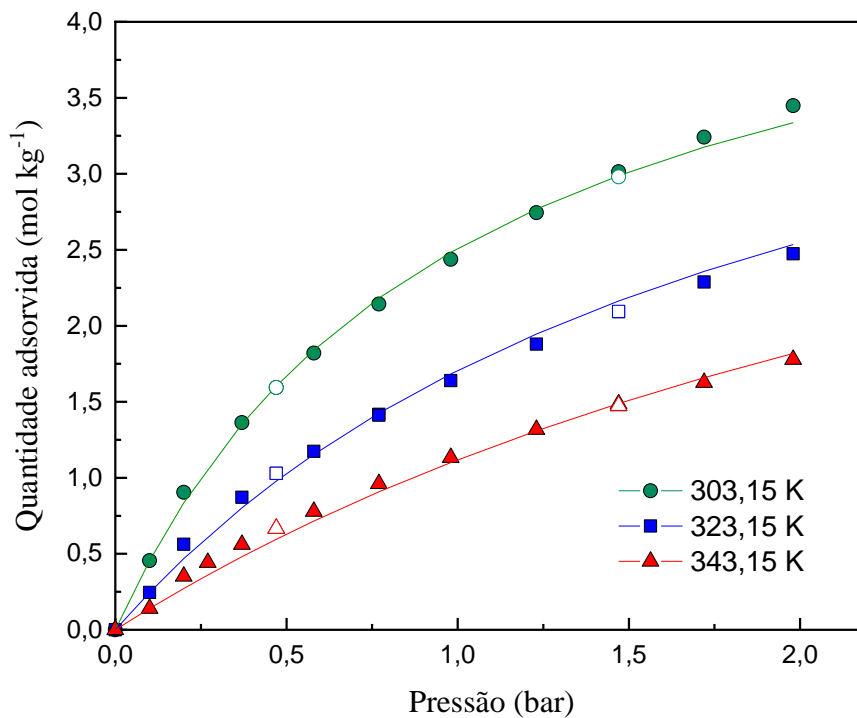
Fonte: Autoria própria (2022).

## 6.2 Equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> puros

As Figuras 07 e 08 apresentam, respectivamente, as isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> puros a 303,15, 323,15 e 343,15 K para a amostra de carbono ativado estudada, bem como seus respectivos ajustes utilizando a equação de Langmuir.

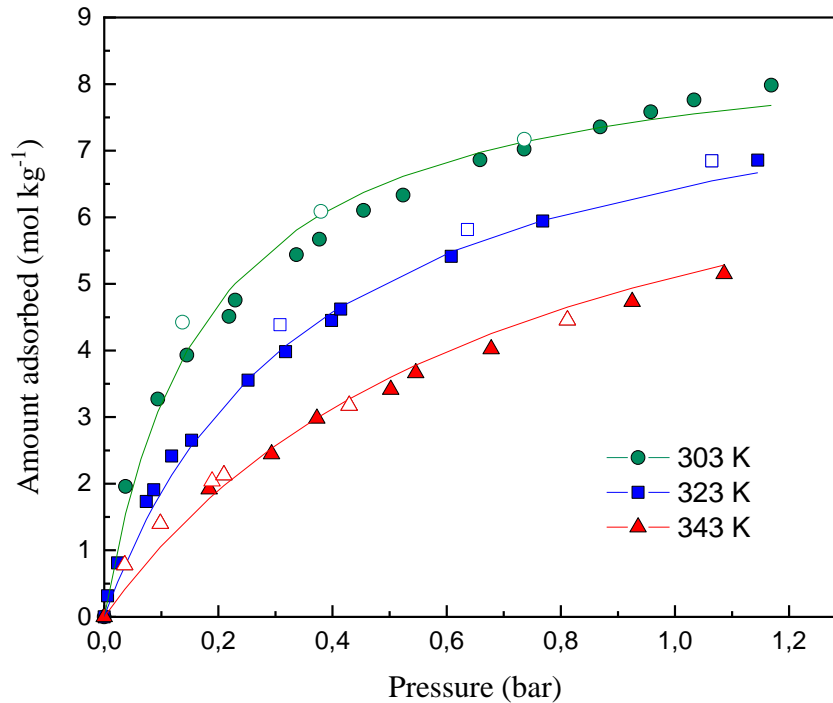
O comportamento das isotermas indica que o mecanismo de adsorção predominante, tanto para o CO<sub>2</sub> como para o SO<sub>2</sub>, é a adsorção física, uma vez que pode ser observado que o aumento de temperatura promove um decréscimo na quantidade adsorvida dos dois componentes puros. Isso se deve ao fato de que, com o aumento da temperatura, as moléculas presentes na fase adsorvida passam a adquirir energia suficiente para superar as forças de van der Waals existentes, fazendo com que estas moléculas retornem para a fase fluida (ZHOU *et al.*, 2012; YI *et al.*, 2014). Tal mecanismo tende a ser reversível, o que é comprovado pelos pontos de dessorção apresentados nas Figuras 07 e 08, demonstrando a possibilidade de regeneração do material adsorvente. Isso permite que o C141-S possa ser utilizado em processos cíclicos de adsorção onde, tanto o dióxido de carbono como o dióxido de enxofre, estão presentes na corrente gasosa.

Figura 07 - Isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> puro para o carbono ativado C141-S. Os símbolos representam os dados experimentais (Símbolos cheios – Adsorção; Símbolos abertos – Dessorção) e as linhas são os ajustes de Langmuir



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 08 - Isoterma de adsorção de SO<sub>2</sub> puro para o carbono ativado C141-S. Os símbolos representam os dados experimentais (Símbolos cheios – Adsorção; Símbolos abertos – Dessorção) e as linhas são os ajustes de Langmuir



Fonte: A autoria própria (2022).

A partir das isotermas obtidas, percebe-se também que o C141-S exibe uma maior afinidade de adsorção pelo SO<sub>2</sub> do que pelo CO<sub>2</sub> em todo intervalo de pressão e para todas as temperaturas avaliadas. Isso pode estar relacionado ao fato de o SO<sub>2</sub> possuir uma temperatura crítica ( $T_c = 430$  K) relativamente maior do que a do CO<sub>2</sub> ( $T_c = 304$  K), fazendo com ele apresente o comportamento mais próximo de um vapor condensável do que de um gás supercrítico, sendo assim menos volátil e mais facilmente adsorvido. Explicação semelhante pode ser encontrada em Rios *et al.* (2014) para uma mistura contendo CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Essa menor volatilidade tende a ser refletida nos pontos de dessorção das isotermas de SO<sub>2</sub>, onde é observado o fenômeno de histerese atribuída à condensação capilar do gás nos poros do adsorvente, assim como reportado por (DIETRICH *et al.*, 2019). Além disso, o SO<sub>2</sub> possui um maior momento de dipolo permanente e uma elevada polarizabilidade, como pode ser visto na Tabela 07. Tais características proporcionam interações de dispersão mais intensas entre a molécula e a superfície do carbono ativado, favorecendo a maior quantidade adsorvida em relação ao CO<sub>2</sub> (DENG *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2012; YI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020). É visto ainda que, apesar do SO<sub>2</sub> ser uma molécula maior (diâmetro cinético 4,1 Å) quando comparado ao CO<sub>2</sub> (3,3 Å), ambos apresentam um tamanho

adequado para a adsorção na estrutura de poros do carbono ativado, dada a topologia microporosa do adsorvente com tamanhos de poros concentrados na faixa de 20 Å até poros menores que 4 Å, como visto na seção anterior (ATANES *et al.*, 2012; MATITO-MARTOS *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2020; BRANDT *et al.*, 2021).

Tabela 07 - Propriedades físico-químicas do CO<sub>2</sub> e do SO<sub>2</sub>

Propriedade	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Momento de dipolo (Debye)	1,633	-
Momento de quadrupolo ( <i>a.u.</i> )	3,3	3,2
Polarizabilidade ( $\alpha_0^3$ )	26	18

Fonte: Adaptado de LI *et al.* (2016).

A partir das isotermas de equilíbrio de adsorção, foi possível realizar o ajuste de dados para a obtenção dos parâmetros da equação de Langmuir escrita como função da temperatura ( $q_{m\acute{a}x}$ ,  $b_{\infty}$  e  $Q$ ) para cada componente da mistura. Além desses parâmetros, foi estimada ainda a entalpia isostérica de adsorção para cada molécula ( $\Delta H_i^{iso}$ ). A Tabela 08 apresenta os valores obtidos para tais parâmetros.

Tabela 08 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir em função da temperatura e entalpia isostérica de adsorção para cada adsorbato

-	Componentes	
	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
<b>Parâmetros</b>		
$q_{m\acute{a}x}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	8,83	5,03
$b_{\infty}$ (Pa <sup>-1</sup> )	$3,1 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-10}$
$Q$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	30,59	26,98
$R^2$	0,9978	0,9969
$\Delta H_i^{iso}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	30,60	26,974

Fonte: Autoria própria (2022).

O parâmetro  $q_{m\acute{a}x}$  da equação de Langmuir informa a capacidade máxima de adsorção dos sítios do adsorvente e o parâmetro  $b$  é um parâmetro de afinidade, estando relacionado com o quão fortemente uma molécula de adsorbato é atraída pela superfície do adsorvente (DO, 1998; ATANES *et al.*, 2012). Portanto, os valores esperados para tais parâmetros são maiores para a adsorção do SO<sub>2</sub> do que para a adsorção do CO<sub>2</sub>, no mesmo material, como pode ser visto na Tabela 08. É perceptível ainda, conforme as informações

apresentadas, que o modelo de equilíbrio de Langmuir se ajusta bem aos dados experimentais de ambos os componentes, fornecendo um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) superior a 0,99.

A entalpia isostérica de adsorção fornece indícios acerca da extensão dos efeitos térmicos dentro do leito durante as etapas de adsorção e dessorção, indicando a quantidade de energia mínima necessária para que a molécula adsorvida retorne a fase fluida (SIRCAR *et al.*, 1999). A partir dos valores apresentados na Tabela 08, percebe-se que a entalpia isostérica de adsorção para o SO<sub>2</sub> é maior do que a obtida para o CO<sub>2</sub>, evidenciando a maior afinidade do adsorvente por tal molécula. Os valores obtidos para ambos os componentes se encontram na mesma ordem de grandeza de dados reportados na literatura, tanto para carbonos ativados (GRAY *et al.*, 1990; RIOS *et al.*, 2014; YI *et al.*, 2014; BELL *et al.*, 2021), como também para outros materiais utilizados comercialmente, como zeólitas (MATITO-MARTOS *et al.*, 2014) e MOFs (ASADI *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016; FAN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020; BRANDT *et al.*, 2021).

### 6.3 Adsorção em leito fixo

#### 6.3.1 Validação dos experimentos em leito fixo e da modelagem matemática

Os experimentos monocomponente em leito fixo para a adsorção de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> (ambos em He) foram conduzidos segundo as concentrações especificadas na Seção 4.2.4.2. (Tabela 02), nas temperaturas de 323,15 e 343,15 K e em pressões de aproximadamente 1,3 bar para a amostra de carbono ativado. De modo ideal, uma curva de *breakthrough* deve fornecer a mesma informação de equilíbrio de um ensaio de adsorção realizado, nas mesmas condições experimentais, em uma balança gravimétrica ou em um equipamento de medição a volume constante (WILKINS *et al.*, 2020). Uma vez que o método gravimétrico apresenta uma elevada acurácia em relação a medição de dados de equilíbrio, característica essa bastante difundida na literatura (FAKHER *et al.*, 2019; BASTOS-NETO *et al.*, 2020), este foi escolhido como referência para a validação dos experimentos em leito fixo. Para tal, foram realizadas comparações entre as quantidades adsorvidas calculadas a partir das curvas de *breakthrough* experimentais (Equação 10, Seção 4.2.4.3.) e as quantidades adsorvidas obtidas através de ensaios em uma balança de suspensão magnética (Figuras 07 e 08, Seção 6.2.). As Figuras 09 e 10 apresentam, respectivamente, as curvas de *breakthrough* monocomponente obtidas para o CO<sub>2</sub> e o SO<sub>2</sub>, bem como o comparativo entre as quantidades adsorvidas calculadas através das duas metodologias citadas.

Figura 09 - (a) Curvas de *breakthrough* de CO<sub>2</sub> em He (12 % vol. de CO<sub>2</sub> e 88 % vol. de He) nas temperaturas de 323,15 e 343,15 K para o C141-S; (b) Comparativo entre as quantidades adsorvidas obtidas a partir dos ensaios dinâmicos e gravimétricos

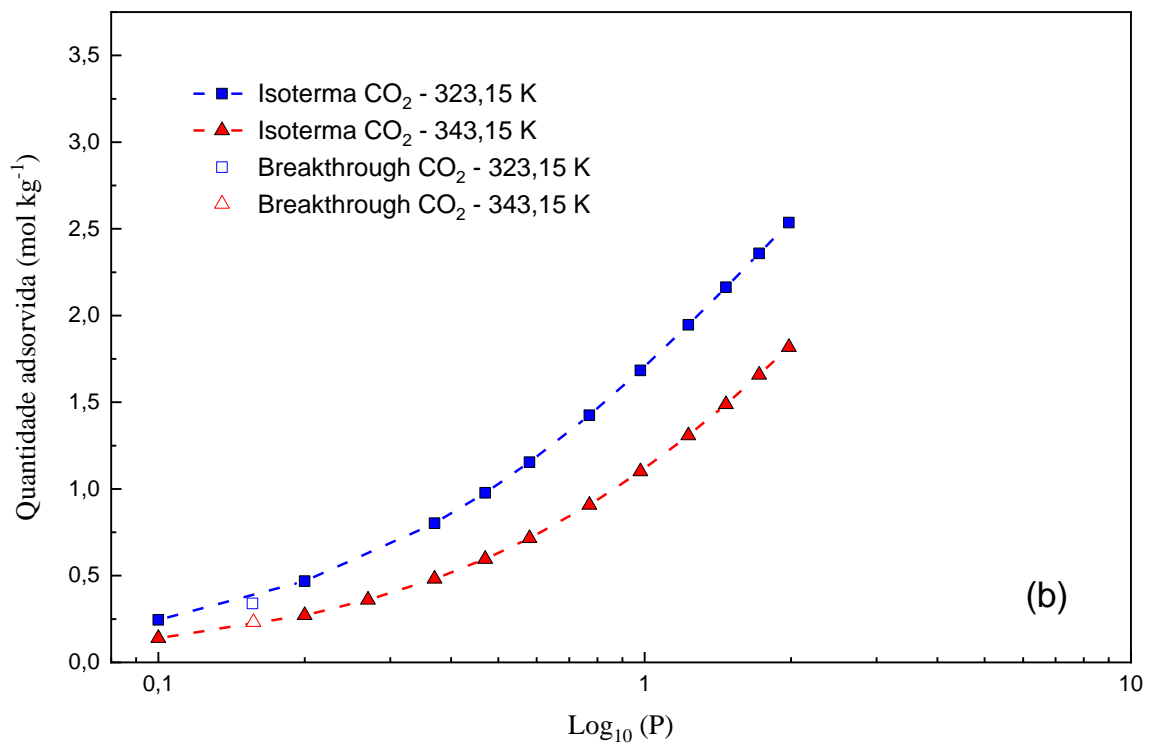
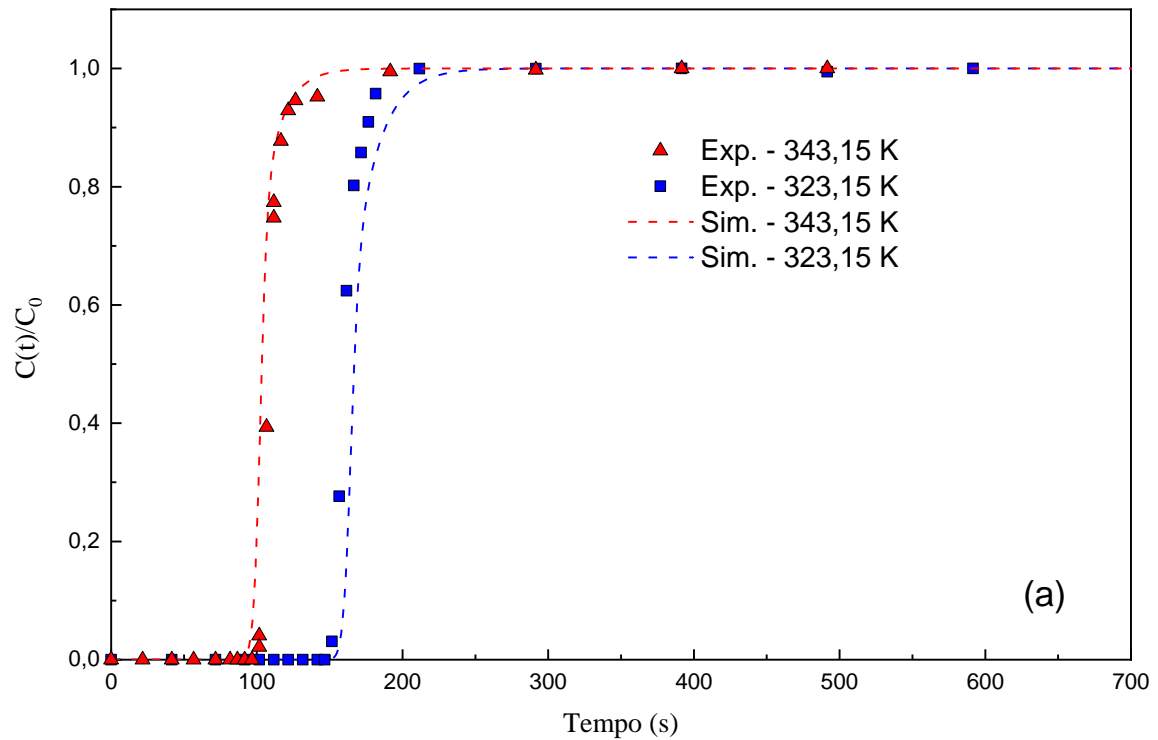
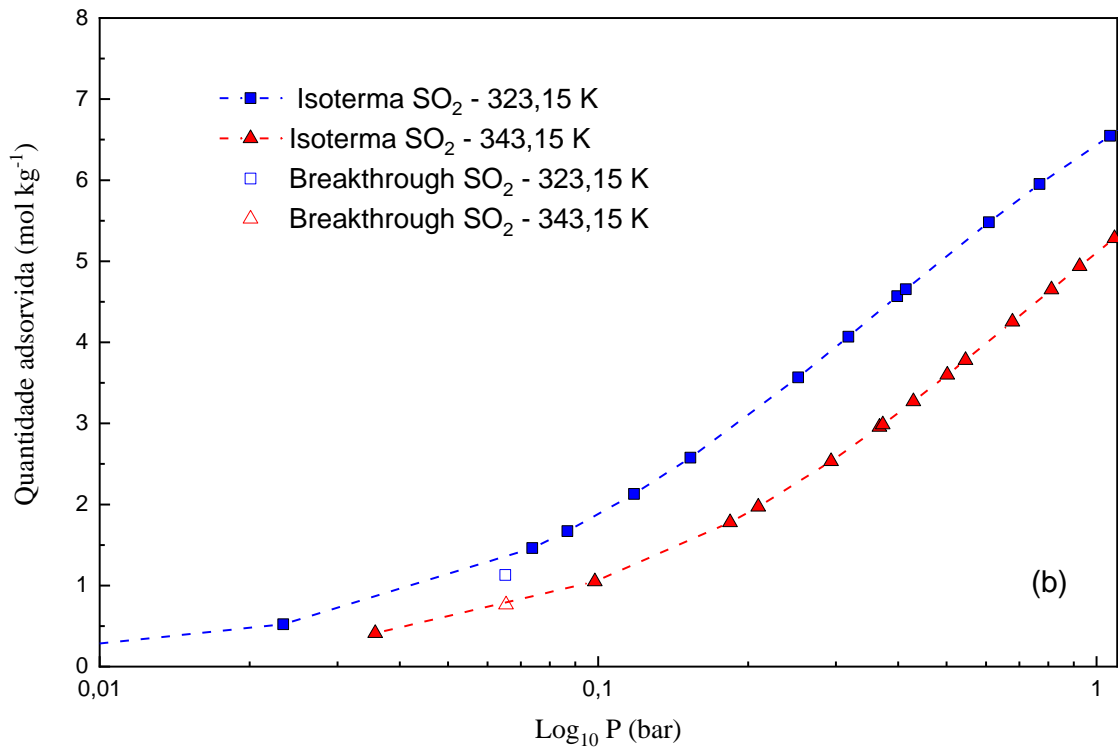
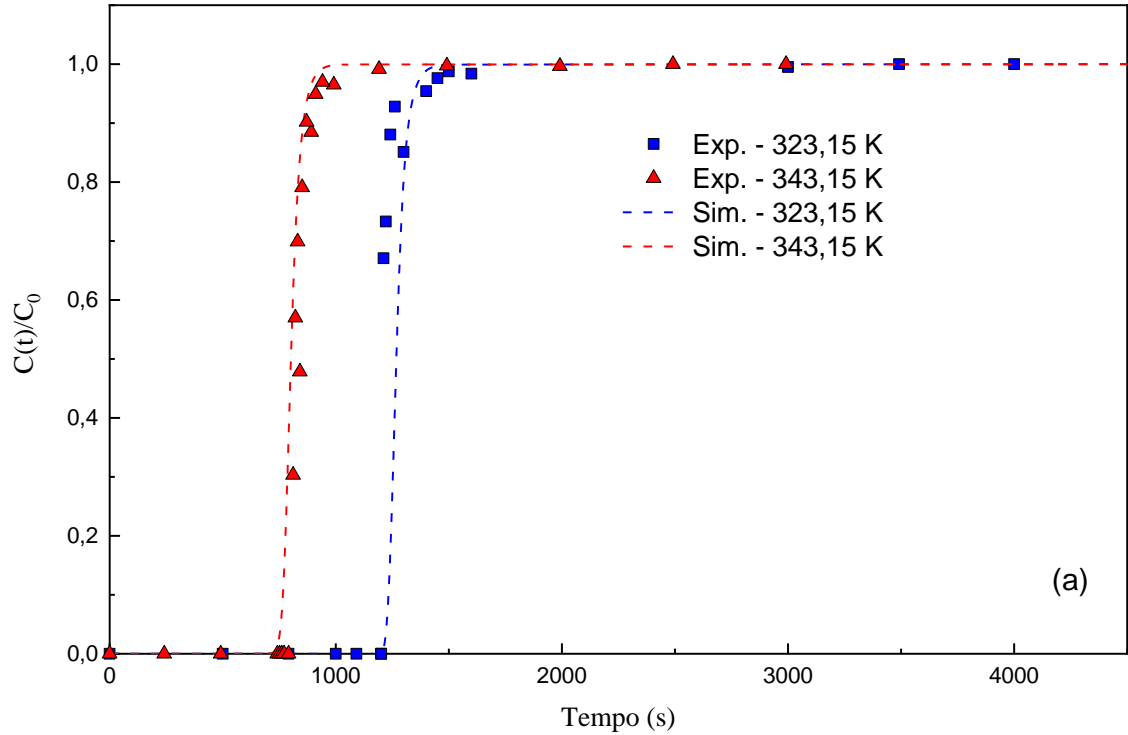




Figura 10 - (a) Curvas de *breakthrough* de SO<sub>2</sub> em He (5 % vol. de SO<sub>2</sub> e 95 % vol. de He) nas temperaturas de 323,15 e 343,15 K para o C141-S; (b) Comparativo entre as quantidades adsorvidas obtidas a partir dos ensaios dinâmicos e gravimétricos



Fonte: Autoria própria (2022).

A partir das Figuras 09(a) e 10(a), percebe-se que curvas de *breakthrough* obtidas para ambos os componentes apresentam um formato próximo ao de um degrau, característico de sistemas que apresentam isothermas de adsorção favoráveis (Figura 06(a), Seção 6.1), indicando uma baixa resistência a transferência de massa no interior dos poros do adsorvente (LUA *et al.*, 2009). Além disso é observado que, para todas as temperaturas avaliadas, os *breakpoints* das curvas de *breakthrough* de SO<sub>2</sub> foram maiores do que aqueles observados para o CO<sub>2</sub>, visto a maior afinidade de adsorção do SO<sub>2</sub> com o C141-S, proporcionando assim, um maior tempo de retenção dessas moléculas no interior do leito. As Figuras 09(b) e 10(b) demonstram que as quantidades adsorvidas determinadas a partir do método dinâmico (leito fixo), para as temperaturas de 323,15 e 343,15 K, é bastante próxima às quantidades adsorvidas obtidas através do método gravimétrico (isothermas de adsorção).

Os efeitos térmicos gerados pela adsorção de ambos os componentes são parâmetros importantes, e devem ser considerados em processos de adsorção em grande escala. Ao serem adsorvidas, as moléculas tendem a liberar uma certa quantidade de energia, refletindo no aumento de temperatura do sistema. Esse aumento de temperatura se dará até o momento em que se atinja a saturação do leito empacotado, que entrará em equilíbrio térmico com as vizinhanças do sistema com o passar do tempo (NUHNEN *et al.*, 2020). Esse efeito pode ser percebido ao compararmos os calores isostéricos ( $\Delta H_i^{iso}$ ) de ambos os componentes (Tabela 08), onde constata-se que o SO<sub>2</sub> apresenta uma maior liberação de energia (30,60 kJ mol<sup>-1</sup>) em relação ao CO<sub>2</sub> (26,97 kJ mol<sup>-1</sup>) quando ambos são adsorvidos nas mesmas condições de pressão e temperatura.

É perceptível também, através das Figuras 09(a) e 10(a), que o modelo matemático implementado descreve satisfatoriamente a adsorção monocomponente em leito fixo, permitindo a análise do sistema em diferentes condições experimentais. Isso demonstra que a aproximação LDF, utilizada para descrever a resistência a transferência de massa no interior dos poros do adsorvente, pode ser adotada sem que haja uma perda significativa na predição da adsorção dinâmica em leito fixo. O formato da curva de *breakthrough* está diretamente relacionado com a taxa de transferência de massa, uma vez que a inclinação da curva se torna mais acentuada com o aumento do coeficiente global de transferência de massa ( $k_{LDF}$ ), devido à diminuição da resistência a transferência de massa. Isso resulta em uma taxa de adsorção mais rápida (AGUILERA *et al.*, 2016). Logo, o parâmetro de difusão  $D_c/r_c^2$  foi estimado a partir do ajuste aos dados experimentais das curvas de *breakthrough*, apresentando valores (0,216 e 0,045 s<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, respectivamente) na mesma ordem de grandeza que os valores apresentados por Lua *et al.* (2009), Dantas *et al.* (2011), Rios *et al.* (2014) e Dupre *et al.* (2019)

para carbonos ativados. Tal parâmetro foi mantido constante ao longo do leito em todas as temperaturas avaliadas.

Tendo em vista os resultados apresentados, percebe-se através dos valores adquiridos para as temperaturas de 323,15 e 343,15 K, que as quantidades adsorvidas obtidas por meio do método dinâmico são bem próximas daquelas obtidas por meio do método estático. Portanto, pode-se concluir que a unidade de leito fixo é capaz de fornecer resultados confiáveis para o desenvolvimento experimental do presente estudo.

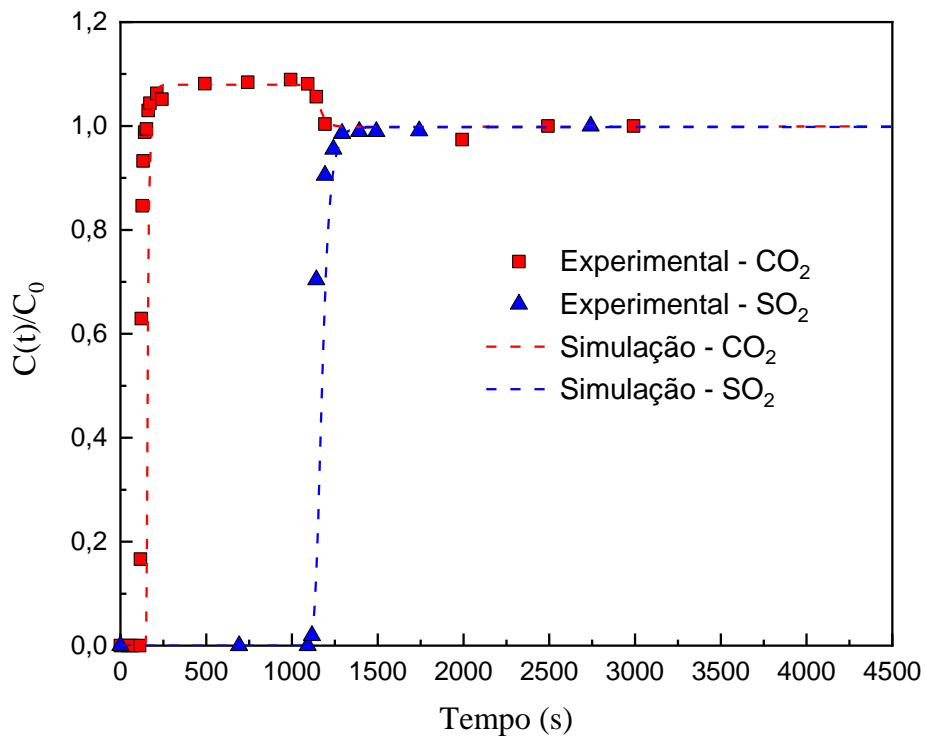
### 6.3.2 Dinâmica de adsorção multicomponente

A dinâmica de adsorção multicomponente foi avaliada experimentalmente através de um ensaio realizado na temperatura de 323,15 K, pressão de 1,3 bar e composição de 12 % de CO<sub>2</sub> + 5 % de SO<sub>2</sub> diluídos em He. Tais parâmetros foram definidos de forma a se obter uma condição próxima às encontradas no cenário de pós-combustão. Segundo Rackley *et al.* (2017a), o SO<sub>2</sub> está presente em gases de combustão em concentrações que variam entre 500 e 5000 ppmv. Entretanto, devido às limitações experimentais já mencionadas no decorrer desta dissertação, optou-se por utilizar a menor concentração de SO<sub>2</sub> possível, no caso 5 % do gás na mistura. Apesar de a concentração desse componente estar em valores acima daqueles reportados na literatura, tal experimento permite verificar a qualidade do modelo matemático implementado em relação à predição da adsorção multicomponente. Uma vez validado, o modelo matemático poderá ser utilizado para simular o desempenho do sistema estudado neste trabalho em diferentes condições, reduzindo os diversos custos que estão associados aos testes experimentais em laboratório ou em plantas piloto. Tendo isso em vista, a Figura 11 apresenta a curva de *breakthrough* obtida para o sistema CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + He em carbono ativado nas condições mencionadas, bem como a curva de *breakthrough* obtida através da simulação desse processo.

Percebe-se, a partir da Figura 11, que, no início do processo, ambos os componentes são retidos no interior do leito adsorvente, até que, em um tempo próximo de 120 segundos, o CO<sub>2</sub> passa a ser detectado na saída do leito, enquanto o SO<sub>2</sub> permanece sendo adsorvido até o tempo de aproximadamente 1100 segundos. Isso indica que, mesmo estando presente em uma concentração mais baixa, e, conseqüentemente, em uma menor pressão parcial em relação ao CO<sub>2</sub>, o dióxido de enxofre apresenta uma maior quantidade adsorvida na condição experimental avaliada, visto que este gás apresenta um maior tempo de retenção no interior do leito. Tal fato, como já mencionado, é atribuído à uma combinação da estrutura microporosa do C141-S e às

fortes interações de dispersão existentes entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente, dada as características de elevada polarizabilidade e momento dipolar da molécula de  $\text{SO}_2$  (BAI *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2021).

Figura 11 - Curva de *breakthrough*  $\text{CO}_2$ - $\text{SO}_2$  em He (12 % vol.  $\text{CO}_2$ , 5 % vol.  $\text{SO}_2$ , 83 % vol. He) a 1,3 bar e 323,15 K para o C141-S. Símbolos são os dados experimentais e linhas são dados simulados



Fonte: Autoria própria (2022).

Ao realizarmos uma comparação entre a Figura 11 e o sistema monocomponente apresentado na Figura 09(a), percebe-se que, para as mesmas condições de pressão e temperatura, houve uma diminuição no tempo de retenção do  $\text{CO}_2$  de cerca de 30 segundos, indicando uma redução da capacidade de adsorção em relação a esse componente. Isso sugere a existência de competição pelos sítios ativos do adsorvente, dada a maior preferência de adsorção do material pelo  $\text{SO}_2$ , como visto em seções anteriores. Observa-se ainda que a curva de *breakthrough* obtida apresenta o comportamento característico daquele esperado para um sistema multicomponente, onde o *overshoot* evidencia ainda mais a competição pelos sítios ativos do adsorvente e uma maior preferência de adsorção por um componente em relação ao outro. Tal fenômeno, caracterizado por valores de concentração relativa ( $C(t)/C_0$ ) superiores a 1,0, para o componente mais fracamente adsorvido ( $\text{CO}_2$ ), ocorre devido a este se deslocar mais rapidamente pelo leito em relação ao componente mais fortemente adsorvido ( $\text{SO}_2$ ). Logo,

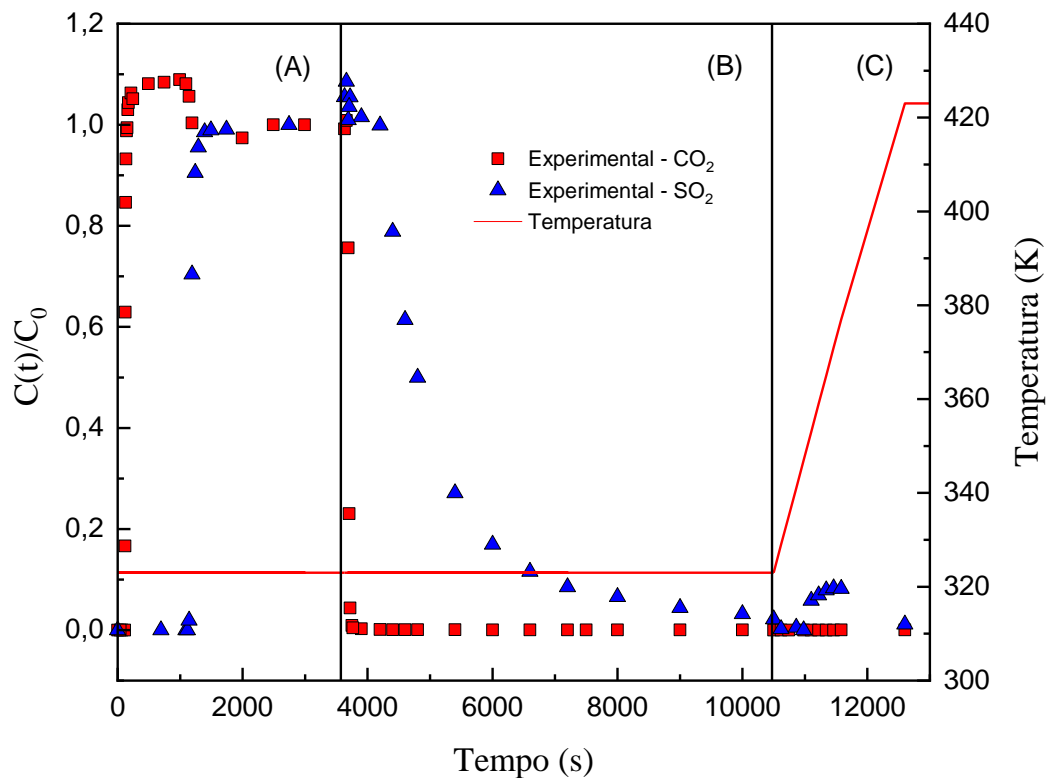
à medida que a frente de adsorção do dióxido de enxofre se desloca no interior do leito, alcançando as zonas por onde o CO<sub>2</sub> já passou, o SO<sub>2</sub> tende a substituir algumas das moléculas de CO<sub>2</sub> já adsorvidas, havendo assim um aumento momentâneo na concentração desse componente em relação a sua concentração de alimentação. Tal fenômeno ocorre até que o SO<sub>2</sub> atinja o seu *breakpoint* e comece a ser detectado na saída do leito (CZYŚEWSKI *et al.*, 2013; WILKINS *et al.*, 2020).

Através da curva de *breakthrough* multicomponente e seguindo a metodologia descrita na Seção 4.2.4.3, foram calculadas as quantidades adsorvidas para ambos os componentes. É observado que, apesar do *breakpoint* do dióxido de carbono ser similar ao obtido na curva monocomponente, o *overshoot*, causado pelo retorno de algumas moléculas de CO<sub>2</sub> à fase fluida, faz com que a quantidade de dióxido de carbono retida dentro do leito seja igual a 0,09 mol kg<sup>-1</sup>, valor inferior ao observado a partir da curva monocomponente para o CO<sub>2</sub>. Enquanto isso, o SO<sub>2</sub> apresenta uma quantidade adsorvida de 1,01 mol kg<sup>-1</sup> para o ensaio de mistura. Esse resultado demonstra uma redução da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 73 %, quando comparado com o valor obtido para o sistema CO<sub>2</sub> + He nas mesmas condições (0,34 mol kg<sup>-1</sup>), indicando que o SO<sub>2</sub> é capaz de influenciar negativamente a captura de CO<sub>2</sub> durante o processo de adsorção.

Além da etapa de adsorção apresentada na Figura 11, a etapa de dessorção de ambos os componentes também foi avaliada de forma experimental com o intuito de estimar os potenciais impactos do dióxido de enxofre em processos cíclicos de adsorção para a captura de CO<sub>2</sub>. Para isso, utilizou-se um fluxo de He de 83 mL min<sup>-1</sup> como forma de diminuir a pressão parcial dos adsorbatos e favorecer a dessorção destes gases. Posteriormente, para verificar a existência de componentes ainda adsorvidos no carbono ativado, o sistema foi submetido a uma rampa de temperatura de 3 K min<sup>-1</sup> até 150 °C, monitorando-se as concentrações de ambos os componentes até que os mesmos não fossem mais detectados. A Figura 12 apresenta as curvas de dessorção obtidas a partir da eluição com He (Figura 12(b)) e a partir da rampa de temperatura (Figura 12(c)). A partir da Figura 12(b), onde temos a etapa de dessorção utilizando apenas a passagem de He, observa-se a imediata diminuição da concentração de ambos os componentes no interior leito, onde é perceptível que a simples diminuição da pressão parcial de CO<sub>2</sub> é suficiente para remover todo o gás adsorvido no interior da coluna. O mesmo não acontece para o dióxido de enxofre, onde é possível observar uma tendência mais dispersa da concentração desse componente em função do tempo. Tal fato ocorre devido às fortes interações existentes entre a molécula de SO<sub>2</sub> e a superfície do carbono ativado. Além disso, o fato de o

dióxido de enxofre possuir uma menor volatilidade, dada a sua maior temperatura crítica, torna a etapa de dessorção desse componente ainda mais dificultosa.

Figura 12 - Perfil de concentração CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> em He (12 % vol. CO<sub>2</sub>, 5 % vol. SO<sub>2</sub>, 83 % vol. He) para a etapa de adsorção (A), dessorção utilizando eluição com He (B) e dessorção utilizando uma rampa de temperatura (C)



Fonte: Autoria própria (2022).

A Tabela 09 apresenta as quantidades adsorvidas e dessorvidas de cada componente e em cada etapa apontada na Figura 12. Tais resultados evidenciam que todo o CO<sub>2</sub> é removido na etapa de dessorção (B), onde é utilizada apenas a passagem de um gás inerte para provocar a diminuição da pressão parcial desse componente no interior da coluna. Já para o dióxido de enxofre, a eluição com He provoca a remoção de aproximadamente 93 % das moléculas retidas no leito, havendo a necessidade de uma ação adicional para remover o SO<sub>2</sub> remanescente. A utilização de uma rampa de temperatura demonstrou ser um método eficiente para tal, removendo todo o SO<sub>2</sub> ainda retido no interior do leito como observado na etapa de dessorção (C). Esse resultado demonstra, assim como observado para as isotermas de equilíbrio, que o processo de adsorção de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> no C141-S é completamente reversível, indicando que a captura de ambos os componentes pode ser realizada através de processos cíclicos de adsorção

do tipo VSA (do inglês, *Vacuum Swing Adsorption*) ou TSA (do inglês, *Temperature/Thermal Swing Adsorption*).

Tabela 09 - Quantidades adsorvidas e dessorvidas calculadas para o sistema CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> avaliado experimentalmente

Componente	Etapa	Quantidade adsorvida/dessorvida (mol kg <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub>	(A)	0,091
	(B)	0,088
	(C)	-
SO <sub>2</sub>	(A)	1,013
	(B)	0,938
	(C)	0,077

Fonte: Autoria própria (2022).

No que diz respeito à modelagem da dinâmica da adsorção em leito fixo, a comparação entre os dados experimentais e a simulação foi realizada como forma de validação do modelo para o sistema multicomponente (Figura 11). Avaliando a curva de *breakthrough* obtida para o CO<sub>2</sub>, percebe-se que a simulação reproduz bem aos dados experimentais, descrevendo satisfatoriamente tanto o momento de *breakpoint*, como o *overshoot* observado durante os ensaios em leito fixo para esse componente. O mesmo é observado para a curva de SO<sub>2</sub>, havendo boa concordância entre os dados experimentais e a simulação de processo. Tal resultado demonstra que o modelo matemático implementado é capaz de fornecer resultados confiáveis, podendo ser utilizado para descrever o comportamento do sistema em diferentes condições de pressão, temperatura e concentração. A Tabela 10 apresenta os parâmetros utilizados na simulação.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo utilizados na simulação a 323,15 K para o carbono ativado C141-S

Parâmetros do modelo	
Leito	
$d_{in}$ (m)	0,005
$L$ (m)	0,25
$\alpha_w$ (m <sup>-1</sup> )	833
$\alpha_{wL}$ (m <sup>-1</sup> )	991

$\varepsilon$	0,57
$\rho_L$ (kg m <sup>-3</sup> )	0,46
$\rho_w$ (kg m <sup>-3</sup> )	7833
<b>Partícula</b>	
$r_p$ (m)	3,99 x 10 <sup>-4</sup>
$\rho_p$ (kg m <sup>-3</sup> )	2024
$\varepsilon_p$	0,48
<b>Transferência de massa</b>	
$D_{ax}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	5,10 x 10 <sup>-5</sup>
$D_c/r_c^2 - CO_2$ (s <sup>-1</sup> )	0,06
$D_c/r_c^2 - SO_2$ (s <sup>-1</sup> )	0,046
<b>Transferência de energia</b>	
$\tilde{c}_{p,g}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	23,97
$\tilde{c}_{v,g}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	15,67
$\tilde{c}_{v,g,CO_2}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	29,76
$\tilde{c}_{v,g,SO_2}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	34,85
$\tilde{c}_{v,g,He}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	12,47
$\hat{c}_{p,w}$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	502,08
$k_g$ (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,10
$h_w$ (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	75,82
$U$ (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	0,06
$\lambda$ (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,76
<b>Transferência de momento</b>	
$u^{inlet}$ (m s <sup>-1</sup> )	0,078
$P^{out}$ (bar)	1,31
$\mu$ (Pa s)	2,09 x 10 <sup>-5</sup>

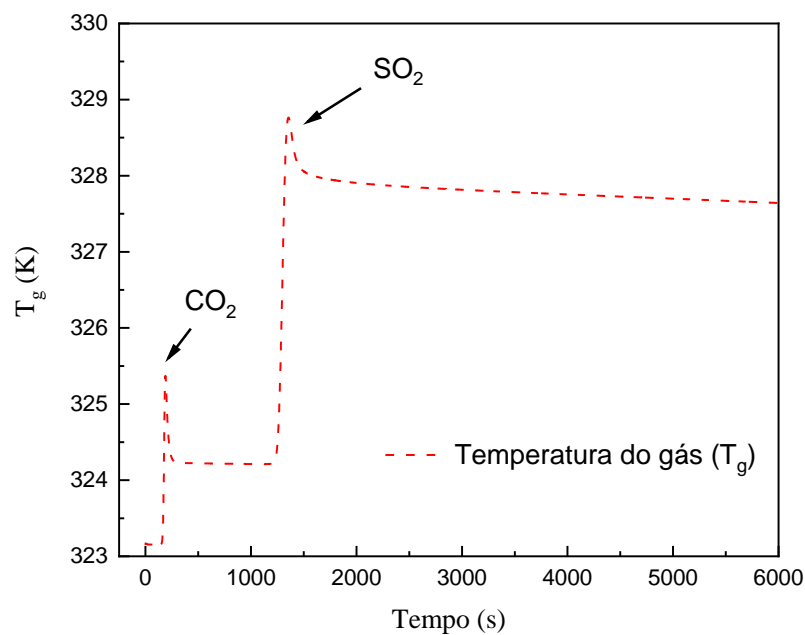
Fonte: Autoria própria (2022).

Tendo em vista o bom ajuste aos dados experimentais, a modelagem do sistema dinâmico também foi utilizada como ferramenta para avaliar os efeitos térmicos de cada componente na temperatura interna do leito. Por se tratar de um fenômeno exotérmico, o calor gerado durante a adsorção no leito faz com que a temperatura das partículas de adsorvente e da fase fluida aumentem, dificultando o processo de fisissorção e consequentemente impactando na capacidade de retenção do leito. A Figura 13 exibe o perfil de temperatura do gás simulado



( $T_g$ ) para o ensaio de adsorção multicomponente apresentado nesta seção. Nela, observa-se a existência de dois picos que coincidem com o *breakpoint* de cada componente, sendo o primeiro correspondente ao calor gerado pela adsorção do  $\text{CO}_2$  (componente menos adsorvido), e o segundo ao calor gerado pela adsorção de  $\text{SO}_2$  (componente mais preferencialmente adsorvido). Além disso, percebe-se que a adsorção de  $\text{SO}_2$  gera um aumento de aproximadamente 5 K, enquanto o  $\text{CO}_2$  apresenta um aumento de apenas 2 K. Tal fato é esperado dada a diferença entre a entalpia isostérica de adsorção ( $\Delta H_i^{iso}$ ) de cada componente, onde é visto que o  $\text{SO}_2$  apresenta uma maior quantidade de energia liberada ( $30,60 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) quando comparado com o  $\text{CO}_2$  ( $26,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Figura 13 - Perfil de temperatura do gás na saída do leito obtido através da simulação do sistema



Fonte: Autoria própria (2022).

Como já observado, o dióxido de enxofre é capaz de influenciar negativamente na captura do dióxido de carbono durante o processo de adsorção, competindo pelos sítios de adsorção e deslocando parte do  $\text{CO}_2$  previamente adsorvido. Entretanto, para estimar o comportamento real desse sistema, é necessária a avaliação desses impactos em concentrações de  $\text{SO}_2$  mais próximas aquelas encontradas no cenário de pós combustão (500 – 5000 ppmv). Tendo em vista que o modelo matemático implementado fornece boa concordância com os dados experimentais, com visto na Figura 11, a estimativa dos impactos do  $\text{SO}_2$  na capacidade

de retenção do CO<sub>2</sub> em tais condições foi realizada a partir dos resultados obtidos através da simulação de processos.

### 6.3.3 Impacto do SO<sub>2</sub> na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub>

Levando em consideração os resultados apresentados na seção anterior, o modelo matemático foi usado para estimar os impactos do SO<sub>2</sub> na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> no carbono ativado C141-S, em leito fixo. Para isso, foram realizadas simulações na mesma condição de pressão e temperatura daquela utilizada para obter a curva de *breakthrough* multicomponente experimental apresentada anteriormente ( $T = 323,15 \text{ K}$  e  $P_{\text{total}} = 1,3 \text{ bar}$ ), variando apenas a composição da mistura em relação ao SO<sub>2</sub> nas proporções de 2 % vol, 5000 ppmv e 2000 ppmv diluídos em He. A Tabela 11 apresenta, de forma resumida, as situações avaliadas bem como suas respectivas composições de mistura. Uma vez obtidas as curvas de *breakthrough* nas condições mencionadas, as quantidades adsorvidas de CO<sub>2</sub> foram calculadas a partir da metodologia descrita na Seção 4.2.4.3, estimando-se então o impacto do SO<sub>2</sub> na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub>.

Tabela 11 - Composições de mistura avaliadas para estimar o impacto do SO<sub>2</sub> na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> utilizando o C141-S, na temperatura de 323,15 K e pressão de 1,3 bar

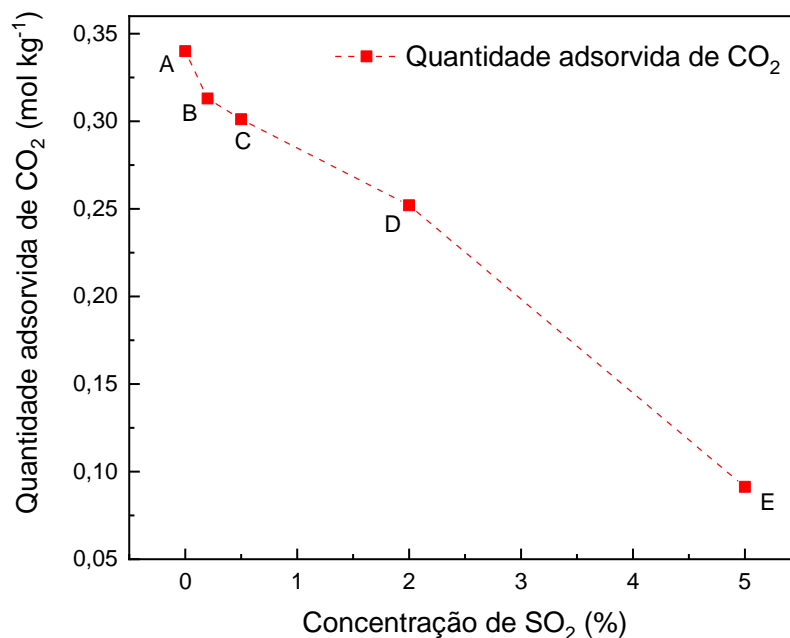
<b>Caso</b>	<b>Mistura gasosa</b>	<b>Método de obtenção</b>
Caso A	12 % CO <sub>2</sub> + He	Experimental
Caso B	12 % CO <sub>2</sub> + 2000 ppm SO <sub>2</sub> + He	Simulação
Caso C	12 % CO <sub>2</sub> + 5000 ppm SO <sub>2</sub> + He	Simulação
Caso D	12 % CO <sub>2</sub> + 2 % SO <sub>2</sub> + He	Simulação
Caso E	12 % CO <sub>2</sub> + 5 % SO <sub>2</sub> + He	Experimental

Fonte: Autoria própria (2022).

A Figura 14 apresenta os valores obtidos para a capacidade de retenção de dióxido de carbono em função da concentração de dióxido de enxofre presente nas misturas estudadas. A partir desses resultados, percebe-se que há um aumento da capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> à medida que a concentração de SO<sub>2</sub> diminui, assim como esperado. Isso ocorre uma vez que, estando o SO<sub>2</sub> em concentrações cada vez mais baixas e, conseqüentemente, em menores pressões parciais, a influência da competição pelos sítios ativos do adsorvente tende a ser

menor, resultando em uma quantidade de moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorvidas cada vez mais próxima daquela verificada para o sistema monocomponente ( $\text{CO}_2 + \text{He}$ ) nas mesmas condições (LUA *et al.*, 2009; DENG *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2012; YI *et al.*, 2014). Além disso, em misturas contendo concentrações mais baixas de dióxido de enxofre, o número de moléculas de  $\text{CO}_2$  deslocadas tende a ser menor, favorecendo a retenção desse componente no interior do leito. Isso sugere que mesmo apresentando fortes interações com o adsorvente, as moléculas de  $\text{SO}_2$  não conseguem remover tão facilmente o  $\text{CO}_2$  adsorvido previamente. Segundo Tan *et al.* (2015), tal troca não pode ser realizada tão facilmente, embora a energia de ligação do  $\text{SO}_2$  com os sítios ativos do material seja maior, quando comparada com o  $\text{CO}_2$ . Os autores justificam esse comportamento demonstrando, através de simulação molecular, que no caso em que o  $\text{CO}_2$  é previamente carregado na amostra, o  $\text{SO}_2$  é adsorvido em um sítio de adsorção secundário próximo aquele onde o  $\text{CO}_2$  está ligado, estabelecendo-se uma barreira energética que dificulta a substituição  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ . É possível ainda a existência de efeitos estéricos, visto que o  $\text{SO}_2$  apresenta um maior diâmetro cinético (4,1 Å), quando comparado ao  $\text{CO}_2$  (3,3 Å), fazendo com que este não consiga deslocar o  $\text{CO}_2$  adsorvido nos microporos mais estreitos do material.

Figura 14 - Quantidades adsorvidas de  $\text{CO}_2$  calculadas a partir das curvas de *breakthrough* obtidas para cada caso avaliado



Fonte: Autoria própria (2022).

Ainda em relação ao  $\text{CO}_2$ , a partir dos dados apresentados na Figura 14, é observado que em elevadas concentrações de  $\text{SO}_2$  (Casos D e E), a capacidade de retenção do

CO<sub>2</sub> no material adsorvente tende a ser bastante afetada, havendo uma diminuição de cerca de 26 e 73% para esses casos respectivamente. Entretanto, percebe-se que na faixa de concentração típica do cenário de pós-combustão (Casos B e C), tem-se uma redução de apenas 7 e 11 %, respectivamente, na capacidade de retenção de CO<sub>2</sub>. A literatura ainda é escassa sobre como a presença do SO<sub>2</sub> influencia a capacidade de retenção do CO<sub>2</sub>. Entretanto, Czyzewski *et al.* (2013) reporta uma diminuição de até 52 % na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> quando 2000 ppm de SO<sub>2</sub> está presente na mistura, utilizando amostras de carbono ativado contendo CaO e MgO. Comparando o valor reportado com aquele obtido neste trabalho, percebe-se que, utilizando o C141-S com material adsorvente, o dióxido de enxofre exibe impacto relativamente baixo na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub>. Aliado ao fato de ambas as moléculas demonstrarem completa dessorção nas condições avaliadas, os resultados sugerem que a captura tanto do dióxido de carbono como do dióxido de enxofre pode ser realizada em uma única etapa/equipamento, excluindo-se a necessidade de uma unidade de pré-tratamento para a remoção de SO<sub>2</sub> (DING *et al.*, 2012). Para captura de CO<sub>2</sub> em processos VPSA (do inglês, *Vacuum Pressure Swing Adsorption*), a literatura reporta que a instalação de uma seção de pré-tratamento para a remoção de SO<sub>2</sub> tende a ser menos oneroso do que aceitar a degradação do adsorvente nos casos em que o dióxido de enxofre está presente no gás de combustão (ISHIBASHI *et al.*, 1996; MAJCHRZAK-KUCĘBA *et al.*, 2021). Ainda que o SO<sub>2</sub> tenha pouca interferência na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> e que os resultados não forneçam nenhum indício de desativação do material adsorvente, para que o sistema seja capaz de operar em uma única etapa, outros parâmetros precisam ser avaliados para se chegar às condições ótimas de operação.

### 6.3.4 Seletividade de adsorção SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

A seletividade de adsorção é um parâmetro chave que fornece indícios acerca da eficácia de separação de um adsorvente para uma dada mistura, demonstrando o quanto um componente é preferencialmente adsorvido em relação ao outro (KRISHNA *et al.*, 2020). Tendo isso em vista, é fundamental avaliar se o modelo IAST é adequado para prever a seletividade de adsorção da mistura SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> em um leito fixo recheado com o carbono ativado C141-S. Dessa forma, a seletividade SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> foi calculada a partir das curvas de *breakthrough* experimentais ( $S_{SO_2-CO_2}^{brk}$ ) e comparada com os valores de seletividade obtidos pelo modelo IAST. Para tal, avaliou-se, inicialmente, a seletividade de adsorção calculada a partir do modelo

IAST em conjunto com a equação de Langmuir ( $S_{SO_2-CO_2}^{IAST-L}$ ). Nesse caso, a equação de Langmuir foi adotada para descrever a quantidade adsorvida no cálculo da pressão de espalhamento presente no modelo IAST. Além disso, também foi avaliada a capacidade de predição da seletividade a partir da equação de Langmuir Estendido (Equação 06, Seção 4.2.3) ( $S_{SO_2-CO_2}^{LE}$ ), dada a sua vasta aplicação e simplicidade (OLADIPO *et al.*, 2015). A Tabela 12 apresenta a comparação entre os valores de seletividade de adsorção do SO<sub>2</sub> em relação ao CO<sub>2</sub> para a mistura contendo 12 % vol. de CO<sub>2</sub>, 5 % vol. de SO<sub>2</sub> e 83 % vol. de He na temperatura de 323,15 K e pressão de 1,3 bar.

Tabela 12 - Seletividades de adsorção SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a 323,15 K e 1,3 bar calculadas a partir das curvas de *breakthrough*, do modelo IAST e Langmuir Estendido

Seletividade de adsorção SO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Valores
$S_{SO_2-CO_2}^{brk}$	26,62
$S_{SO_2-CO_2}^{IAST-T}$	15,34
$S_{SO_2-CO_2}^{IAST-L}$	9,63
$S_{SO_2-CO_2}^{LE}$	9,01

Fonte: Autoria própria (2022).

A partir dos dados apresentados na Tabela 12, percebe-se que há uma divergência significativa entre os valores de  $S_{SO_2-CO_2}^{IAST-L}$  e  $S_{SO_2-CO_2}^{brk}$ , assim como entre  $S_{SO_2-CO_2}^{LE}$  e  $S_{SO_2-CO_2}^{brk}$ . Uma vez que a capacidade de predição do modelo IAST depende fortemente do modelo de equilíbrio utilizado e da qualidade do ajuste obtido para descrever as isotermas de adsorção dos componentes puros (RIOS *et al.*, 2013), avaliou-se uma segunda equação de modelo de adsorção para ser usada em conjunto com o modelo IAST. Dessa forma, a equação de equilíbrio de Toth também foi testada para uso no modelo IAST durante a predição da seletividade de adsorção ( $S_{SO_2-CO_2}^{IAST-T}$ ). A partir dos resultados obtidos, observou-se que a equação de Toth exibiu um melhor ajuste aos dados experimentais monocomponente quando comparado com o modelo de Langmuir, apresentando um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,999. Logo, a partir do uso da equação de Toth e dos seus parâmetros de equilíbrio no modelo IAST, constatou-se uma melhora da capacidade de predição do modelo, proporcionando, assim, um valor de seletividade

de menor desvio em relação ao valor encontrado utilizando o modelo de equilíbrio de Langmuir (ver Tabela 12).

Apesar da melhoria constatada, os desvios observados entre a seletividade experimental e a seletividade teórica ainda são consideráveis. Essa divergência pode estar relacionada ao fato de a seletividade experimental ter sido obtida a partir das quantidades adsorvidas determinadas a partir do método dinâmico, onde são observadas oscilações na temperatura do leito à medida que a frente de adsorção é deslocada, conforme visto na Seção 6.3.2, enquanto que o modelo IAST considera os parâmetros de equilíbrio monocomponentes obtidos a partir de dados isotérmicos. Embora os desvios entre as quantidades adsorvidas calculadas a partir das curvas de *breakthrough* e as determinadas em ensaios gravimétricos, como já mostrado, tenham sido muito pequenos, a seletividade de adsorção é um parâmetro que pode potencializar essas diferenças, caso seja calculada a partir das quantidades adsorvidas previstas, de cada componente da mistura, e que contenham um certo grau de imprecisão. Além disso, a literatura reporta que as estimativas fundamentadas no modelo IAST são apropriadas para condições de baixas pressões relativas, polaridades semelhantes e proximidade dos volumes moleculares dos componentes da mistura (BRANDT *et al.*, 2021). Entretanto, ainda que a adsorção competitiva seja influenciada pelos mecanismos de adsorção dos componentes puros com a superfície do adsorvente, esta também é influenciada pelas interações entre os componentes presentes na fase adsorvida e na fase sólida, o que pode gerar desvios nas estimativas obtidas através do método IAST e Langmuir Estendido (OLADIPO *et al.*, 2015; BELL *et al.*, 2021). Além do mais, os modelos de equilíbrio teóricos não são capazes de prever o deslocamento do componente mais fracamente adsorvido, tendendo a superestimar a quantidade adsorvida desse componente e provocando, conseqüentemente, desvios nos valores de seletividade obtidos.

Assim como neste trabalho, Rahimi *et al.* (2016), Zhang *et al.* (2018) e Zhang *et al.* (2019) também observaram que a seletividade calculada a partir do modelo IAST para um sistema contendo SO<sub>2</sub> apresentou valores divergentes em relação aqueles calculados a partir de dados experimentais. Os autores sugerem que a utilização do modelo IAST não é recomendada para os sistemas contendo moléculas de forte interação e polaridade, como o SO<sub>2</sub>. Além disso, segundo Wang *et al.* (2011), a aplicação do método IAST para descrever sistemas contendo componentes traços (da ordem de ppm) tende a gerar desvios ainda maiores. Apesar de haver uma divergência quantitativa entre os valores obtidos através do método IAST e os dados experimentais, alguns autores reportam que o método tem um desempenho adequado para

descrever tendências qualitativas da seletividade em função da pressão parcial do componente (PENG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

Embora o C141-S demonstre uma seletividade maior em relação ao SO<sub>2</sub>, os resultados indicam que, em condições próximas às encontradas no cenário de pós-combustão, o dióxido de enxofre apresenta pouca influência na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> em sistemas de captura através da adsorção em leito fixo. Além disso, a reversibilidade do processo através da diminuição da pressão ou do aumento de temperatura do sistema possibilita a regeneração do leito, permitindo a utilização do mesmo material durante vários ciclos de adsorção. Tais observações sugerem que ambos os componentes podem ser removidos em uma mesma etapa, evitando custos adicionais relacionados a implantação e manutenção de uma etapa de pré-tratamento no decorrer do processo. Ainda assim, outros fatores precisam ser avaliados para se chegar a uma resposta mais concreta, havendo a necessidade de avaliar a performance de outros materiais na eficiência de captura desses contaminantes, e o desempenho do sistema no que diz respeito aos efeitos de desativação durante os ciclos de adsorção/dessorção.

## 7 CONCLUSÕES

Visando estimar os efeitos do SO<sub>2</sub> na capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em condições de pós-combustão, foi avaliado a performance de um carbono ativado comercial (C141-S) na separação desses componentes através de processos dinâmicos em leito fixo. Para isso, foram obtidos dados de equilíbrio de adsorção de ambos os componentes puros e em mistura, em condições de pressão, temperatura e concentração típicas daquelas encontradas no cenário de pós-combustão. Além disso, um modelo matemático foi implementado para descrever o comportamento dinâmico do sistema utilizado e permitir a análise do sistema em diferentes condições. A seletividade de adsorção SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> também foi estimada através das curvas de *breakthrough* experimentais e comparada com a seletividades obtidas através dos métodos IAST e Langmuir Estendido.

Tendo isso em vista, a análise dos resultados permitiu as seguintes conclusões:

- O carbono ativado C141-S, através das isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K, demonstrou possuir uma estrutura porosa favorável para a adsorção tanto do CO<sub>2</sub> como do SO<sub>2</sub>, uma vez que apresenta uma distribuição de tamanho de poros adequada, elevada área superficial e microporosidade;
- Os dados de equilíbrio monocomponente obtidos na forma de isotermas e de curvas de *breakthrough* confirmam uma maior afinidade de adsorção pelo SO<sub>2</sub> em relação ao CO<sub>2</sub>, sugerindo que as interações de dispersão entre as moléculas de SO<sub>2</sub> e a superfície do adsorvente tendem a ser mais preponderantes do que aquelas apresentadas pelo CO<sub>2</sub>. Além disso, a adsorção de ambos os componentes aparenta ser predominantemente física, havendo uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura;
- Os efeitos térmicos ocasionados pela adsorção do SO<sub>2</sub> tendem a ser mais pronunciados do que aqueles apresentados pelo CO<sub>2</sub> durante os experimentos em leito fixo, uma vez que esse componente exibe uma maior entalpia isostérica ( $\Delta H_i^{iso}$ ) e, conseqüentemente, maior liberação de energia durante a adsorção;
- O modelo matemático implementado é capaz de descrever satisfatoriamente tanto a adsorção monocomponente em leito fixo, quanto também a adsorção multicomponente, permitindo a análise do sistema CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> em diferentes condições experimentais. Além disso, é visto ainda que a aproximação LDF pode ser adotada, não havendo uma perda significativa de precisão;



- Mesmo estando em menores concentrações, e, conseqüentemente, em menores pressões parciais, o SO<sub>2</sub> apresenta uma maior afinidade de adsorção em todos os casos avaliados. Logo, uma vez que o CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> apresentam *breakpoints* suficientemente diferentes, a separação desses componentes pode ser realizada em uma única unidade de adsorção em leito fixo;
- Tendo em vista que no cenário de pós-combustão o SO<sub>2</sub> está presente em baixas concentrações, os resultados sugerem que esse gás tem pouca influência na capacidade de retenção de CO<sub>2</sub> dentro do leito de adsorvente, havendo, por exemplo, uma diminuição de apenas 9 % na quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> no caso em que o SO<sub>2</sub> está presente na concentração de 2000 ppmv;
- Uma vez que o SO<sub>2</sub> apresenta pouca influência na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub>, e que a adsorção desses componentes tende a ser completamente reversível, é possível que ambos os componentes sejam capturados em uma única etapa/equipamento, não havendo a necessidade de uma unidade de pré-tratamento para a remoção de SO<sub>2</sub>. Entretanto, é necessário considerar os possíveis efeitos de desativação do leito por conta da presença do SO<sub>2</sub>, havendo a necessidade de avaliar outros parâmetros para se chegar a um consenso;
- Os modelos IAST e Langmuir Estendido demonstraram não ser adequados para as estimativas de seletividade em sistemas contendo moléculas de forte interação, como o SO<sub>2</sub>, apresentando desvios consideráveis em relação aos valores obtidos experimentalmente.

## 7.1 Trabalhos futuros

Como sugestões complementares para trabalhos futuros, propõe-se:

- Avaliar os efeitos térmicos da adsorção de SO<sub>2</sub>, monitorando a temperatura do leito durante os ensaios de adsorção, com o objetivo de possibilitar uma melhor avaliação do modelo em relação a isso;
- Realizar sucessivos ciclos de adsorção/dessorção com o intuito de avaliar os possíveis efeitos de desativação do material adsorvente;
- Utilizar ferramentas de simulação molecular com o intuito de realizar um estudo a nível molecular para avaliar a competição entre o CO<sub>2</sub> e o SO<sub>2</sub>.

## REFERÊNCIAS

AARON, Douglas *et al.* Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: a review. **Separation Science And Technology**, [S.L.], v. 40, n. 1-3, p. 321-348, 1 fev. 2005. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/ss-200042244>.

ABDULRASHEED, A.A. *et al.* Surface modification of activated carbon for adsorption of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>: a review of existing and emerging technologies. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 94, p. 1067-1085, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.011>.

ADEDOYIN, Festus *et al.* Structural breaks in CO<sub>2</sub> emissions: are they caused by climate change protests or other factors?. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 266, p. 110628, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110628>.

AGUILERA, P.G. *et al.* Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H<sub>2</sub>S adsorption from biogas: importance of axial dispersion for design. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 289, p. 93-98, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.075>.

AKSU, Z *et al.* Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 49, n. 3, p. 205-216, maio 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2005.09.014>.

ALQAHTANI, Mohammad S. *et al.* Regenerable solid molecular basket sorbents for selective SO<sub>2</sub> capture from CO<sub>2</sub>-rich gas streams. **Catalysis Today**, [S.L.], p. 1-9, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.069>.

ANDERSON, Ryther *et al.* Deep learning combined with IAST to screen thermodynamically feasible MOFs for adsorption-based separation of multiple binary mixtures. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 154, n. 23, p. 234102, 21 jun. 2021. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0048736>.

ASADI, T. *et al.* CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation by Adsorption using Nanoporous Metal organic

Framework Copper-Benzene-1,3,5-tricarboxylate Tablet. **Chemical Engineering and Technology**, v. 36, n. 7, p. 1231–1239, 2013. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201300046>.

ATANES, E. *et al.* Adsorption of SO<sub>2</sub> onto waste cork powder-derived activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 211-212, p. 60-67, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.043>.

BAI, Byong Chol *et al.* Metal impregnate on activated carbon fiber for SO<sub>2</sub> gas removal: assessment of pore structure, cu supporter, breakthrough, and bed utilization. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 509, p. 73-79, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.038>.

BASTOS-NETO, Moises *et al.* Adsorption. **Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology**, [S.L.], p. 1-59, 25 mar. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.0104191518212008.a01.pub3>.

BELL, Jon G. *et al.* Adsorption of Carbon Dioxide, Water Vapor, Nitrogen, and Sulfur Dioxide on Activated Carbon for Capture from Flue Gases: competitive adsorption and selectivity aspects. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 35, n. 9, p. 8102-8116, 29 mar. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00339>.

BERGER, M. *et al.* Desulfurization process: understanding of the behaviour of the CUO/SBA-15 type SO<sub>x</sub> adsorbent in the presence of NO/NO<sub>2</sub> and CO/CO<sub>2</sub> flue gas environmental pollutants. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 384, p. 123318, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.123318>.

BIRD, R.B., STEWART, W.E. e LIGHTFOOT, E.N., **Fenômenos de Transporte**, 2<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BOCSI, Robert *et al.* Characterization of the Effect of Programmed Aeration on Energy Efficiency of Microalgae Cultivation System. **World Journal Of Engineering And Technology**, [S.L.], v. 05, n. 03, p. 481-486, 2017. Scientific Research Publishing, Inc.. <http://dx.doi.org/10.4236/wjet.2017.53041>.

BOLIS, Vera *et al.* Fundamentals in Adsorption at the Solid-Gas Interface. Concepts and Thermodynamics. **Calorimetry And Thermal Methods In Catalysis**, [S.L.], p. 3-50, 2013. Springer Berlin Heidelberg. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5\\_1](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5_1).

BRANDT, Philipp *et al.* Comparative Evaluation of Different MOF and Non-MOF Porous Materials for SO<sub>2</sub> Adsorption and Separation Showing the Importance of Small Pore Diameters for Low-Pressure Uptake. **Advanced Sustainable Systems**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 2000285, 11 fev. 2021. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adsu.202000285>.

BRUNAUER, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309–319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

CASAS, N. *et al.* Fixed bed adsorption of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures on activated carbon: Experiments and modeling. **Adsorption**, [S.L.], v. 18, n. 2, p. 143–161, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-012-9389-z>.

CHAO, Cong *et al.* Post-combustion carbon capture. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 138, p. 110490, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2020.110490>.

CHEN, Bing *et al.* Performance analysis of solar-assisted CO<sub>2</sub> adsorption capture system based on dynamic simulation. **Solar Energy**, [S.L.], v. 209, p. 628-645, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.017>.

CHEN, Fuqiang *et al.* Deep Desulfurization with Record SO<sub>2</sub> Adsorption on the Metal–Organic Frameworks. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 143, n. 24, p. 9040-9047, 11 jun. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.1c02176>.

CHEN, Jiahui *et al.* An Ideal Absorbed Solution Theory (IAST) Study of Adsorption Equilibria of Binary Mixtures of Methane and Ethane on a Templated Carbon. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [S.L.], v. 56, n. 4, p. 1209-1212, 3 mar. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/je101099c>.

CZYŃSKI, Adam *et al.* On competitive uptake of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> from air by porous carbon containing CaO and MgO. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 226, p. 348-356, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.061>.

DANTAS, Tirza L.P. *et al.* Carbon dioxide–nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 169, n. 1-3, p. 11-19, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.026>.

DA SILVA, F.A. *et al.* A general package for the simulation of cyclic adsorption processes. **Adsorption**, [S.L.], v. 5, p. 229-244, maio 1999. <https://doi.org/10.1023/A:1008974908427>.

DENG, Hua *et al.* Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 188, p. 77-85, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.026>.

DIETRICH, Dennis *et al.* Metal–Organic Gels Based on a Bisamide Tetracarboxyl Ligand for Carbon Dioxide, Sulfur Dioxide, and Selective Dye Uptake. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 11, n. 21, p. 19654-19667, 7 maio 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.9b04659>.

DING, Lifeng *et al.* How Well Do Metal–Organic Frameworks Tolerate Flue Gas Impurities? **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 116, n. 43, p. 22987-22991, 17 out. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp308717y>.

DIVEKAR, Swapnil *et al.* Improved CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by layered bed Vacuum Swing Adsorption (VSA). **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 234, p. 115594, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.036>.

DIXON, A. G.; CRESSWELL, D. L. Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds. **AIChE Journal**, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 663–676, 1979. <https://doi.org/10.1002/aic.690250413>.

DO, D.D.. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Series on Chemical Engineering, vol. 2. Imperial College Press, London (1998).

DREISBACH, F. *et al.* Adsorption equilibria of CO/H<sub>2</sub> with a magnetic suspension balance: Purely gravimetric measurement. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 71, n. 1, p. 73-82, jan. 2003. Springer, Cham. <https://doi.org/10.1023/a:1022206031461>.

DUPRE, Kathleen R. *et al.* Investigation of computational upscaling of adsorption of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in fixed bed columns. **Adsorption**, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 773-782, 9 mar. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-019-00050-4>.

EDWARDS, M. F.; RICHARDSON, J. F. Gas dispersion in packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 23, n. 2, p. 109–123, 1968. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(68\)87056-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(68)87056-3).

FAKHER, Sherif *et al.* A review of carbon dioxide adsorption to unconventional shale rocks methodology, measurement, and calculation. **Sn Applied Sciences**, [S.L.], v. 2, n. 5, 2 dez. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s42452-019-1810-8>.

FAN, Ya Ling *et al.* High Adsorption Capacity and Selectivity of SO<sub>2</sub> over CO<sub>2</sub> in a Metal–Organic Framework. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 60, n. 1, p. 4-8, 17 dez. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02893>.

FINNEY, Karen N. *et al.* Carbon capture technologies. **Bioenergy With Carbon Capture And Storage**, [S.L.], p. 15-45, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-816229-3.00002-8>.

GABRIELLI, Paolo *et al.* The Role of Carbon Capture and Utilization, Carbon Capture and Storage, and Biomass to Enable a Net-Zero-CO<sub>2</sub> Emissions Chemical Industry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 59, n. 15, p. 7033-7045, 4 mar. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06579>.

GE, Kun *et al.* Modeling CO<sub>2</sub> adsorption dynamics within solid amine sorbent based on the fundamental diffusion-reaction processes. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 364, p. 328-339, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.183>.

GIMENO, Beatriz *et al.* Influence of SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> storage for CCS technology: evaluation of co<sub>2</sub>/so<sub>2</sub> co-capture. **Applied Energy**, [S.L.], v. 206, p. 172-180, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.048>.

GOMES, Vincent G. *et al.* Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 28, n. 2, p. 161-171, ago. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866\(02\)00064-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866(02)00064-3).

GRANDE, Carlos A. *et al.* Adsorption of Off-Gases from Steam Methane Reforming (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and N<sub>2</sub>) on Activated Carbon. **Separation Science And Technology**, [S.L.], v. 43, n. 6, p. 1338-1364, abr. 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01496390801940952>.

GRAY, P.G. *et al.* Adsorption and desorption of gaseous sorbates on a bidispersed particle with Freundlich isotherm. **Gas Separation & Purification**, [S.L.], v. 4, n. 3, p. 149-157, set. 1990. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214\(90\)80017-f](http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214(90)80017-f).

GUO, Yafei *et al.* Understanding the deactivation of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC for low-concentration CO<sub>2</sub> removal in the presence of trace SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 301, p. 325-333, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.011>.

INCROPERA *et. al.*, F.P.: **Fundamentals of Heat and Massa Transfer**, 7<sup>th</sup> edition. New York: John Wiley & Sons, 2014.

IPCC, 2005. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

ISHIBASHI, Michio *et al.* Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method. **Energy Conversion And Management**, [S.L.], v. 37, n. 6-8, p. 929-933, jun. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00279-0](http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904(95)00279-0).

JACOBS, John H. *et al.* Removal of Sulfur Compounds from Industrial Emission Using Activated Carbon Derived from Petroleum Coke. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 58, n. 40, p. 18896-18900, 25 set. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04443>.

KANNICHE, Mohamed *et al.* Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture. **Applied Thermal Engineering**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 53-62, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005>.

KHNIFIRA, M. *et al.* Combined DFT and MD simulation approach for the study of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption on graphite (111) surface in aqueous medium. **Current Research In Green And Sustainable Chemistry**, [S.L.], v. 4, p. 100085, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100085>.

KIM, Chaehoon *et al.* SO<sub>2</sub>-Resistant Amine-Containing CO<sub>2</sub> Adsorbent with a Surface Protection Layer. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 11, n. 18, p. 16586-16593, 18 abr. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.9b02831>.

KRISHNA, Rajamani *et al.* Elucidation of Selectivity Reversals for Binary Mixture Adsorption in Microporous Adsorbents. **Acs Omega**, [S.L.], v. 5, n. 15, p. 9031-9040, 7 abr. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c01051>.

KUPGAN, Grit *et al.* NLDFT Pore Size Distribution in Amorphous Microporous Materials. **Langmuir**, [S.L.], v. 33, n. 42, p. 11138-11145, 22 ago. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01961>.

LEUNG, Dennis Y.C. *et al.* An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 39, p. 426-443, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>.



LIANG, Zhiwu (Henry) *et al.* Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents. **International Journal Of Greenhouse Gas Control**, [S.L.], v. 40, p. 26-54, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.017>.

LIMA É.C., Adebayo M.A., Machado F.M. (2015) Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In: Bergmann C., Machado F. (eds) **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Carbon Nanostructures. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3).

LI, Gang *et al.* The role of water on postcombustion CO<sub>2</sub> capture by vacuum swing adsorption: bed layering and purge to feed ratio. **Aiche Journal**, [S.L.], v. 60, n. 2, p. 673-689, 21 nov. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.14281>.

LI, Zhi *et al.* Capture of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> from trace sulfur containing gas mixture by functionalized UiO-66(Zr) materials: a molecular simulation study. **Fluid Phase Equilibria**, [S.L.], v. 427, p. 259-267, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.07.020>.

LORENZ, K. *et al.* How to determine the correct sample volume by gravimetric sorption measurements. **Adsorption**, [S.L.], v. 19, p. 1117-1125, mar. 2013. Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9537-0>.

LUA, Aik Chong *et al.* Theoretical and experimental SO<sub>2</sub> adsorption onto pistachio-nut-shell activated carbon for a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 155, n. 1-2, p. 175-183, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.031>.

LUIS, Patricia *et al.* Recent developments in membrane-based technologies for CO<sub>2</sub> capture. **Progress In Energy And Combustion Science**, [S.L.], v. 38, n. 3, p. 419-448, jun. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2012.01.004>.

LUO, Lei *et al.* Adsorption Species Distribution and Multicomponent Adsorption Mechanism of SO<sub>2</sub>, NO, and CO<sub>2</sub> on Commercial Adsorbents. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 31, n. 10, p. 11026-11033, 25 set. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01422>.

MAJCHRZAK-KUCĘBA, I. *et al.* Treatment of flue gas in a CO<sub>2</sub> capture pilot plant for a commercial CFB boiler. **Energies**, [S.L.] v. 14, n. 9, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14092458>.

MARTINS, V. F. D. *et al.* Modeling of a cyclic sorption-desorption unit for continuous high temperature CO<sub>2</sub> capture from flue gas. **Chemical Engineering Journal**, v. 434, nov. 2021, p. 134704, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134704>.

MATITO-MARTOS, I. *et al.* Zeolite screening for the separation of gas mixtures containing SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 16, n. 37, p. 19884, 24 mar. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp00109e>.

AL MESFER, M. K. *et al.* Breakthrough adsorption study of activated carbons for CO<sub>2</sub> separation from flue gas. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 4514–4524, 2018. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.042>.

MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M.. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. **Aiche Journal**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 121-127, jan. 1965. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690110125>.

NASTAJ, J. *et al.* Analysis of gas dehydration in TSA system with multi-layered bed of solid adsorbents. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S.L.], v. 96, p. 44-53, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.08.001>.

NORAHIM, Nadia *et al.* Recent Membrane Developments for CO<sub>2</sub> Separation and Capture. **Chemical Engineering & Technology**, [S.L.], v. 41, n. 2, p. 211-223, 18 jan. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201700406>.

NUHNEN, Alexander *et al.* A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, MOFs. **Dalton Transactions**, [S.L.], v. 49, n. 30, p. 10295-10307, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0dt01784a>.

OLADIPO, Akeem Adeyemi *et al.* Single and binary adsorption of azo and anthraquinone dyes by chitosan-based hydrogel: selectivity factor and box-behnken process design. **Chemical Engineering Research And Design**, [S.L.], v. 104, p. 264-279, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.08.018>.

OLIVEIRA, Jorge Luiz Bezerra de *et al.* Effect of ultramicropores on the mechanisms of H<sub>2</sub>S retention from biogas. **Chemical Engineering Research And Design**, [S.L.], v. 154, p. 241-249, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2019.12.019>.

ORTIZ, Francisco Javier Gutiérrez *et al.* Modeling of fixed-bed columns for gas physical adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 378, p. 121985, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.121985>.

PATEL, Himanshu *et al.* Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 9-45, 16 mar. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>.

PENG, Xuan *et al.* Adsorption and Separation of N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Gases in Disordered Carbons Obtained Using Hybrid Reverse Monte Carlo Simulations. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 121, n. 25, p. 13457-13473, 16 jun. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01925>.

POLING, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. **The properties of gases and liquids**, 5<sup>th</sup> ed., New York: McGraw-Hill, 2001.

QADER, A. *et al.* Novel post-combustion capture technologies on a lignite fired power plant - Results of the CO<sub>2</sub>CRC/H<sub>3</sub> capture project. **Energy Procedia**, [S.L.], v. 4, p. 1668–1675, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.039>.

QUADER, M.A. *et al.* Bioenergy With Carbon Capture and Storage (BECCS). **Clean Energy For Sustainable Development**, [S.L.], p. 91-140, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-805423-9.00004-1>.

RACKLEY, Stephen A. *et al.* Overview of carbon capture and storage. **Carbon Capture And Storage**, [S.L.], p. 23-36, 2017a. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-812041-5.00002-7>.

RACKLEY, Stephen A. *et al.* Carbon capture from power generation. **Carbon Capture And Storage**, [S.L.], p. 75-101, 2017b. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-812041-5.00004-0>.

RAHIMI, Mahshid *et al.* Adsorption and separation of binary and ternary mixtures of SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by ordered carbon nanotube arrays: grand-canonical monte carlo simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 18, n. 5, p. 4112-4120, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5cp06377a>.

RAO, Anand B. *et al.* A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 36, n. 20, p. 4467-4475, out. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es0158861>.

RAY, Suprakas Sinha *et al.* Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. **Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents For Water Purification**, [S.L.], p. 101-118, 2020a. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-821959-1.00005-2>.

RAY, Subhabrata *et al.* Adsorption. **Process Equipment And Plant Design**, [S.L.], p. 351-384, 2020b. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-814885-3.00012-9>.

RIOS, Rafael Barbosa. **Avaliação da separação CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> para fins de captura através de medidas de leito fixo e de simulações**. 2015. 185 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

RIOS, R. B. *et al.* Studies on the adsorption behavior of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures using activated carbon. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 939-951, dez. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-66322013000400024>.

RIOS, R. B. *et al.* Evaluation of carbon dioxide–nitrogen separation through fixed bed measurements and simulations. **Adsorption**, [S.L.], v. 20, n. 8, p. 945-957, 21 set. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-014-9639-3>.

ROUQUEROL, Françoise *et al.* Introduction. **Adsorption By Powders And Porous Solids – Principles, methodology and applications**, 2<sup>nd</sup> edition. London: Academic Press, 2014.

RUTHVEN, Douglas M. *et al.* Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids. **Adsorption And Diffusion**, [S.L.], p. 1-43, jul. 2008. Springer Berlin Heidelberg. [http://dx.doi.org/10.1007/3829\\_007](http://dx.doi.org/10.1007/3829_007).

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, Douglas M.. Adsorption. In: OTHMEN, Kirk. **Encyclopedia of Separation Technology**. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 582-687.

SANTIAGO, Rafaelle Gomes. **Sílica mesoporosa funcionalizada com aptes para captura de CO<sub>2</sub> em cenários de pós-combustão: um estudo em leito fixo**. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SANZ-PÉREZ, Eloy S. *et al.* CO<sub>2</sub> adsorption performance of amino-functionalized SBA-15 under post-combustion conditions. **International Journal Of Greenhouse Gas Control**, [S.L.], v. 17, p. 366-375, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.05.011>.

SHAFEEYAN, Mohammad Saleh *et al.* A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Research And Design**, [S.L.], v. 92, n. 5, p. 961-988, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.018>.

SHAH, D.B. A graduate course in...: fundamentals of adsorption. **Chemical Engineering Education**. Cleveland, p. 250-253. abr. 1994.

SIRCAR, S. *et al.* Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work? **Adsorption**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 137-147, 2000. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1008965317983>.

SIRCAR, S. *et al.* Isothermic Heat of Adsorption: Theory and experiment. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 103, n. 31, p. 6539-6546, 20 jul. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp9903817>.

SONG, Chunfeng *et al.* Cryogenic-based CO<sub>2</sub> capture technologies: state-of-the-art developments and current challenges. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 101, p. 265-278, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.018>.

SPEIGHT, James G. *et al.* Unconventional gas. **Natural Gas**, [S.L.], p. 59-98, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-809570-6.00003-5>.

SYED, Farah *et al.* Estimation of economic benefits associated with the reduction in the CO<sub>2</sub> emission due to COVID-19. **Environmental Challenges**, [S.L.], v. 3, p. 100069, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envc.2021.100069>.

TAN, Kui *et al.* Competitive Coadsorption of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni): the role of hydrogen bonding. **Chemistry Of Materials**, [S.L.], v. 27, n. 6, p. 2203-2217, 13 mar. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00315>.

THOMAS, W. John *et al.* Adsorbents. **Adsorption Technology & Design**, [S.L.], p. 8-30, 1998. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-075061959-2/50003-3>.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, [S.L.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 1 out. 2015. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TIAN, J. *et al.* CO<sub>2</sub> capture by vacuum pressure swing adsorption from dry flue gas with a structured composite adsorption medium. **Journal of environmental chemical engineering** [S.L.], v. 9, out. 2021. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106037>.

TIEN, Chi *et al.* Adsorption Equilibrium Relationships, Isotherm Expressions, Their Determinations, and Predictions. **Introduction To Adsorption**, [S.L.], p. 23-85, 2019a. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-816446-4.00003-8>.

TIEN, Chi *et al.* Fixed-Bed Adsorption Models and Fixed-Bed Design Calculations. **Introduction To Adsorption**, [S.L.], p. 155-199, 2019b. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-816446-4.00006-3>.

UNUABONAH, Emmanuel I. *et al.* Modeling in Adsorption: fundamentals and applications. **Composite Nanoadsorbents**, [S.L.], p. 85-118, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-814132-8.00005-8>.

WALTON, Krista S. *et al.* Predicting multicomponent adsorption: 50 years of the ideal adsorbed solution theory. **Aiche Journal**, [S.L.], v. 61, n. 9, p. 2757-2762, 7 ago. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.14878>.

WANG, H. *et al.* Experimental and numerical study of SO<sub>2</sub> removal from a CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> gas mixture in a Cu-BTC metal organic framework. **Journal Of Molecular Graphics And Modelling**, [S.L.], v. 96, p. 107533, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmglm.2020.107533>.

WANG, Meihong *et al.* Process intensification for post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: a critical review. **Applied Energy**, [S.L.], v. 158, p. 275-291, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.083>.

WANG, Wenjuan *et al.* Capture of Trace Sulfur Gases from Binary Mixtures by Single-Walled Carbon Nanotube Arrays: a molecular simulation study. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 45, n. 11, p. 4832-4838, 12 maio 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es1043672>.

WANG, Yuan *et al.* A Review of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. **Energy Procedia**, [S.L.], v. 114, p. 650-665, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>.

WILKINS, Nicholas Stiles *et al.* Dynamic column breakthrough experiments for measurement of adsorption equilibrium and kinetics. **Adsorption**, [S.L.], v. 27, n. 3, p. 397-422, 30 set. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-020-00269-6>.

WJIHI, Sarra *et al.* Advanced interpretation of CO<sub>2</sub> adsorption thermodynamics onto porous solids by statistical physics formalism. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 406, p. 126669, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.126669>.

WORCH, Eckhard. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: De Gruyter, 2012. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>.

WU, Chin-Wen *et al.* Comments on binary and ternary gas adsorption selectivity. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 170, p. 453-461, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.053>.

YI, Honghong *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics for SO<sub>2</sub>, NO, CO<sub>2</sub> on zeolites FAU and LTA. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 203-204, p. 111-117, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.091>.

YI, Honghong *et al.* Adsorption of SO<sub>2</sub>, NO, and CO<sub>2</sub> on Activated Carbons: equilibrium and thermodynamics. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [S.L.], v. 59, n. 5, p. 1556-1563, 9 abr. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jc4011135>.

YOU, Y. Y *et al.* Modeling of CO<sub>2</sub> adsorption and recovery from wet flue gas by using activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 369, p. 672-685, ago. 2019. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.118>.

ZHANG, Difan *et al.* Molecular Simulation of Capture of Sulfur-Containing Gases by Porous Aromatic Frameworks. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 122, n. 32, p. 18456-18467, 27 jul. 2018. American Chemical Society (ACS).



<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03767>.

ZHANG, Xiangping *et al.* Post-combustion carbon capture technologies: energetic analysis and life cycle assessment. **International Journal Of Greenhouse Gas Control**, [S.L.], v. 27, p. 289-298, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.06.016>.

ZHANG, Yan *et al.* Efficient SO<sub>2</sub> Removal Using a Microporous Metal–Organic Framework with Molecular Sieving Effect. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 59, n. 2, p. 874-882, 17 dez. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06040>.

ZHANG, Zhien *et al.* Status and perspective of CO<sub>2</sub> absorption process. **Energy**, [S.L.], v. 205, p. 118057, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2020.118057>.

ZHOU, Xuan *et al.* Thermodynamics for the adsorption of SO<sub>2</sub>, NO and CO<sub>2</sub> from flue gas on activated carbon fiber. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 200-202, p. 399-404, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.013>.